

基于柠檬酸盐修饰 CdS 量子点的高灵敏 Ag⁺传感器

董玉明 王光丽* 李在均

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 以柠檬酸三钠作为表面修饰剂, 利用简单的方法合成了水溶性柠檬酸三钠修饰的 CdS 量子点(Cit-CdS)。研究了反应前驱体中 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比、反应溶液 pH 值、反应温度等条件对产物的荧光性质的影响。在巯基乙酸存在下, Ag⁺能大大增强量子点的荧光。基于此, 构建了基于 Cit-CdS 的高灵敏 Ag⁺传感器。传感器在 Ag⁺浓度为 $5.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 内对银离子线性响应良好, 检测限为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其它常见金属离子对 Ag⁺的测定并无明显干扰。

关键词: 柠檬酸三钠; CdS 量子点; Ag⁺传感器

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)11-1981-06

Highly Sensitive Ag⁺ Sensor Based on Citrate Capped CdS Quantum Dots

DONG Yu-Ming WANG Guang-Li LI Zai-Jun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract: Water-soluble citrate sodium capped CdS quantum dots (Cit-CdS) were prepared using a simple method. The effects of synthetic conditions such as the molar ratio of Cd/S, pH value of reaction solution, reaction temperature were investigated on the photoluminescence properties of CdS. In the presence of thioglycolic acid, the photoluminescence intensity of CdS was greatly enhanced by Ag⁺. Based on this phenomenon, a highly sensitive Ag⁺ sensor was developed. The sensor showed a linear response to Ag⁺ in the concentration ranging from $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ to $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, with a detection limit of $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: citrate sodium; CdS quantum dots; Ag⁺ sensor

0 引 言

金属离子的高灵敏和选择性测定一直是传感器研究的热点^[1]。到目前为止, 许许多多的有机染料已经合成并成功应用于金属离子的测定^[2-4]。但是有机染料往往存在激发光谱窄、发射光谱宽、容易光漂白等缺点^[5]。量子点是近年发展起来的一种新型荧光探针, 它具有光化学稳定性好、抗光漂白能力强等极其优良的光学性能, 是一种很有发展潜力的荧光探针。

量子点和分析化学中具有广泛的应用^[6-7]。为了

使量子点能够溶解在有机溶剂/水中作为荧光探针使用, 量子点的表面需要修饰一定的表面修饰剂。巯基化合物被广泛用作量子点的表面修饰剂以制作荧光探针^[8-11]。虽然巯基化合物修饰剂制备的量子点具有良好的荧光特性, 但是巯基化合物修饰的量子点的光稳定性不理想^[12], 光照下巯基化合物容易从表面脱落。人们开始尝试使用不含巯基的表面修饰剂合成功能性量子点。柠檬酸三钠修饰的 CdSe^[13-14]和 CdTe^[15]量子点已经被成功的合成, 并且发现其具有独特的荧光特性和表面结构。

本工作通过简单的方法, 制备了水溶性的柠檬

收稿日期: 2010-07-20。收修改稿日期: 2010-08-19。

国家自然科学基金(No.20903048)和南京大学生命分析化学教育部重点实验室开放研究基金(No.KLACLS1008)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: glwang@jiangnan.edu.cn; 会员登记号: S06N2978M1004。

第一作者: 董玉明, 男, 29 岁, 博士, 副教授, 会员登记号: S060018755M; 研究方向: 纳米化学。

酸三钠修饰的 CdS 量子点,探索了各种合成条件对量子点荧光性质的影响,并成功将其应用于 Ag^+ 的灵敏测定。柠檬酸三钠虽然结构简单,但其无毒无害,并且生物相容性好。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镉(CdCl_2)、二水合柠檬酸三钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、硝酸银(AgNO_3)购于国药集团化学试剂有限公司,硫化钠(Na_2S)购自上海统亚化工科技发展有限公司。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐缓冲溶液(PBS)通过混合 K_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 标准储备液配制而成,通过 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 或 NaOH 来调节得到不同的 pH 值。所用的化学试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。实验用水为电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的超纯水,由 Heal Force 超纯水系统制备。

