

• 研究论文 •

## 磁性普鲁士蓝纳米颗粒的合成及其化学修饰电极的制作

李建平\* 袁永海

(桂林工学院材料与化学工程系 桂林 541004)

**摘要** 利用  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{FeCl}_3$  合成了超细磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒, 并进一步利用该纳米颗粒与铁氰酸钾在酸性溶液( $\text{pH}\sim 2$ )中的化学反应成功制备了一种新型的磁性普鲁士蓝纳米颗粒; 研究了该磁性颗粒的磁学性能, 通过磁力将其修饰于固体石蜡碳糊电极表面制成了化学修饰电极, 考察了该电极对过氧化氢的电催化还原及对水合肼的电催化氧化特性. 该化学修饰电极可对过氧化氢和水合肼进行测定, 线性范围分别为过氧化氢  $2\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-3}$  mol/L, 水合肼  $7.2\times 10^{-7}\sim 3.6\times 10^{-4}$  mol/L. 利用磁性普鲁士蓝纳米颗粒制得的修饰电极具有催化性能高、稳定性好、表面易更新等优点.

**关键词** 磁性纳米颗粒; 化学修饰电极; 普鲁士蓝; 过氧化氢; 水合肼

## Synthesis of Magnetic Prussian Blue Nanoparticles and the Fabrication of Chemically Modified Electrode

LI, Jian-Ping\* YUAN, Yong-Hai

(Department of Materials and Chemistry Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004)

**Abstract** A novel method for chemically synthesizing Prussian blue (PB) magnetic nanoparticles was developed. Firstly magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  granule was obtained by the reaction between  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{FeCl}_3$  under  $80^\circ\text{C}$ , then such  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  granule was reacted with  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in acidic solution ( $\text{pH}\sim 2$ ) to form magnetic PB nanoparticles. The magnetic properties of magnetic PB nanoparticles were studied. Chemically modified electrode based on magnetic PB nanoparticles attached on the surface of solid paraffin carbon paste electrode was prepared. Hydrogen peroxide and hydrazine hydrate were detected by this electrode. There was a linear relationship between the reductive peak height and the concentration of hydrogen peroxide in the concentration range of  $2\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-3}$  mol/L, while the linear relation between the oxidation currents and the concentration of hydrazine hydrate was in the range of  $7.2\times 10^{-7}\sim 3.6\times 10^{-4}$  mol/L. The modified electrode based on magnetic powder was renewable with the virtue of good electrocatalytic property.

**Keywords** magnetic nanoparticle; chemically modified electrode; Prussian blue; hydrogen peroxide; hydrazine hydrate

化学与生物传感器具有选择性好、灵敏度高、测定简便快速等优点, 在各领域得到广泛的应用. 但由于通常的化学与生物传感器制作过程较为复杂, 使用寿命有限, 电极的更新常令人感觉烦琐, 尤其在流动分析体系(如用于 FIA 和色谱检测器)中对电极的更新处理更是非常不便. 近来出现的基于高分子磁性微球的分离检测法<sup>[1]</sup>能够很好

地将生物物质的分离富集与检测集于一体. 但该方法要求被固定的物质能够与微球表面的醛基或羧基反应, 而对于不易进行此类反应的物质, 则难以适用. 我们提出一种新的制备易更新的化学修饰电极的方法. 普鲁士蓝 (Prussian blue, 简称 PB) 具有良好的化学稳定性、电催化特性及生物相容性, 并且制备方便、成本低廉, 在化学

\* E-mail: likianping@263.net

Received February 24, 2005; revised August 9, 2005; accepted October 20, 2005.

广西教育厅科研基金(桂教科研[2003]22)资助项目.

