

铁氰化镍的磁性纳米粒子合成及化学修饰电极的制备

张连明 李建平* 韦 革

(桂林理工大学化学与生物工程学院 桂林 541004)

摘 要 将镍粒子表面功能化,合成了磁性纳米铁氰化镍(NiHCF)粒子,制备了磁性 NiHCF 修饰磁控玻碳电极。在 pH = 7.4 的磷酸盐缓冲溶液中,磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极对水合肼氧化有显著的催化作用, NiHCF 的氧化峰电流与水合肼浓度在 $0 \sim 1.29 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系(安培法),检出限为 2.1×10^{-8} mol/L。研究了磁性 NiHCF 粒子修饰电极对水合肼的电化学响应以及电极的性能,并将其应用于水样中肼的测定。该修饰电极具有灵敏度高、选择性好、电极易更新、稳定性好和制作简单等优点。

关键词 铁氰化镍,水合肼,磁性纳米粒子,修饰电极

中图分类号:O657

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1199-07

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00491

近年来,磁性纳米粒子由于有超强分散能力、较低的介质传输阻力,并能在外加磁场作用下方便地选择分离,因此,以磁性纳米粒子构建的各种功能膜传感器越来越受到人们的青睐^[1-4]。目前,所报道的磁性纳米粒子多为纳米 Fe_3O_4 ,例如,作者研制了磁性普鲁士蓝纳米粒子修饰电极^[5],该修饰电极对水合肼有良好的催化作用,检出限为 7.2×10^{-7} mol/L。然而 Fe_3O_4 的磁性不稳定,在酸性溶液中容易分解,在电化学催化领域的应用未见报道,因此磁性催化剂的研发与应用有重大意义。

水合肼是一种重要化工、药物原料和水处理剂,在化工产品、医药产品、农化产品、水处理、照相及摄影产品等方面用作还原剂、抗氧剂、发泡剂等^[6],但肼对健康有不利的影响,因此,需要建立一个灵敏和可靠的检测方法。对于水合肼检测,文献中报道过的方法有光度法、荧光法和化学发光法等。各种化学修饰电极也应用于测定肼,如过渡金属的铁氰化合物(及其类似物)修饰电极^[7-8]、铂微粒修饰碳纤维微电极^[9]和绿原酸修饰玻碳电极^[10]等。Marcin 等^[11]在含 Ag^+ 的溶液中将铁氰化铜电沉积到玻碳电极的表面,制备了 Ag/CuHCF 膜修饰电极,用于肼的检测。但上述修饰电极修饰层均不易更新。

本文在磁性镍纳米粒子的表面合成了 NiHCF 纳米薄层,从而得到 NiHCF 修饰磁性镍粒子。利用磁力将其修饰于磁控玻碳电极表面,从而研制出电催化活性高、易更新的磁性 NiHCF 粒子修饰电极。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CHI660C 型电化学工作站(上海辰华仪器厂);三电极体系;Paragon500 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);Nano ZS90 型纳米粒度及 zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司)。

30% 过氧化氢,85% 水合肼,使用时稀释至所需浓度; 0.2 mol/L NiSO_4 水溶液, 1 mol/L NaOH 水溶液, 0.01 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.5 mol/L NaNO_3 , 0.2 mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.4), 1 mol/L HCl 。所用试剂为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

1.2 磁控玻碳电极的制作

截取约 5 cm 长的铁棒($\varphi = 2.5 \text{ mm}$)和约 3 cm 长的玻璃管(内径 $\varphi = 3.0 \text{ mm}$),将铁棒的两端磨平,并将铁棒和玻璃管清洗干净;将 $\varphi = 3.0 \text{ mm}$ 的玻璃片嵌入到玻璃管内,插入铁棒,保持铁棒与玻碳片接触良好并且导电;用融化的石蜡封住玻璃管空余的部分,待其冷却后,用万用电表测定铁棒与玻碳片接

