# 聚对氨基苯磺酸/石墨烯修饰玻碳电极伏安法测定痕量汞

许春萱*　熊小琴　吴莹莹　马文杰
（信阳师范学院化学化工学院　信阳 464000）

**摘　要**　制备了对氨基苯磺酸/石墨烯复合膜修饰电极，研究了汞在修饰电极上的电化学行为。在 0.1 mol/L、pH =4.0 的磷酸盐缓冲液中，以此修饰电极为工作电极，在 -1.2 V 搅拌富集 5 min，用差分脉冲伏安法测定 0.31 V 处的溶出峰电流。结果表明，该电极显著提高了汞离子的电化学响应信号。在优化条件下，峰电流与 $Hg^{2+}$ 的浓度在 $1.0\times10^{-6}$ ~ $5.0\times10^{-4}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系，相关系数为 0.995。方法的检出限为 $5.0\times10^{-7}$ mol/L。将该法用于水样中痕量汞的测定，回收率为 92.2% ~105.2%。

**关键词**　聚对氨基苯磺酸，石墨烯，差分脉冲伏安法，汞，化学传感器
中图分类号：O657.1　　文献标识码：A　　文章编号：1000-0518(2011)08-0969-05
DOI：10.3724/SP.J.1095.2011.00003

汞是污水中常含有的一种微量有害物质，其测定方法主要有原子吸收光谱法[1]、光度法[2]、溶出伏安法[3]和液相色谱法等[4]。电化学法具有灵敏度高、选择性好、操作简便和分析成本低等优点，适合于痕量金属离子的检测。石墨烯(Gr)是 2004 年才被发现的一种新型的二维平面纳米材料，它是由一层密集的、包裹在蜂巢晶体点阵上的碳原子组成，是世界上最薄的二维材料，其厚度仅为0.35 nm。这种特殊结构使石墨烯表现出许多独特的性质：优良的导电性能和机械性能、大比表面积(理论值 2 630 $m^2/g$)[5]、成本低廉以及可加工性好等优点，目前在化学、电子、信息、能源、材料和生物医药等研究领域受到广泛关注[6-8]。已被成功用于构建各种电化学传感器和生物传感器。聚对氨基苯磺酸(*p*-ABSA)修饰电极具有成膜好、稳定性高和导电性好等优点。用该电极测定生物分子的研究已见报道[9]。本研究将聚对氨基苯磺酸修饰电极用于水样中的汞离子的测定。方法具有简单、灵敏度高和成本低等优点。利用该方法，实现了污水中汞离子的准确、快速测定。

## 1　实验部分

### 1.1　仪器和试剂

CHI 660D 型电化学工作站(上海辰华仪器公司)。实验时采用三电极体系：石墨烯-聚对氨基苯磺酸修饰玻碳电极为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极。KQ50E 型超声波清洗器；Mettler Toledo DELTA 320 型 pH 计(瑞士梅特勒-托利多公司)。

高纯石墨粉(上海试剂厂)；肼、氨水、对氨基苯磺酸(分析纯，上海试剂厂)。$1.0\times10^{-2}$ mol/L 的 $Hg^{2+}$ 的储备液：称取氯化汞(光谱纯)0.271 5 g 溶于 100 mL 二次蒸馏水中，使用时再用二次蒸馏水逐级稀释到所需浓度。其它试剂均为分析纯，所用水均为二次蒸馏水。

### 1.2　石墨烯的制备

氧化石墨根据文献[9]方法用 Hummers 和 Offeman 法制备。向 100 mL 制备的氧化石墨水溶液中加入 70 μL 肼溶液和 0.7 mL 氨水，在 95 ℃下搅拌 60 min，过滤和真空干燥后制得石墨烯纳米片。

### 1.3　修饰电极的制备

将 1 mg 石墨烯加入 1 mL DMF 中，超声分散 20 min 直至得到 1 g/L 浅黑色的石墨烯悬浮液。玻碳电极(有效直径 $d$ =3 mm)依次用 0.3 和 0.05 μm 氧化铝粉及麂皮抛光至呈镜面，在无水乙醇和二次蒸

2011-01-05 收稿，2011-03-15 修回
河南省科技攻关(0524440059)、河南省高校科技创新人才基金(2010HASTIT025)项目资助
通讯联系人：许春萱，副教授；Tel：0376-6390611；Fax：0376-6390597；E-mail：xuchunxuan0702@126.com；研究方向：生物传感器