与生物传感器中常作为电子中介体<sup>[2-16]</sup>;特别是纳米普鲁士蓝粒子,由于其独特的电催化性能而受到人们的青睐<sup>[8,14,15]</sup>.但是,基于普鲁士蓝的化学修饰电极制作过程较复杂,其制备方法主要是化学合成(掺杂)法<sup>[5,9,16]</sup>、电化学聚合<sup>[3,4,6,11]</sup>和电极表面自组合法<sup>[8,15]</sup>等,电极经多次测定后,电催化性能会有所降低,导致测定结果重现性差.基于此,我们合成了一种新型的磁性普鲁士蓝纳米颗粒,这种磁性颗粒具有磁性,可通过磁力将其修饰于固体石蜡碳糊电极表面;同时它也表现出了良好的催化活性,制成的修饰电极对过氧化氢的电还原及对胂的电氧化具有灵敏的催化性能.磁性普鲁士蓝纳米颗粒修饰电极具有易更新、稳定性好、催化活性高等特点,有望在化学、生物及光学传感器中得到广泛的应用.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司);三电极系统:磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极为工作电极( $\Phi=2.0$  mm),铂电极为对电极,Ag/AgCl (3 mol/L KCl)为参比电极.

H600 型透射电子显微镜(Hitachi 公司,日本),操作电压 80 kV;Paragon500 型傅立叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer 公司,美国);PPMS-9 物理特性测量系统(Quantum Design 公司,美国);Nano ZS90 型纳米粒度及 zeta 电位分析仪(Malvern 公司,英国).

30%过氧化氢,85%水合肼,使用时稀释至所需浓度,其准确浓度由标定得到;0.05 mol/L  $K_3Fe(CN)_6$  溶液;0.5 mol/L  $FeCl_3$  溶液;0.5 mol/L  $FeSO_4$  溶液;0.02 mol/L  $KH_2PO_4$ -KCl 缓冲溶液(pH=6.0),HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=4.5).

### 1.2 固体石蜡碳糊电极的制作

截取约 5 cm 长的铁棒( $\Phi=2.55$  mm)和约 3 cm 长的玻璃管(内径  $\Phi=3.0$  mm);把铁棒的两端磨平,并把铁棒和玻璃管都洗净;将固体石蜡与石墨粉按 3:1 ( $m:m$ )比例混合,稍加热至石蜡熔化,搅拌均匀,装入玻璃管中;从一端插入铁棒,冷却后,除去管外的多余物,在光滑的纸上抛光表面.为保证磁力足够大,电极端石蜡碳糊薄膜层的厚度约 0.5 mm.

### 1.3 磁性普鲁士蓝颗粒的合成

参照文献[17]方法合成  $Fe_3O_4$  微粒.将  $FeSO_4$  与  $FeCl_3$  按物质的量比 1:1.75 比例混合配成反应混合液,控制水浴温度 80 °C,在磁力搅拌下,将浓氨水缓慢滴入反应液中,至反应液 pH~10,继续加热 1 h,以除去溶液中剩余的氨水.3000 r/min 离心分离,弃去上清液,

将固体粒子用水洗至溶液 pH~7,后在真空炉中烘干.

固定 0.05 mol/L 的  $K_3Fe(CN)_6$  溶液 4 mL,按  $n_{Fe_3O_4}/n_{K_3Fe(CN)_6}$  的不同摩尔配比来合成磁性普鲁士蓝纳米粒子.合成方法:将按一定比例称好的  $Fe_3O_4$  颗粒一次性倒入预先配好的 4 mL  $K_3Fe(CN)_6$ +2 mL  $H_2O_2$  (0.3%)溶液中(pH~2),搅拌 3 h,抽滤,在红外线下烘干.做透射电镜(TEM)分析时,则直接将含磁性纳米粒子的溶液滴在实验托片上,烘干.

### 1.4 磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极制作过程

称取 0.5 g 磁性普鲁士蓝纳米粒子,将其溶于 25 mL 蒸馏水中,超声震荡 5 min,用一磁铁吸住固体石蜡碳糊电极的铁棒上端,把电极的另一端置于搅拌着的含磁性普鲁士蓝纳米粒子的上述溶液中,吸附一定时间(吸附量由吸附时间决定).电极的石蜡碳糊膜一端就吸附上一层磁性普鲁士蓝纳米粒子;把电极置于轻轻搅动的蒸馏水中清洗 3 min,备用.每次使用后,移去磁铁,用蒸馏水冲洗,洗去磁性普鲁士蓝纳米粒子以便更新电极.