触后是否导电;在电极表面滴一滴烧融的蜡烛油,以封闭玻碳片与玻璃管之间的缝隙;用烧融的塑料封住玻璃管另一端,以固定铁棒使其牢固不滑动(图 1);清理电极表面的蜡烛油及电极周围的异物后得到磁控玻碳电极(GCE),电极表观面积即为 $\varphi = 3.0$ mm 玻碳片表面的面积,电极经过 Al_2O_3 粉打磨后,分别通过硝酸(1:1)、无水乙醇、蒸馏水浸泡清洗。此电极导电和导磁性能良好,使用时在电极顶部固定一钕铁硼磁铁。

1.3 磁性铁氰化镍纳米粒子的合成

参考文献[12]方法合成 Ni 纳米粒子。将 20 mL (85%) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入到 100 mL 烧杯中,用 1 mol/L NaOH 调节 pH = 13;加入一定量的十二烷基硫酸钠与无水乙醇;水浴加热,并进行机械搅拌,升温至 70 °C 后,缓慢滴加 0.2 mol/L NiSO_4 (25 drops/min);在此温度下反应 30 min。2000 r/min 离心分离,弃去上清液,用无水乙醇和蒸馏水清洗干净,后在真空干燥箱中烘干(60 °C, 2 h),得到 Ni 粉,将其分散到无水乙醇中保存。

NiHCF 合成方法:取 2 mL H_2O_2 (0.3%) 倒入 25 mL 烧杯中,用 0.2 mol/L HCl 调节 pH = 1.5,加入 5 mL Ni 粉,超声分散 2 min,立即滴加 4 mL 0.01 mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$,搅拌 2 h,得磁性 NiHCF 纳米粒子。

1.4 实验方法

用一钕铁硼磁铁吸住电极的铁棒上端,将电极倒置,用移液枪吸取磁性 NiHCF 粒子 10 μL ;将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 NiHCF 粒子,以便更新电极。

合成磁性 NiHCF 后,用一钕铁硼磁铁将产物吸聚在烧杯底部,而后将磁铁沿烧杯壁快速拉起,移去磁铁后,磁性产物遗留在烧杯壁上,测定产物距离烧杯底部的高度,即为吸上高度。将磁性产物转移至已知质量干净的烧杯,烘干后测定产物的质量,产率 = 烘干后的产物质量/合成前加入的 Ni 粉质量。

在含 0.5 mol/L NaNO_3 的 0.02 mol/L 磷酸盐缓冲液(pH = 7.4)中加入水合肼,以用强磁铁吸住的磁性 NiHCF 粒子修饰电极作为工作电极进行伏安法测定,测定其电流值,测量加与未加水合肼的氧化电流的变化 Δi ,扫描范围为 0 ~ 1.0 V。