馏水中超声清洗 3 min,室温下放干备用。用微量进样器取 4 μL 石墨烯悬浮液滴加在玻碳电极表面,红外灯下烘干即制得石墨烯修饰玻碳电极(Gr/GCE)。将石墨烯修饰电极浸入 $2.0\times10^{-3}$ mol/L对氨基苯磺酸的 pH = 7.0 PBS 溶液中,静止条件下采用三电极体系,在 -1.5 ~ 2.5 V 范围内,以 100 mV/s 循环扫描 10 圈后取出,用二次水淋洗,得到 Gr-*p*-ABSA/GCE。按同样方法对玻碳电极进行处理,得到聚对氨基苯磺酸修饰电极 *p*-ABSA/GCE。

### 1.4 实验方法

测定前,Gr-*p*-ABSA/GCE 先在 10 mL pH = 4.0 的 0.1 mol/L PBS 缓冲液中通过循环伏安扫描直至循环伏安曲线稳定,然后用微量进样器加入 $Hg^{2+}$ 标准溶液,于 -1.2 V 搅拌富集 5 min,记录差分脉冲伏安曲线,测量 0.24 V 处 $Hg^{2+}$ 的峰电流,根据峰电流进行定量分析。每次测定后,电极在空白底液中循环扫描以除去吸附在表面的沉积物,恢复其催化活性。采用标准加入法测定实际水样中汞含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 *p*-ABSA 在 Gr/GCE 上的电聚合

图 1 为对氨基苯磺酸在 Gr/GCE 上电聚合过程的循环伏安图。与文献[10]报道相似,在扫描第 1 圈时,出现 1 个位于 1.1 V 的氧化峰(峰Ⅰ),该峰是由氨基苯磺酸失去 1 个电子生成氨基苯磺酸自由基产生的,随后自由基立即生成 4,4′-二磺酸基氢化偶氮苯二聚体。从第 2 圈开始,在 -0.5 V 处出现还原峰(峰Ⅱ),此为 4,4′-二磺酸基偶氮苯得到电子还原生成氢化的二聚体,在 0.3 V 处出现另 1 个氧化峰(峰Ⅲ),为二聚体失去 2 个电子生成 4,4′-二磺酸基偶氮苯。随着扫描圈数的增加,峰电流随之增加,说明聚氨基苯磺酸膜的厚度增加。同时,肉眼可观察到电极表面有一层褐色的聚氨基苯磺酸薄膜生成。以上现象表明,对氨基苯磺酸已通过电聚合方法沉积到石墨烯修饰电极表面。

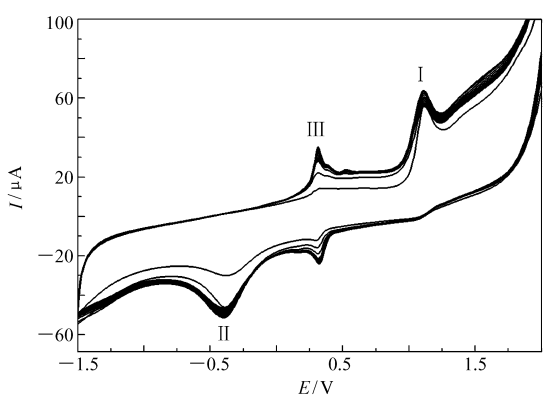



图 1 Gr/GCE 上对氨基苯磺酸聚合过程循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of *p*-aminobenzene salfonie acid electropolymerization on Gr/GCE

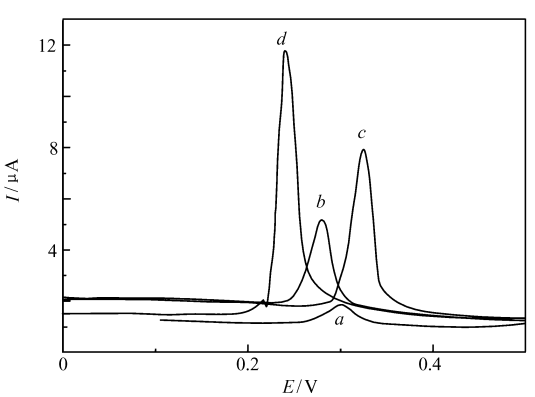



图 2 $Hg^{2+}$ 在不同修饰电极上的差分脉冲伏安曲线

Fig. 2 Differential pulse voltammograms of bare GCE(*a*), Gr/GCE (*b*), *p*-ABSA/GCE (*c*) and Gr-*p*-ABSA/GCE(*d*) in $1.0\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$