### 1.5 实验方法

在 10 mL 比色管中加入过氧化氢(或水合肼)的溶液,再加入磷酸盐缓冲液(pH~6.0) 5.0 mL,稀释至刻度.转入 25 mL 的小烧杯中,以磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极作为工作电极进行伏安法测定,记录循环伏安曲线或线性扫描伏安曲线,测量加与未加过氧化氢(或水合肼)时的还原(或氧化)电流的变化  $\Delta i$ .扫描范围为过氧化氢 0.5~-0.4 V、水合肼 1.0~-0.1 V.

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁性普鲁士蓝纳米微粒的性质表征

#### 2.1.1 透射电镜图分析

图 1 为  $Fe_3O_4$  和磁性普鲁士蓝纳米粒子的透射电镜(TEM)照片.从图 1a 中可见  $Fe_3O_4$  颗粒部分呈胶体状,其中的一些呈粒子状颗粒的粒径大约为 10~20 nm;当在  $Fe_3O_4$  表面合成一层 PB 膜后,这种复合粒子呈现出球形结构(图 1b),其粒径大约为 20~50 nm.

#### 2.1.2 红外吸收光谱分析

图 2 是普鲁士蓝和磁性普鲁士蓝粉末红外光谱图,从图(2a)中可以看到普鲁士蓝粉末在 2084.1  $cm^{-1}$  处  $Fe^{3+}$ -CN-Fe(II)桥式氰基的特征振动峰,与磁性纳米普鲁士蓝粉末(图 2b)的 2084.7  $cm^{-1}$  基本相同,而普鲁士蓝粉末在 1610.5  $cm^{-1}$  出现的 CN-Fe(II)桥式氰基振动峰,在磁性纳米普鲁士蓝粉末中出现在了 1636.3  $cm^{-1}$  处;这说明在  $Fe_3O_4$  颗粒表面合成了普鲁士蓝粒子.两图相

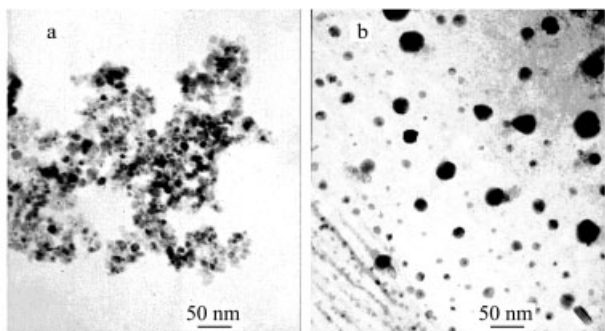


图1  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (a)和磁性普鲁士蓝纳米粒子(b)的TEM照片  
Figure 1 TEM patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles (a) and PB magnetic nanoparticles (b)

比, 图2b中  $2264.8, 1173.8, 850.4$  和  $496.6 \text{ cm}^{-1}$  等处的精细结构峰消失. 峰位置的微小差别及精细结构峰的消失可能是由于离子在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  晶格的镶嵌和排出引起的晶格变形等效应所引起的, 或是电位差别的 Stark 效应造成的.

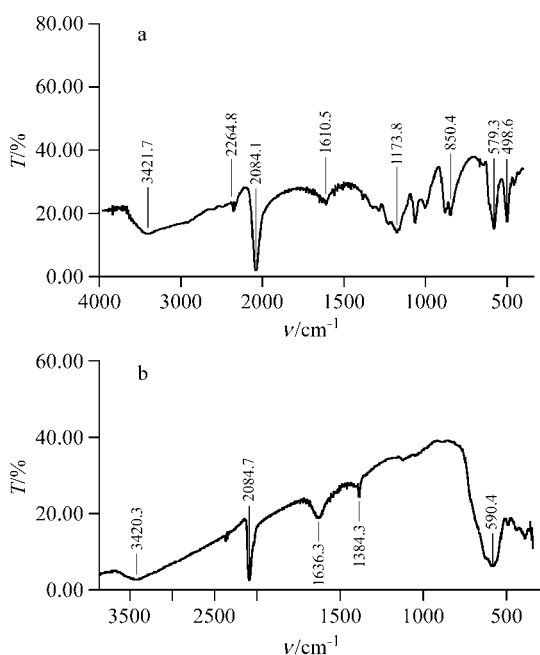


图2 普鲁士蓝(a)和磁性普鲁士蓝(b)粉末红外光谱图  
Figure 2 FT-IR spectra of PB particles (a) and PB magnetic nanoparticles (b)