2 结果与讨论

2.1 磁性 NiHCF 微粒的表征

2.1.1 红外吸收光谱分析 图 2 为铁氰化钾和磁性铁氰化镍粉末红外光谱图。从图 2A 可以看出,铁

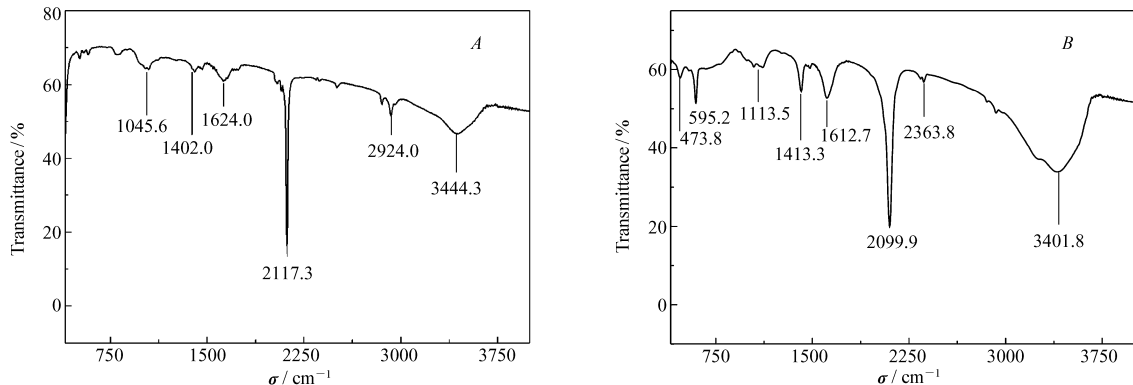


图 2 铁氰化钾(A)和磁性铁氰化镍(B)粉末红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ particles(A) and NiHCF magnetic particles(B)

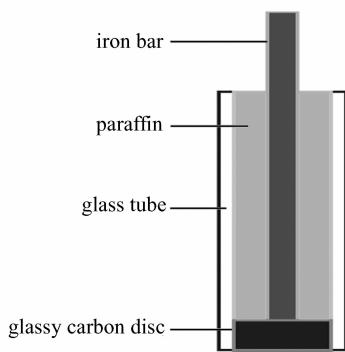


图 1 磁控玻碳电极的结构示意图

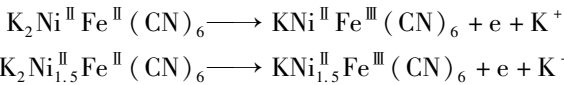
Fig. 1 Diagram of magnetically controlled glassy carbon electrode

氰化钾粉末在 2117.3 cm^{-1} 处 $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Fe}^{2+}(\text{II})$ 桥式氰基的特征振动峰,而图 2B 中 2099.9 cm^{-1} 处为 $\text{Fe}^{3+}\text{-CN-Ni}^{2+}$ 的桥式氰基振动峰;铁氰化钾在 1624.0 cm^{-1} 出现的 $\text{CN-Fe}(\text{II})$ 桥式氰基振动峰,而在磁性铁氰化镍粉末中由于 $\text{CN-Ni}(\text{II})$ 桥式氰基振动,相应的峰出现在 1612.7 cm^{-1} 处。这说明合成了铁氰化镍粒子。图 2B 中 595.2 和 473.8 cm^{-1} 处出峰,是由于 Ni 镶嵌到铁氰化钾晶格引起的晶格变形等效应引起的^[5]。

2.1.2 粒度分布 用粒度分析仪测量磁性铁氰化镍粒子的粒度分布情况。由图 3 的粒度分析图可以看出,磁性粒子的分布比较均匀,多数分布在 $100\sim 200\text{ nm}$ 。

2.2 磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极对水合肼的催化特性

磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极对水合肼的电催化氧化如图 4 所示。图 4 曲线 a 表明,裸玻碳电极在水合肼溶液中没有明显的峰;在含 0.5 mol/L NaNO_3 的 0.02 mol/L 磷酸盐缓冲液 ($\text{pH}=7.4$) 中,磁性 NiHCF 粒子修饰电极在循环伏安(CV)曲线上于 $1.0\sim 0\text{ V}$ 产生 1 对稳定的氧化、还原峰(图 4 曲线 b),峰电位分别为 340 和 440 mV 。说明成功合成了具有良好氧化还原性能的磁性 NiHCF 粒子。NiHCF 对肼产生催化氧化作用时, Ni 以 $\text{K}_2\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ 或 $\text{K}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ 的形式存在^[13],反应式为:



磁性 NiHCF 粒子修饰电极在含 0.5 mol/L NaNO_3 的 0.02 mol/L 磷酸盐缓冲液 ($\text{pH}=7.4$) 中扫描水合肼(图 4 曲线 c)与空白溶液(图 4 曲线 b)相比,其氧化峰电流明显增大,说明该电极对水合肼电氧化有催化作用。