1.2 水溶性柠檬酸盐修饰 CdS(Cit-CdS)量子点的制备

$10 \text{ mL}(0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 的柠檬酸三钠与一定体积的 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液混合,加入一定体积的超纯水,使得最初的前驱体溶液的总体积为 40 mL ,通入高纯 N_2 30 min ,通 N_2 的过程中用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 或者 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 调节反应溶液的 pH 值为一定值,加入新配制的 Na_2S ($0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)溶液 10 mL ,设定一定的反应温度,每隔一定时间取一定的产物进行荧光测定。

考察了上述反应中反应前驱体中 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比、反应溶液的 pH 值以及反应温度对产物荧光的影响,我们选择加入的 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl_2 溶液的体积分别为 $8, 10, 12, 15, 18, 20 \text{ mL}$,对应的 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比分别为 $0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0, 2.5, 3.0$;反应溶液的 pH 值分别调整为 $6.5, 7.5, 8.5$ 和 9.5 ;反应温度分别设置为室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)、 50 和 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 银离子的测定

为了增强 Ag^+ 与 Cit-CdS 量子点之间的相互作用,

将巯基乙酸引入测定体系。测定步骤如下:在 5 mL 比色管中依次加入 2.0 mL 磷酸盐缓冲溶液, $0.1 \text{ mL } 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的巯基乙酸,一定量的 Ag^+ , 0.25 mL Cit-CdS 量子点,以超纯水稀释至刻度,摇匀。在室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)下反应 15 min ,在 370 nm 的激发波长下,以其荧光发射峰的峰强度增强值($F-F_0$)进行定量分析。

1.4 仪器和方法

溶液的 pH 值通过 PHS-25 酸度计(上海雷磁仪器厂)测量,荧光光谱和紫外可见光谱的测定分别通过 RF-5301PC 型荧光分光光度计(日本岛津公司)和 TU-1901 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)进行;产物的形貌通过 JEM-2100 (HR)透射电子显微镜(JEOL)观察。

2 结果与讨论

2.1 CdS 量子点的荧光特性

2.1.1 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比对产物荧光性质的影响

表 1 给出了室温下,反应溶液的 pH 值为 7.5 时,保持加入的 Na_2S 的物质的量不变的前提下,前驱体 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比不同时得到产物的荧光光谱。可以看出随着 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比的增大,产物的最大发射波长蓝移。反应溶液中 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比越大,溶液中 Cd^{2+} 越多,导致 Cd^{2+} 与 S^{2-} 反应开始形成的晶种增多,因此产物的粒径会越小,荧光峰蓝移。荧光强度同样随着前驱体中 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比的增大而增强,当 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$ 比为 1.8 时产物的荧光最强。这表明中等粒径的量子点表面能得到表面修饰剂最好的包覆,使得表面缺陷比较少,从而荧光强度较高。

2.1.2 pH 值对产物荧光性质的影响

反应在室温下进行,固定反应的 $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}=1.8$,研究了 Na_2S 加入前反应溶液 pH 值不同时($6.5 \sim 9.5$)对所得产物荧光的影响。当反应溶液的 pH 值更高(10.5)时,因为易形成 $\text{Cd}(\text{OH})_2(K_{\text{sp}}=7.2 \times 10^{-15})$ 沉淀而得不到水溶性 CdS。此外,随着反应溶液 pH 值的增

表 1 前驱体 Cd/S 的物质的量的比对产物荧光的影响

Table 1 Fluorescence of Cit-CdS obtained with different Cd/S molar ratios

$n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$	Maximum emission wavelength /		Fluorescence intensity /	$n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}$	Maximum emission wavelength /		Fluorescence intensity /
	nm				nm		
0.8	592		108	1.8	538		786
1.0	576		119	2.0	535		320
1.2	574		201	2.5	528		300
1.5	567		348	3.0	520		250