### 2.1.3 磁性的测定

磁性普鲁士蓝粉末的磁滞回线如图3, 测得比饱和和磁化强度为  $1.92 \text{ emu/g}$ , 矫顽力较低, 说明磁性普鲁士蓝纳米粒子具有良好的磁学性能, 且基本无剩磁和磁滞现象, 表现为超顺磁性, 即在外磁场存在下有磁性, 外磁场撤除时磁性消失, 可用于借助外磁力从溶液中进行纳米磁性颗粒的分离.

### 2.1.4 粒度分布

用粒度分析仪测量磁性普鲁士蓝粒子的粒度分布情况. 由图4的粒度分析图可以看出磁性粒子的分布较均匀, 多数分布在  $30 \sim 60 \text{ nm}$ . 说明本方法制备的磁性普鲁士蓝粒子达到纳米级, 且粒径较均匀.

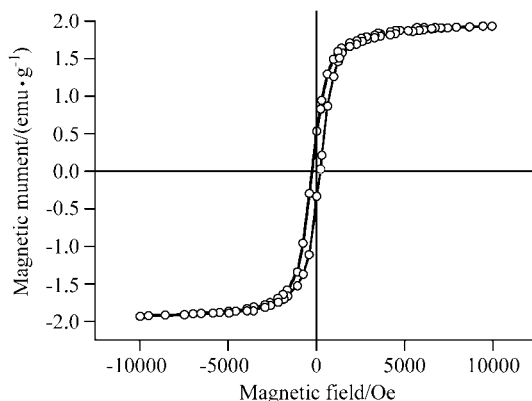


图3 磁性普鲁士蓝纳米粒子的磁滞回线  
Figure 3 Hysteresis loop of PB magnetic nanoparticles sample

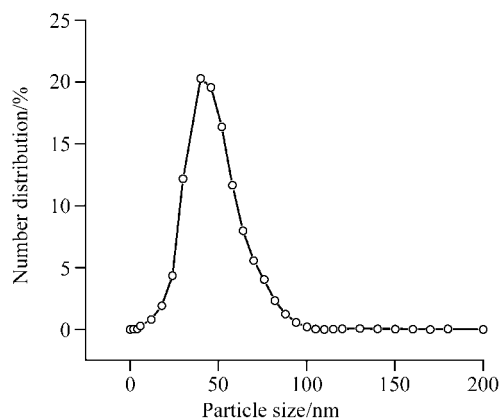


图4 磁性普鲁士蓝纳米粒子的粒度分析图  
Figure 4 Particle size distribution of PB magnetic nanoparticles

## 2.2 磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极对过氧化氢、水合肼的催化特性

磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极对过氧化氢的电催化还原如图5. 在  $\text{pH}=6.0$  的磷酸盐缓冲溶液中, 磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极在 CV 图上于  $0.5 \sim -0.4 \text{ V}$  间产生一对稳定的还原、氧化峰. 与常规 PB 修饰电极的循环伏安行为相比, 氧化还原峰电位基本一致; 这说明在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面得到了一层普鲁士蓝薄膜. 当磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极溶液中加入过氧化氢后, 还原峰明显增大, 说明该电极对过氧化氢的电还原有催化作用. 对于  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  过氧化氢, 计算得到电催化还原 ( $\Delta i_p$ ) 的电流密度为  $0.22 \text{ mA/cm}^2$ , 与相同实验条件下电聚合得到的常规的 PB 修饰电极电流密度  $0.13 \text{ mA/cm}^2$  相比, 电催化性能显著增大.