2.3 磁性铁氰化镍纳米粒子合成条件的影响

2.3.1 反应液 pH 值的影响 研究了不同反应液 pH 值对合成的磁性 NiHCF 粒子电化学性能的影响。结果表明,反应液 pH 值分别为 1.0 、 1.5 、 2.0 和 2.5 时,随着反应液 pH 值的升高,合成的磁性 NiHCF 粒子量随之减少,大多数 Ni 粉均以磁性很强的金属 Ni 形态存在于溶液中,增强了溶液整体的磁性,测定吸上高度时,磁性主要由 Ni 粉提供,因此,磁性 NiHCF 纳米粒子的吸上高度值升高;同时由于磁性 NiHCF 粒子量的减少,对应的 CV 曲线的 Δi 值降低(见表 1)。

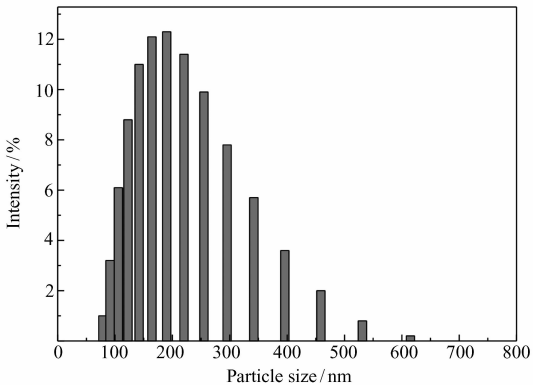


图 3 粒度分析图

Fig. 3 Particle size distribution of NiHCF magnetic particles

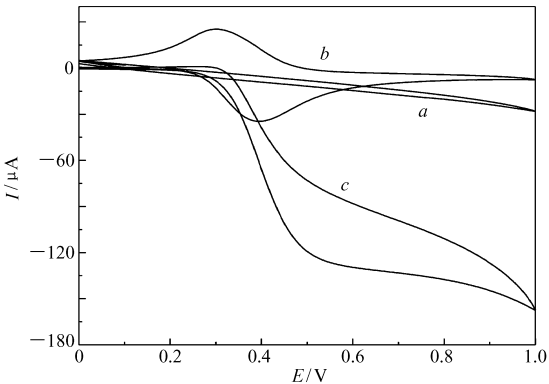


图 4 磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极对水合肼的电催化氧化

Fig. 4 Electro-oxidation of hydrazine hydrate on NiHCF electrode modified with magnetic particles

a. GCE in PBS + $0.2\text{ }\mu\text{mol/L N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$; b. magnetic NiHCF/GCE in PBS; c. magnetic NiHCF/GCE in PBS + $0.2\text{ }\mu\text{mol/L N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

表 1 反应液 pH 值对 NiHCF 磁性纳米粒子的影响($r=5:1$, time = 2 h)

Table 1 Effect of pH on the properties of NiHCF magnetic nanoparticles($r=5:1$, time = 2 h)

pH	Suction height /cm	$\Delta i/\mu\text{A}$	Yield/%
1.0	1.1	20.98	78.5
1.5	1.4	17.07	75.7
2.0	1.6	10.90	74.0
2.5	1.7	11.10	73.7

由于 Ni 在强酸性条件下比较活泼,容易转化成离子状态,因此,随着反应液 pH 值的升高,离子状态的 Ni 减少,合成的 NiHCF 磁性纳米粒子的量减少,与其相对应的产率也降低。实验中,反应液 pH = 1.0 时, Ni 粉基本转化为无磁性的 NiHCF,吸上高度的磁性由 Ni 粉提供,因此综合考虑后选择反应液 pH 值为 1.5 进行后续实验。

2.3.2 Ni 与 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 摩尔比(r)对 NiHCF 磁性纳米粒子电化学性能的影响 研究了 r 对磁性 NiHCF 纳米粒子电催化氧化水合肼性能的影响。结果如表 2 所示, r 分别为 1:1、5:1、8:1、10:1 和 12:1 时,产率随着配比的增大而降低,即产物中有电催化活性的粒子减少,因此 Δi 值随着配比的增大而减小。