### 2.2 $Hg^{2+}$ 在不同电极上的电化学行为

$Hg^{2+}$ 的浓度为 $1.0\times10^{-5}$ mol/L 时,用差分脉冲伏安法研究了 $Hg^{2+}$ 在不同电极上的电化学行为,其伏安曲线如图 2 所示。$Hg^{2+}$ 在裸电极上于 0.3 V 附近出现 1 个较小的溶出峰(图 2 曲线 *a*)。在石墨修饰玻碳电极上,$Hg^{2+}$ 的溶出峰电流比裸电极显著增加(图 2 曲线 *b*)。这可能是由于汞离子很容易吸附到石墨烯薄片的两侧上。同时石墨烯边缘或多或少还保留有一些如羧基或羟基等基团,能够吸附溶液中的带正电荷的汞离子。同时其大的比表面积也能够增大其吸附能力。当聚对氨基苯磺酸被单独聚合在玻碳电极表面时,相对于上述 2 个电极,$Hg^{2+}$ 的伏安响应得到了进一步的提高(图 2 曲线 *c*)。这可能是由于聚对氨基苯磺酸上有大量的磺酸根,对汞离子具有较大的吸附能力,因此显著提高了汞离子的电化学响应。然而,在聚对氨基苯磺酸/石墨烯修饰玻碳电极上,与上面 3 个电极相比,$Hg^{2+}$ 的伏安响应得到了显著的增强。于 0.24 V 处出现了一个灵敏度高、峰形较好的溶出峰(图 2 曲线 *d*)。这是因为石墨

烯和对氨基苯磺酸的协同作用,增大了电极的表面积,提高了对汞离子的吸附能力,为 $Hg^{2+}$ 在电极表面的电化学过程提供了更多的反应位点,从而使电子交换变得容易。因此使其溶出峰电流显著提高,这就大大提高了测定的灵敏度。

### 2.3　支持电解质和溶液 pH 值的影响

电分析中,介质不仅会直接影响电极的电化学性能,而且还对分析物的电化学响应也有很大的影响。本实验中,为了选择最佳的测定介质,分别考察了 $1.0\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$ 在不同的分析底液中的溶出伏安行为。这些介质包括 pH 值为 3.0 ~ 8.0 的磷酸盐缓冲液、pH 值为 3.5 ~ 7.0 的 NaAc-HAc 缓冲液、BR 缓冲溶液、柠檬酸盐、HCl、$H_2SO_4$、NaOH、KCl 等溶液(浓度均为 0.1 mol/L)。结果表明,在磷酸盐缓冲溶液中溶出峰电流最大。在 3.0 ~ 8.0 范围内考察了不同 pH 值的磷酸盐的缓冲溶液的影响。实验发现,汞离子的溶出峰电流随着 pH 值的增大而增大,在 pH = 4.0 时,溶出峰电流最大,溶出峰形最好,背景电流相对较低。pH > 4.0 时溶出峰电流减小。因此,本实验选择 0.1 mol/L PBS 缓冲液(pH = 4.0)作为最佳分析介质。

### 2.4　富集电位和时间的影响

$Hg^{2+}$ 的浓度为 $1.0\times10^{-5}$mol/L 时,考察了不同的富集电位对 $Hg^{2+}$ 溶出峰电流的影响。当富集电位从 0 变化到 −1.2 V 时,$Hg^{2+}$ 的峰电流随之显著增大(图 3)。当富集电位继续负移时,发现 $Hg^{2+}$ 的电流缓慢减小,峰形逐渐变差,背景电流也逐渐增加。另外,在越负的电位富集,溶液中的其它一些离子也有可能被还原到电极表面,从而对 $Hg^{2+}$ 的测定产生干扰。因此,本实验选择富集电位为 −1.2 V。在选定的富集电位下,考察了富集时间与溶出峰电流之间的关系,结果发现,当富集时间从 0 增加至 5 min 时,$Hg^{2+}$ 的溶出峰电流明显增加。继续延长富集时间,峰电流增加缓慢(图 4)。这是因为随着富集时间的延长,电极表面吸附的 $Hg^{2+}$ 也越来越多,因此溶出峰电流也相应增加。超过 5 min 后,电极表面吸附达到饱和。增加富集时间已经不能使更多的 $Hg^{2+}$ 被还原,因此峰电流趋于稳定。本实验中,综合考虑分析灵敏度和分析时间后,富集时间选为 5 min。