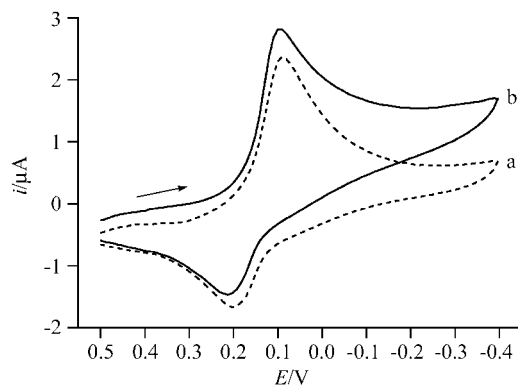


图5 磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极对过氧化氢的电催化还原

Figure 5 Electro-reduction of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by PB magnetic nanoparticles modified electrode

a, phosphate buffer (pH 6.0) - KCl (0.1 mol/L); b, a +  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2 \times 10^{-5}$  mol/L)

磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极对水合肼的电催化氧化如图6。在 pH=6.0 的磷酸盐缓冲液中, 于 1.0~ -0.1 V 之间扫描, 当体系中加入水合肼之后, 在磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极上于 0.80 V 处产生催化氧化电流。对于  $1 \times 10^{-5}$  mol/L 水合肼, 计算得到电催化还原 ( $\Delta i_p$ ) 电流密度为  $0.70 \text{ mA/cm}^2$ , 而本实验条件下电聚合常规 PB 修饰电极的电流密度为  $0.32 \text{ mA/cm}^2$ 。

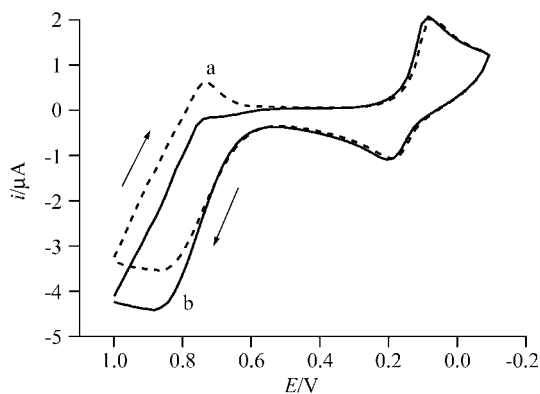


图6 磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极对水合肼的电催化氧化  
Figure 6 Electro-oxidation of hydrazine hydrate by PB magnetic nanoparticles modified electrode

a, phosphate buffer (pH 6.0)-KCl (0.1 mol/L); b, a + hydrazine hydrate ( $5.0 \times 10^{-6}$  mol/L)

## 2.3 磁性 PB 颗粒合成条件的影响

### 2.3.1 反应液 pH 值的影响

研究了反应液 pH 值对合成的磁性普鲁士蓝纳米粒子电化学性能的影响。结果表明, 反应液的 pH 分别为 1, 1.5, 2, 2.5 和 3 时, 峰电流分别达到  $0.68 \times 10^{-5}$ ,  $0.81 \times 10^{-5}$ ,  $0.98 \times 10^{-5}$ ,  $0.64 \times 10^{-5}$  及  $0.32 \times 10^{-5}$  A, 可见 pH=2 时更有利于在磁性纳米颗粒表面合成普鲁士

蓝, 且峰电流稳定。

### 2.3.2 不同 $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$ 摩尔比的影响

试验了  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  对合成的磁性普鲁士蓝纳米粒子电催化还原  $\text{H}_2\text{O}_2$  性能的影响。结果表明,  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  分别为 5, 8, 10, 12 和 15 时,  $\Delta i$  分别为  $1.25 \times 10^{-5}$ ,  $1.19 \times 10^{-5}$ ,  $1.05 \times 10^{-5}$ ,  $0.98 \times 10^{-5}$ ,  $0.89 \times 10^{-5}$  A。随着配比的增大, 对应的 CV 曲线的  $\Delta i$  值随之减小; 这是由于随着  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  配比的增大, 合成的磁性普鲁士蓝纳米粒子表面的 PB 量也随之减小, 使 PB 膜对过氧化氢的电催化活性降低。但  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  比值减小, 磁性颗粒的磁性迅速减弱。