大, S^{2-} 离子的释放速度加快, 纳米粒子成长也较快, 产物的最大发射波长红移, 表明产物的粒径增大(图 1); 但同时也导致纳米粒子表面缺陷增加, 带边发射减弱。当 $\text{pH}=7.5$ 时, 产物的荧光强度最大。在反应前驱体中, 柠檬酸根离子与 Cd^{2+} 先要形成配合物(配位常数为 2.0×10^{11}), 然后与 S^{2-} 反应形成 CdS, 柠檬酸根离子则包覆在 CdS 表面上。由于柠檬酸根是三元弱酸酸根离子, 溶液 pH 值对其与 Cd^{2+} 形成的配合物的稳定性以及其作为修饰剂在 CdS 表面的存在形式产生影响, 从而对 CdS 的形成以及表面结构和发光性质产生影响^[16]。

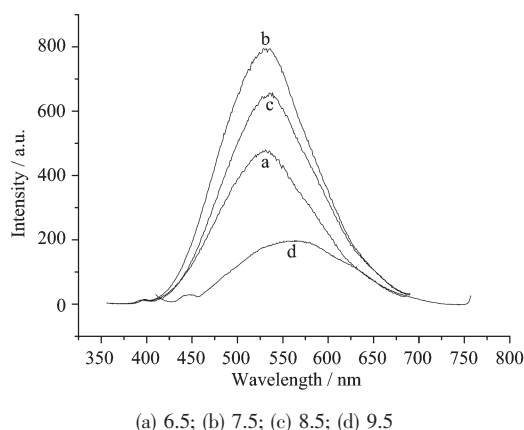


图 1 不同 pH 值下合成的产物的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of Cit-CdS prepared at different pH values

2.1.3 反应温度对产物荧光的影响

研究了不同反应温度下所得产物的荧光光谱(图 2), 发现反应温度增大后, 所得产物的荧光峰红移, 表明温度越高, CdS 的生长速度越快, 产物尺寸

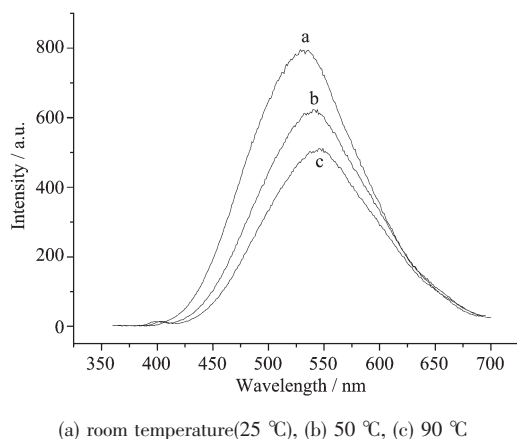


图 2 不同温度下合成的产物的荧光光谱

Fig.2 Fluorescence spectra of Cit-CdS prepared at various temperatures

越大。但是, 温度增高时产物的荧光发射强度降低, 这可能是由于温度升高后导致产物的表面缺陷增多, 提高了非辐射跃迁的几率, 使荧光发射几率降低。

2.1.4 反应时间对产物荧光的影响

Na_2S 加入 CdCl_2 与柠檬酸三钠的前驱体溶液后, 反应开始后 30 min 内, 产物的荧光强度有稍微的增加, 30 min 后荧光强度达到稳定。这表明室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 量子点的形成过程是比较迅速的, Qstwald 熟化过程并不明显。这是因为柠檬酸根离子与 Cd 元素之间的配位作用力是比较弱的, 因此 Cd^{2+} 能迅速的从 Cd-柠檬酸根配合物中释放出来和 S^{2-} 反应, 产生 CdS。

综合以上研究结果可以得出, $n_{\text{Cd}}/n_{\text{S}}=1.8$, 反应溶液 $\text{pH}=7.5$, 室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 下反应 30 min 时得到的产物具有较强的荧光发射强度。因此, 我们选择此条件下合成的产物进行 Ag^+ 的测定。另外, 通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察可以看出, 该产物为圆形颗粒, 尺寸在 4~6 nm (图 3)。