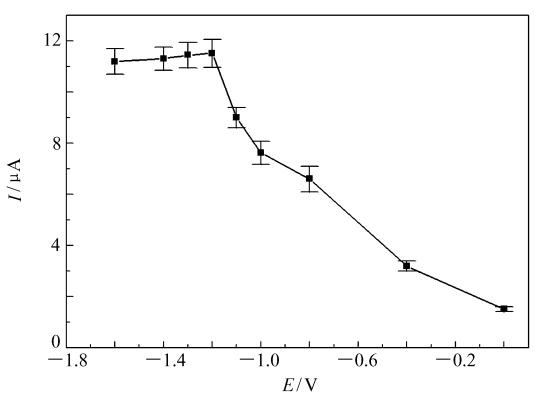



图 3　富集电位对峰电流的影响

Fig. 3　Effect of the accumulation potential on peak currents of $1.0\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$ at Gr-*p*-ABSA/GCE

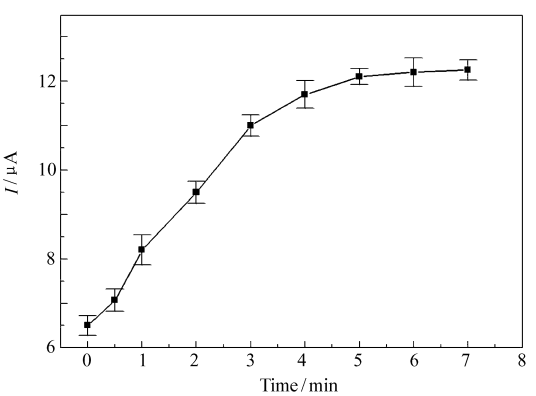



图 4　富集时间对峰电流的影响

Fig. 4　Effect of the accumulation time on peak currents of $1.0\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$ at Gr-*p*-ABSA/GCE

### 2.5　石墨烯悬浮液用量及对氨基苯磺酸电聚合圈数的影响

滴加在玻碳电极表面的石墨烯悬浮液用量对溶出峰电流有较大的影响。实验结果表明,固定对氨基苯磺酸聚合扫描圈数为 10 圈,当石墨烯悬浮液的量从 0 逐渐增加至 4 μL 时,$Hg^{2+}$ 的峰电流显著增加,在悬浮液用量从 4 μL 增加至 8 μL 的过程中,峰电流变化不明显,几乎维持在一固定值。进一步提高石墨烯的用量会导致峰电流下降(图 5)。因此选用 4 μL 的石墨烯悬浮液制备修饰电极。考察不同对氨基苯磺酸电聚合圈数对峰电流的影响。结果发现,当其聚合扫描圈数从 0 逐渐增加至 10 圈时,峰电流逐渐增大。继续增加扫描圈数,峰电流减小(图 6)。这可能是提高圈数使对氨基苯磺酸聚合膜过厚和过于致密,使电子传递能力下降。因此选择 10 圈为最佳电聚合扫描圈数。

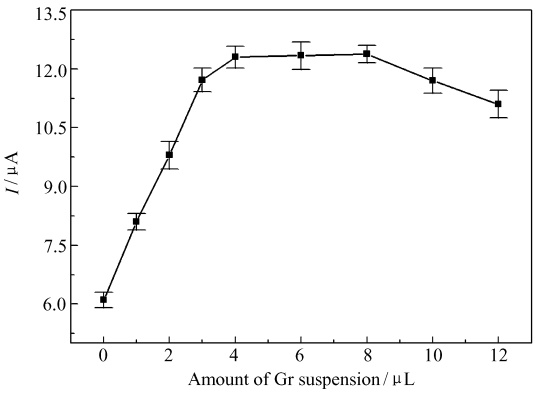



图5 石墨烯悬浮液用量对峰电流的影响

Fig. 5 Effect of the amounts of Gr suspension on peak currents of $1.0\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$ at Gr-*p*-ABSA/GCE