增加 Ni 粉的量后,大量 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 均匀的分布在镍粒子上,即每个镍粒子上所结合的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 相对减少,对应的镍的转化率降低,合成的产率随之降低,同时,测量吸上高度时,磁力大部分由磁性较强的 Ni 粉提供,因此,产物的吸上高度随着 r 增大而升高。实验中, $r = 1:1$ 时,产物的磁性较低,经综合考虑后,选择摩尔比 r 为 5:1 进行后续实验。

表 2 Ni 与 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 摩尔比(r)对 NiHCF 磁性纳米粒子的影响 (pH = 1.5, time = 2 h)
Table 2 Effect of r value on the properties of NiHCF magnetic nanoparticles (pH = 1.5, time = 2 h)

$n(\text{Ni}):n(\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6)$	Suction height/cm	$\Delta i/\mu\text{A}$	Yield/%
1:1	1.0	27.61	77.9
5:1	1.1	17.33	76.9
8:1	1.5	15.25	76.1
10:1	1.7	14.53	74.3
12:1	1.9	13.59	70.6

2.3.3 反应时间对合成磁性粒子的影响 研究了反应时间对合成磁性粒子的影响,结果如表 3 所示。反应经过 10、20、30、60、90、120 和 150 min 后,随着反应时间增加,产物的吸上高度值逐渐降低,直至平稳不再变化。这是由于在磁性镍纳米粒子表面接 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的过程较为缓慢,镍表面逐步被 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 覆盖,由于初期金属镍及覆盖量少的镍的磁性在溶液中占主体地位,因此初期的吸上高度值较高。

表 3 反应时间对 NiHCF 磁性纳米粒子的影响 ($r = 5:1$, pH = 1.5)
Table 3 Effect of reaction time on the properties of NiHCF magnetic particles ($r = 5:1$, pH = 1.5)

Time/min	Suction height/cm	$\Delta i/\mu\text{A}$	Yield/%
10	2.1	4.66	42.8
20	1.9	4.86	47.6
30	1.8	5.03	51.1
60	1.6	8.62	65.4
90	1.4	14.60	70.4
120	1.3	17.73	78.6
150	1.2	17.93	79.8

随着反应时间增加,越来越多的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 被均匀的包覆在镍的表面,2 h 后,反应接近于饱和,产物的磁性主要由磁性弱于金属镍的铁氰化镍粒子提供,因此产物的吸上高度值逐渐降低至不变。而随着反应时间增加,磁性 NiHCF 粒子量增加,合成产物的产率升高,同时对应 CV 的曲线的 Δi 值增加。最终选择反应时间为 2 h。

2.4 缓冲液的影响

研究了含 0.5 mol/L NaNO_3 的 pH = 7.4 的 0.02 mol/L PBS、NaAc-HAc 缓冲液作为支持电解质时的影响,结果表明,在 PBS 中可得到良好的氧化还原峰,并且峰电流稳定,对加入水合肼后的响应也最灵敏。选择 0.02 mol/L PBS 进行实验,在 pH 值为 4.6 ~ 9.0 范围内考察了磁性 NiHCF 粒子修饰电极对水合肼催化电流的影响因素,发现在 pH = 7.4 肼有较大的电流信号(图 5)。

2.5 扫描速率的影响

在扫描速率 25 ~ 400 mV/s 内分别记录磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极的循环伏安曲线(图 6),结

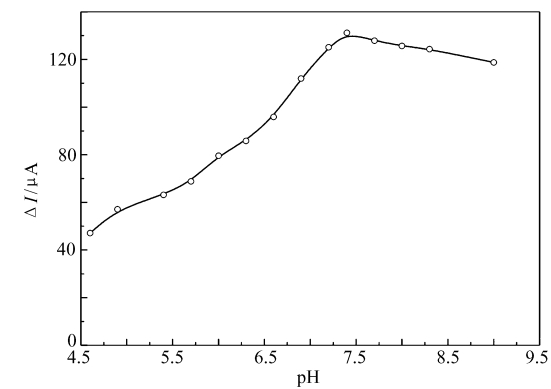


图5 PBS 缓冲液 pH 值对检测 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的影响
Fig. 5 Effect of pH on the detection of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