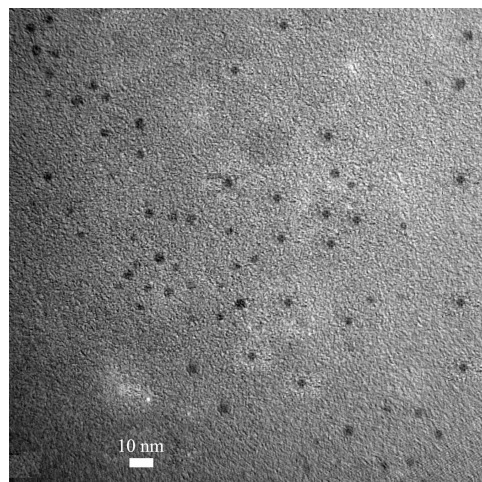


图 3 Cit-CdS 的 HRTEM 图

Fig.3 HRTEM image of Cit-CdS

2.2 Ag^+ 的测定

量子点的重要特点是其具有极大的比表面积, 致使量子点的发光行为对其表面非常敏感, 利用这一特点, 可以将量子点用作荧光探针对被分析物进行测定。实验中发现, Ag^+ 能够使得 Cit-CdS 的荧光大大增强, 并且荧光增强的程度与溶液的 pH 值有关。

2.2.1 缓冲溶液 pH 值的影响

试验了缓冲溶液 pH 值在 4.0~9.0 时对体系荧光增强的影响(图 4), 发现 $\text{pH}=5.0$ 时 Ag^+ 对量子点的荧光增强 ($F-F_0$) 最为明显, 其中 F 和 F_0 分别是加入

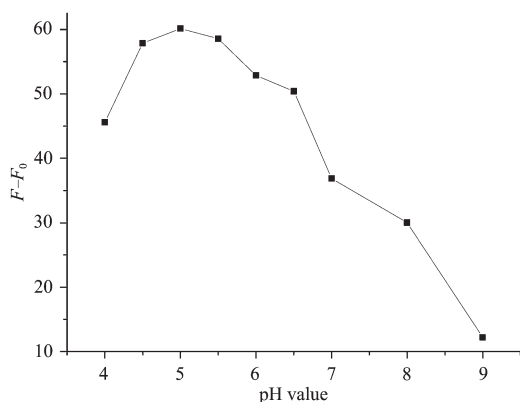


图 4 缓冲溶液 pH 值对体系荧光增强的影响

Fig.4 Effect of buffer solutions pH value on the fluorescence enhancement

Ag^+ 之后和之前的体系的荧光强度。故选择 $\text{pH}=5.0$ 的 PBS 缓冲溶液对 Ag^+ 进行测定。

2.2.2 巯基乙酸的影响

在 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的巯基乙酸存在下, Ag^+ 对 Cit-CdS 量子点的荧光增强的程度会大大提高: $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ag^+ 使得 Cit-CdS 量子点的荧光增强 3.0 倍; 而巯基乙酸存在下, 相同浓度的 Ag^+ 使得 Cit-CdS 量子点的荧光增强 5.3 倍(图 5)。同时, 我们发现 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的巯基乙酸对 Cit-CdS 量子点的荧光并没有影响, 进一步实验发现浓度为 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的巯基乙酸也不会引起量子点荧光的变化, 这表明在该测定体系中, 单纯的巯基乙酸并不会引起 CdS 量子点的荧光增强。因此, 我们推测