进一步考察  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  对磁性纳米颗粒磁性的影响, 参照文献[18]所给方法, 采用吸上高度表征磁性相对大小, 结果如表 1。

表1  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  比值对 PB 磁性颗粒磁性的影响

Table 1 Effect of  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$  on magnetism of PB magnetic nanoparticles

$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$	30	15	12	10	8	5
吸上高度值/cm	1.8	1.5	1.3	1.2	1.0	0.9

随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  的摩尔比减小, 产物的吸上高度显著减小。这是由于随着该摩尔比的减小,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  较多地转化为弱磁性的普鲁士蓝, 使合成的磁性纳米普鲁士蓝颗粒中磁性成分所占的比例变小, 从而导致产物的磁性变弱。综合考虑磁性颗粒的磁性和电催化性能, 实验中选择  $n_{\text{Fe}_3\text{O}_4}/n_{\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} = 10$ 。

## 2.4 电解缓冲液的影响

研究了 pH=6.0 均含 0.1 mol/L KCl 的 0.02 mol/L 磷酸盐缓冲液、NaAc-HAc 缓冲液作为支持电解质时的影响, 结果表明, 在磷酸盐缓冲溶液中可得到良好的 PB 氧化还原峰, 并且峰电流稳定, 从加入过氧化氢、水合肼的峰电流的增高可说明该修饰电极对  $\text{H}_2\text{O}_2$  及水合肼的响应比较灵敏。以 0.02 mol/L 的磷酸盐缓冲液为缓冲介质, 在 pH=3.0~9.0 范围内考察了磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极对过氧化氢和水合肼催化电流的影响因素, 发现在 pH=4.0~6.0 时过氧化氢有较大的电流信号、较正的峰电位值, 而水合肼在 pH=2.0~6.0 的溶液中均可得到较大的电流。由于过氧化氢在酸性溶液中稳定性差, PB 在碱性条件下容易溶解, 故实验选用 pH=6.0 的磷酸盐缓冲液。

## 2.5 扫描速率的影响

将磁性普鲁士蓝纳米粒子颗粒修饰电极分别在扫描速率 50~400 mV/s 间记录循环伏安曲线, 结果发现还原峰电流与扫描速度(v)的平方根呈线性关系, 线性方程为:  $i_p = 3.9911 v^{1/2} - 15.478$ , 相关系数  $r = 0.9976$ ,

表明电极反应过程主要受溶液中过氧化氢向修饰电极表面扩散所控制。

## 2.6 安培响应

图7是以磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极作为工作电极, 极化电位为 $-0.05\text{ V}$ , 在含 $0.1\text{ mol/L KCl}$ ,  $\text{pH } 6.0$ 的磷酸盐缓冲溶液中记录的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 计时安培曲线。由图可看出磁性普鲁士蓝纳米粒子颗粒修饰电极对过氧化氢的响应很快, 响应时间大约为 $5\text{ s}$ 。

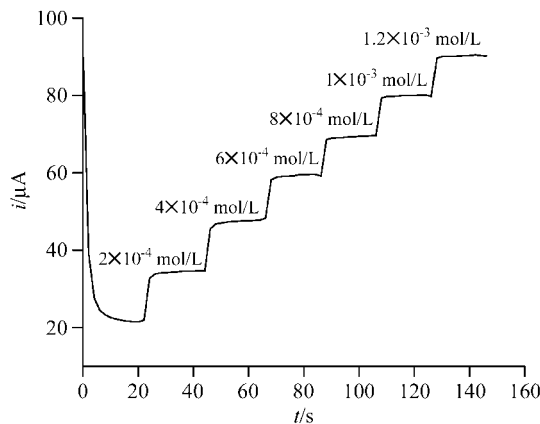


图7 计时安培曲线

Figure 7 Amperometric  $i-t$

## 2.7 校正曲线

在上述实验条件下利用伏安法测量时, 过氧化氢在磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极上的电流强度与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度在 $2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内有良好的线性关系, 线性回归方程为:  $\Delta i/\mu\text{A} = 194.508\ c/(10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) - 0.06259$ , 相关系数 $r = 0.9991$ 。水合肼的线性范围为 $7.2 \times 10^{-7} \sim 3.6 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 线性回归方程:  $\Delta i/\mu\text{A} = 5.5714\ c/(10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) + 0.0254$ , 相关系数 $r = 0.9975$ 。