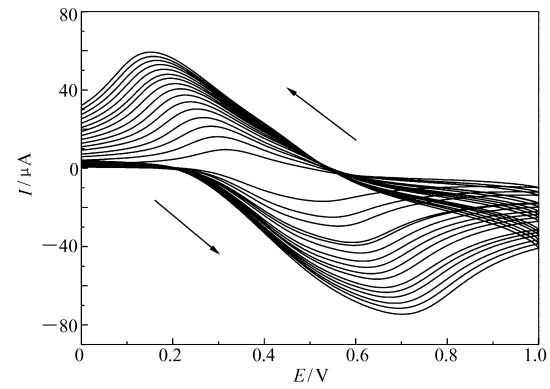


图6 扫描速率对 NiHCF 修饰电极检测 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的影响
Fig. 6 Effect of scan rate on the detection of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Scan rate($a\rightarrow p$): 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400 mV/s

果发现,氧化峰电流与 $v^{1/2}$ 呈线性关系,线性方程为 $I_p=3.373(v^{1/2})-11.255$,相关系数为 0.9992,表明电极反应过程主要由溶液中水合肼向修饰电极表面扩散所控制。

2.6 安培及伏安响应曲线与工作曲线

图 7 为以磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极为工作电极,极化电位为 0.6 V,记录在含 0.5 mol/L NaNO_3 、 $\text{pH}=7.4$ 的 PBS 中得到水合肼的计时安培曲线。由图 7 可以看出,磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极对水合肼的响应时间约为 5 s。水合肼在磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极上的电流强度与 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度在 $0\sim1.29\times10^{-4}$ mol/L 范围内呈良好的线性关系,线性回归方程为: $\Delta i(\mu\text{A})=0.46c(\mu\text{mol/L})+5.11\times10^{-8}$,相关系数为 0.9987。检出限为 2.1×10^{-8} mol/L。

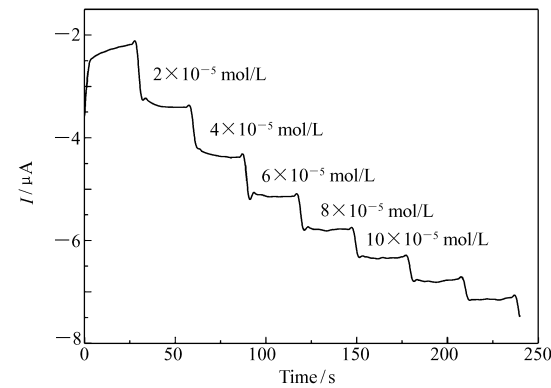


图7 NiHCF 修饰电极检测不同浓度 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的时间电流曲线
Fig. 7 $I-t$ curve of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ on the electrode modified with NiHCF magnetic particles

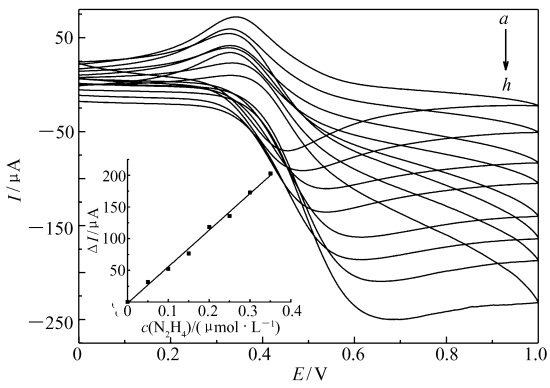


图8 NiHCF 修饰电极检测不同浓度 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的循环伏安曲线
Fig. 8 CV curves of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ on the electrode modified with NiHCF magnetic particles
Concentrations of $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($a\rightarrow h$): 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 $\mu\text{mol/L}$.