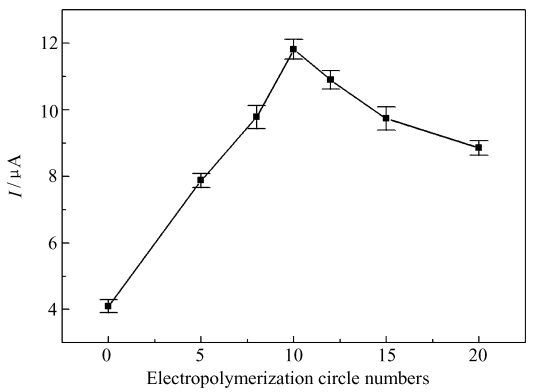



图6 对氨基苯磺酸电聚合圈数对峰电流的影响

Fig. 6 Effect of electropolymerization circle numbers of *p*-aminobenzene sulfonic acid on peak currents of $1.0\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$ at Gr-*p*-ABSA/GCE

### 2.6 共存离子的影响

在选定的最佳实验条件下,分别考察了其它常见阳离子对 $1\times10^{-5}$ mol/L $Hg^{2+}$ 的溶出峰电流的影响。实验结果表明,100 倍的 $Na^+$、$Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$、$K^+$、$Al^{3+}$、$Mn^{2+}$ 和 $Ni^{2+}$,5 倍的 $Zn^{2+}$、$Fe^{2+}$ 和 $Fe^{3+}$,2 倍的 $Ag^+$ 和 $Pb^{2+}$ 几乎不干扰 $Hg^{2+}$ 的测定(峰电流改变 <5%)。这说明传感器对汞离子具有较好的选择性。

### 2.7 电极的重现性和稳定性

在上述优化条件下,对 $1\times10^{-5}$ mol/L 的 $Hg^{2+}$ 溶液连续测定 8 次,相对标准偏差 RSD 为 3.0%。对 $1\times10^{-5}$ mol/L 的 $Hg^{2+}$ 溶液连续扫描 50 圈,峰电流的 RSD 为 4.5%。在同一根玻碳电极上用相同的方法修饰 5 次,测定同一 $1.0\times10^{-5}$ mol/L 的 $Hg^{2+}$ 溶液,RSD 为 6.8%。这些说明所制备的电极以及制备方法具有较好的重现性。考察了该修饰电极的使用寿命。修饰电极每天测定 1 次,然后在空白底液中经循环伏安扫描活化后存放在空气中,14 d 后对 $1.0\times10^{-5}$ mol/L 的 $Hg^{2+}$ 溶液的测定信号仅下降 6.7%,表明该修饰电极具有良好的稳定性。

### 2.8 电极性能和样品分析

移取不同量的 $Hg^{2+}$ 标准溶液,在选定的实验条件下,测定其差分脉冲伏安曲线。峰电流 $i_p$(μA)与 $c(Hg^{2+})$ 在 $1\times10^{-6}\sim5\times10^{-4}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,线性回归方程为 $i_p=1.09c+3.42$,相应的相关系数为 0.995。检出限为 $5.0\times10^{-7}$ mol/L($S/N=3$)。

将建立的分析方法用于生活污水中 $Hg^{2+}$ 的测定。测定结果如表 1 所示。每个样品平行测定 3 次,其相对标准偏差为 3.2% ~6.1%。考察了加标回收的情况,测定的回收率在 92.2% ~105.2% 之间。说明新方法具有好的准确性。为了进一步考察测定结果的准确性,用等离子体原子发射光谱法测定了相同水样中 $Hg^{2+}$ 的含量,二者测定结果基本吻合,以上数据说明,所建立的新方法具有较高的准确性和可操作性,能用于实际样品的测试。

**表 1 污水中汞离子的分析结果**

**Table 1 Analytical results of $Hg^{2+}$ in waste water**

| Sample No. | Developed method/(μg·L$^{-1}$) | ICP-AES/(μg·L$^{-1}$) | RSD/% | Recovery/% |
|---|---|---|---|---|
| 1# | 0.015 8 | 0.014 2 | 3.2 | 92.2 |
| 2# | 0.017 2 | 0.018 0 | 4.8 | 96.8 |
| 3# | 0.016 3 | 0.016 0 | 4.1 | 105.2 |
| 4# | 0.015 2 | 0.017 6 | 6.1 | 104.6 |

## 3 结 论

基于对氨基苯磺酸/石墨烯复合膜修饰玻碳电极,建立了差分脉冲伏安法测定痕量汞的新方法。实验结果表明,对氨基苯磺酸/石墨烯复合膜具有良好的导电性能,能有效地提高方法的灵敏度,降低检出

限。该修饰电极具有好的选择性、稳定性和重现性,可用于实际样品测定。

## 参 考 文 献


[1] YU Ruilian, CHEN Liping, HU Gongren, *et al*. Determination of Mercury in Soil/sediment by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry after Ultrasonic-assisted Nitric Acid Extraction[J]. *Metall Anal*, 2010, **30**(12): 56-59(in Chinese).
于瑞莲,陈丽萍,胡恭任,等. 超声辅助硝酸提取-冷原子吸收光谱法测定土壤/沉积物中汞[J]. 冶金分析,2010,**30**(12):56-59.