## 2.8 重现性和稳定性

采用2.4所给方法分别11次制备磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极, 各对 $1 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的过氧化氢进行测定, 得到相对标准偏差为 $3.5\%$ , 说明磁力法固定修饰层制备的修饰电极具有良好的精密度。为确保修饰层的重现, 吸附磁性颗粒时, 溶液搅拌条件应一致。一次吸附纳米粒子制得的修饰电极连续7次测定过氧化氢, 得到还原峰电流的标准偏差小于 $1.73\%$ ; 磁性纳米粒子在干燥密闭的器皿中存放半年, 制成修饰电极, 伏安曲线的形状和峰高基本不变, 说明该磁性粒子的稳定性良好。

## 2.9 样品分析

取适量过氧化氢消毒液(国营南昌扬子洲制药厂, 含量 $3\%$ ; 批号: 20020406), 用蒸馏水稀释, 移取适量试

液, 按实验方法测定过氧化氢含量, 并用标准加入法进行加标回收实验, 测定结果的加标回收率为 $98.5\% \sim 101.5\%$ 。另外取适量汛期漓江水样, 加入一定量水合肼溶液, 按实验方法测定水合肼含量, 测得加标回收率为 $99.2\% \sim 101.6\%$ 。

## 3 结论

利用化学法合成的磁性普鲁士蓝纳米粒子所制得的修饰电极, 对过氧化氢的还原和水合肼的氧化具有良好的电催化性能, 电极表面易于更新, 重现性和稳定性好。

## References

- 1 Yang, M.; Li, H.-L. *Microchim. Acta* **2002**, *138*, 65.
- 2 Hou, W.; Wang, E. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *316*, 155.
- 3 Scharf, U.; Grabner, E. W. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 230.
- 4 Karyakin, A. A.; Karyakina, E. E.; Gorton, L. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 78.
- 5 Wang, P.; Yuan, Y.; Wang, X.; Zhu, G. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *493*, 130.
- 6 Maryann, P. O.; Miloslav, P.; George, G. G. *Talanta* **2001**, *55*, 605.
- 7 Karyakin, A. A. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813.
- 8 Liu, S.-Q.; Xu, J.-J.; Chen, H. Y. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 421.
- 9 Cui, X.-P.; Lin, X.-Q. *Anal. Lett.* **2002**, *35*, 663.
- 10 de Mattos, I. L.; Gorton, L.; Ruzgas, T. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 193.
- 11 Li, J.-P.; Peng, T.-Z.; Peng, Y.-Q. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1031.
- 12 Li, J.-P.; Peng, T.-Z. *Chin. J. Chem.* **2002**, *20*(10), 1038.
- 13 Li, J.-P.; Peng, T.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1419 (in Chinese).  
(李建平, 彭图治, 化学学报, **2004**, *62*, 1419.)
- 14 Zhang, D.; Wang, K.; Sun, D. C.; Xia, X. H.; Chen, H. Y. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4163.
- 15 Fiorito, P. A.; Gonçales, V. R.; Ponzio, E. A.; de Torresi, S. I. C. *Chem. Commun.* **2005**, *14*(3), 366.
- 16 Li, J.-P.; Yang, Z.-Y. *Chin. J. Anal. Chem.* **2005**, *33*, 538 (in Chinese).  
(李建平, 杨志宇, 分析化学, **2005**, *33*, 538.)
- 17 Hou, Y.-D.; Li, D.-Z.; Zhang, A.; Fu, X.-Z. *J. Inorg. Mater.* **2003**, *18*, 929 (in Chinese).  
(侯乙东, 李旦振, 张安, 付贤智, 无机材料学报, **2003**, *18*, 929.)
- 18 Ding, M.; Sun, H. *Magnet. Mater. Device* **2001**, *32*, 1 (in Chinese).  
(丁明, 孙虹, 磁性材料及器件, **2001**, *32*, 1.)