图 8 为在磁性 NiHCF 粒子修饰电极在含 0.5 mol/L NaNO_3 、 $\text{pH}=7.4$ 的磷酸盐缓冲液中,浓度分别为 0、0.05、0.1、0.15、0.20、0.25、0.30 和 0.35 $\mu\text{mol/L}$ 的水合肼的循环伏安曲线(曲线 $a\sim h$)。扫描速率为 100 mV/s。水合肼在磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极上的电流强度与 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 浓度呈良好的线性关系,线性回归方程为 $\Delta i(\mu\text{A})=576.60c(\mu\text{mol/L})-2.04\times10^{-4}$,相关系数为 0.997。

2.7 重现性和稳定性

采用 1.4 节所述方法,12 次制备磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极,分别对 1×10^{-5} mol/L 的水合肼进行测定,其相对标准偏差为 2.01%,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,吸附磁性纳米粒子时,磁性粒子储备溶液应充分搅拌。一次吸附粒子制得的修饰电极连续 11 次测定水合肼,得到氧化峰电流的相对标准偏差小于 0.83%;磁性粒子在干燥密闭的器皿中存放 30 d,制成修饰电极,伏安响应基本不变,说明该磁性粒子的稳定性良好。

2.8 干扰实验

对 5.0×10^{-5} mol/L N_2H_4 ,允许误差 $\leq 10\%$ 时,至少 1000 倍的下列物质不干扰测定: Na^+ 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Cr^{3+} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 CH_3COO^- 和苯酚。

2.9 样品分析

取工业废水样品进行了测定,由于未检出水合肼,故采用标准曲线法进行加标回收实验用来测定水样中的肼的含量。将水样过滤,用 HCl 调节 pH=3.0,然后加入不同量的肼,结果列于表 4。

表 4 水样中肼含量的测定
Table 4 Determination of hydrazine hydrate in water samples

Sample	Added/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Found/($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	RSD/%	Recovery/%
1	0	0		
	10	9.85	1.18	98.5
	20	19.74	3.56	98.7
2	0	0		
	10	9.90	1.11	99.0
	20	19.51	3.19	97.6
3	0	0		
	10	10.11	3.28	101.1
	20	19.39	1.24	97.0
4	0	0		
	10	9.97	1.30	99.7
	20	20.04	4.66	100.2

3 结 论

磁性 NiHCF 纳米粒子修饰电极对水合肼有显著的催化氧化作用,该电极制作简单、价格低廉、灵敏度高、选择性好、电极表面易更新、稳定性和重现性好。预计磁性 NiHCF 粒子修饰电极能进一步用于其它物质的测定。

参 考 文 献

[1] Liu Z M, Yang H F, Li Y F, *et al.* Core-shell Magnetic Nanoparticles Applied for Immobilization of Antibody on Carbon Paste Electrode and Amperometric Immunosensing[J]. *Sens Actuators, B*, 2006, **113**(2):956-962.

[2] Qu S, Wang J, Kong J L, *et al.* Magnetic Loading of Carbon Nanotube/nano- Fe_3O_4 Composite for Electrochemical Sensing[J]. *Talanta*, 2007, **71**(3):1096-1102.

[3] YUAN Yonghai, LI Jianping. A Biosensor Based on Immobilizing Horseradish Peroxidase on Fe_3O_4 Nanoparticles[J]. *Chinese J Anal Chem*, 2007, **35**(7):1078-1082 (in Chinese).

袁永海, 李建平. 磁性纳米粒子固定辣根过氧化物酶的生物传感器[J]. *分析化学*, 2007, **35**(7):1078-1082.

[4] Li J P, Gao H L, Chen Z Q, *et al.* An Electrochemical Immunosensor for Carcinoembryonic Antigen Enhanced by Self-assembled Nanogold Coatings on Magnetic Particles[J]. *Anal Chim Acta*, 2010, **665**(1):98-104.