[2] YANG Zhenhua. Catalytic Kinetic Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Mercury in Waste Water[J]. *Phys Test Chem Anal Part B*(Chem Anal), 1997, **33**(3): 20-21(in Chinese).
杨振华. 催化动力学吸光光度法测定污水中痕量汞[J]. 理化检验-化学分册,1997,**33**(3):20-21.

[3] ZHANG Shousong, WANG Lin. Determination of Trace Mercury in Water by Semidifferential Anodic Stripping Voltammetry [J]. *Chinese J Anal Chem*, 1993, **21**(1): 76-78(in Chinese).
张寿松,王林. 水中痕量汞的半微分阳极溶出分析[J]. 分析化学,1993,**21**(1):76-78.

[4] YI Jiangwei, WANG Guangjian, XIAO Zhifang. Simultaneous Determination of $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$ and $Zn^{2+}$ by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography[J]. *Chinese J Chromatogry*, 2000, **18**(5): 436-437(in Chinese).
尹江伟,王光建,肖志芳. 反相高效液相色谱法同时测定镉、铅、铜和锌[J]. 色谱,2000,**18**(5):436-437.

[5] Stoller M D, Park S J, Zhu Y W, *et al*. Graphene-based Ultracapacitors[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**: 3498-3502.

[6] Wang Y, Li Y M, Tang L H, *et al*. Application of Graphene Modified Electrode for Selective Detection of Dopamine[J]. *Electrochem Commun*, 2009, **11**: 889-892.

[7] Shan C S, Yang H F, Song J F, *et al*. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase and Biosensing for Glucose Based on Graphene[J]. *Anal Chem*, 2009, **81**: 2378-2382.

[8] XU Chunxuan, WU Zhiwei, CHAO Fengzhi, *et al*. Determination of Trace Lead and Cadmium in Water Sample with Carbonylated Graphene Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *Metall Anal*, 2010, **30**(8): 30-34(in Chinese).
许春萱,吴志伟,曹凤枝,等. 羧基化石墨烯修饰玻碳电极测定水样中的痕量铅和镉[J]. 冶金分析,2010,**30**(8):30-34.

[9] Hummers W, Offeman R. Graphite Oxide(GO) was Prepared Using the Well-known Hummers Method Described by Hummers[J]. *J Am Chem Soc*, 1958, **80**: 1339.

[10] Huang K J, Luo D F, Xie W Z, *et al*. Sensitive Voltammetric Determination of Tyrosine Usingmulti-walled Carbon Nanotubes/4-Aminobenzeresulfonic Acid Film-coated Glassy Carbon Electrode[J]. *Colloids Surf B*, 2008, **61**(2): 176-181.


# Determination of Trace Amount of Mercury Using Poly(*p*-Aminobenzene Sulfonic Acid)/ Graphene Modified Glassy Carbon Electrode


XU Chunxuan*, XIONG Xiaoqin, WU Yingying, MA Wenjie

(*College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Xinyang Normal University*, *Xinyang* 464000)



**Abstract**　A poly(*p*-aminobenzene sulfonic acid)/graphene composite modified glassy carbon electrode (GCE) was fabricated and the electrochemical behaviors of mercury on the modified electrode were investigated. The results show that the electrochemical response of $Hg^{2+}$ at the modified electrode is significantly improved compared with the bare GCE. After 5 min accumulation at −1.2 V in a 0.1 mol/L pH = 4.0 PBS, the peak currents vary linearly with the concentration of $Hg^{2+}$ over the range from $1.0\times10^{-6}$ to $5.0\times10^{-4}$ mol/L with the detection limit of $5.0\times10^{-7}$ mol/L. The correlation coefficiency is 0.995. Using this modified electrode, trace amounts of $Hg^{2+}$ in water samples are determined with recoveries of 92.2% ~105.2%.



**Keywords**　poly(*p*-aminobenzene sulfonic acid), graphene, differential pulse voltammetry, mercury, chemical sensor