[5] LI Jianping, YUAN Yonghai. Synthesis of Magnetic Prussian Blue Nanoparticles and the Fabrication of Chemically Modified Electrode[J]. *Acta Chim Sin*, 2006, **64**(3):261-265 (in Chinese).

李建平, 袁永海. 磁性普鲁士蓝纳米颗粒的合成及其化学修饰电极的制作[J]. *化学学报*, 2006, **64**(3):261-265.

[6] ZHANG Jie, LI Dan. A Review of the Production Technology and Application on Hydrazine Hydrate[J]. *Chem Intermed*, 2006, (3):8-12 (in Chinese).

张杰, 李丹. 水合肼的生产技术及其应用进展[J]. *化工中间体*, 2006, (3):8-12.

- [7] WANG Shengfu, JIANG Mian. Determination of Hydrazine Using Nickelous Hexacyanoferrate Film Modified Electrode[J]. *Anal Lab*, 1992, **11**(6):14-17 (in Chinese).
王升富, 蒋勉. 铁氰化镍修饰电极的制备及电催化氧化肼的研究[J]. 分析实验室, 1992, **11**(6):14-17.
- [8] Fang B, Shen R X, Zhang C H, *et al.* Electrochemical Preparation and Characterization of Neodymium Hexacyanoferrate and Its Application[J]. *Electroanalysis*, 2009, **21**(24):2680-2684.
- [9] Zheng J S, Wang M X, Zang X S, *et al.* Platinum/carbon Nanofiber Nanocomposite Synthesized by Electrophoretic Deposition as Electrocatalyst for Oxygen Reduction[J]. *J Power Sources*, 2008, **175**(1):211-216.
- [10] Golabi S M, Zare H R. Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine at a Chlorogenic Acid (CGA) Modified Glassy Carbon Electrode[J]. *J Electroanal Chem*, 1999, **465**(2):168-176.
- [11] Marcin A M, Pawel J K. Preparation and Characterization of Ag-Intercalated Copper Hexacyanoferrate Films on Electrodes [J]. *Electroanalysis*, 1996, **8**(2):113-116.
- [12] Seraphin S, Wang X K, Withers J C, *et al.* Preparation and Properties of Ferromagnetic Carbon-coated Fe, Co, and Ni Nanoparticles[J]. *J Appl Phys*, 1996, **80**(1):103-108.
- [13] Retter U, Widmann A, Siegler K, *et al.* On the Impedance of Potassium Nickel (II) Hexacyanoferrate (II) Composite Electrodes—the Generalization of the Randles Model Referring to Inhomogeneous Electrode Materials[J]. *J Electroanal Chem*, 2003, **546**(10):87-96.

Synthesis of Magnetic Nickelous Hexacyanoferrate Nanoparticles and Preparation of Modified Electrodes

ZHANG Lianming, LI Jianping*, WEI Ge

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract Nickelous hexacyanoferrate (NiHCF) was prepared by functionalization of the nano-nickel surface. Then the magnetic controllable nano-NiHCF electrode was prepared by modifying a glassy carbon electrode with nano-NiHCF *via* magnetic force. In the phosphate buffer solution (pH = 7.4), the electrode exhibits an excellent catalytic effect on the oxidation of hydrazine hydrate. The oxidation peak currents of hydrazine hydrate showed a good linear relationship ($r = 0.9987$) within the range of $0 \sim 1.29 \times 10^{-4}$ mol/L, with a detection limit of 2.1×10^{-8} mol/L. The electrochemical performance of hydrazine hydrate on the magnetic nano-NiHCF modified electrode was studied. The method was used for the determination of hydrazine hydrate in samples. The modified electrode has the advantages of high sensitivity, selectivity, stability, and it is also easily prepared and renewable.

Keywords nickelous hexacyanoferrate, hydrazine, magnetic nanoparticles, modified electrode