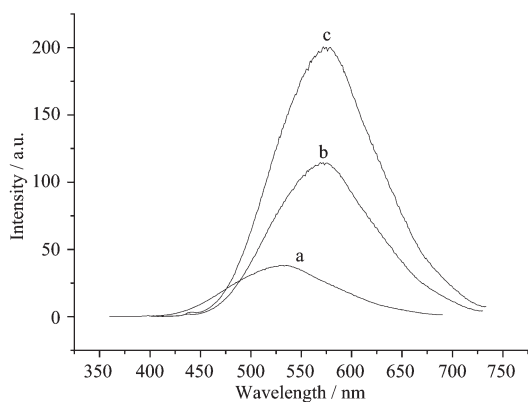


图 5 (a) Cit-CdS, (b) Cit-CdS 加入 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$, 以及 (c) Cit-CdS 加入 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$ 和 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸之后的荧光光谱

Fig.5 Fluorescence spectra of Cit-CdS (a), Cit-CdS after addition of $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$ (b), and Cit-CdS after addition of $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ag}^+$ and $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ thioglycolic acid (c)

是 Ag^+ 和巯基乙酸形成的配合物导致了量子点的荧光增强。并且, 随着 Ag^+ 浓度的增大, Cit-CdS 量子点的荧光发射光谱出现了红移现象, 这可能是由于 Ag^+ -巯基乙酸配合物的存在导致量子点表面态的改变而引起的^[16]。基于此, 构建了基于量子点的 Ag^+ 荧光传感器。

2.2.3 线性关系、选择性及检测限

巯基乙酸存在下, 不同浓度的 Ag^+ 对 Cit-CdS 量子点的荧光的影响如图 6A 所示。可以看出, 随着 Ag^+ 浓度的增大, Cit-CdS 量子点的荧光增强的程度增大。Cit-CdS 量子点荧光的增强程度 ($F-F_0$) 与 Ag^+ 浓度的对数值在 $5.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内呈现良好的线性 ($R=0.999$), 该方法对 Ag^+ 测定的检测限为 $1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (根据 3σ 计算)。

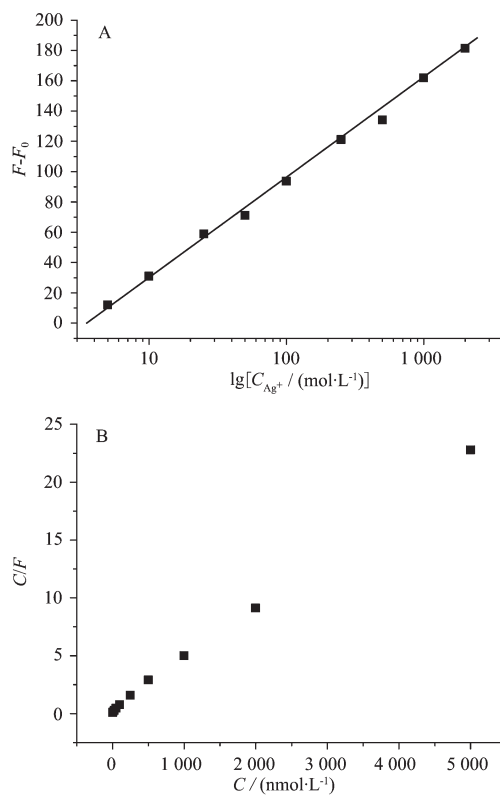


图 6 (A) 荧光增强程度 ($F-F_0$) 随 Ag^+ 浓度的对数值的变化, (B) Langmuir-binding 曲线

Fig.6 (A) Enhanced fluorescence intensity versus the logarithm of the concentration of the added Ag^+ , (B) Langmuir binding isotherm

并且, Ag^+ 对 Cit-CdS 的增强程度较好的符合 Langmuir-binding 方程,

$$C/F = (1/BF_{\max}) + (1/F_{\max})C$$

在以上方程中, C 表示 Ag^+ 浓度, F 表示溶液的

荧光强度, B 表示结合常数, $F_{\max}$ 表示结合位点全部结合了 Ag⁺-巯基乙酸后的最大荧光强度。将 C/F 对 C_{Ag} 作图的线性方程为 $C/F=0.283+0.004\ 5C(C, \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1})$, 线性范围为 $5.0\times 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 5.0\times 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 线性相关系数 0.999, 结合常数 B 为 $1.6\times 10^7\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (图 6B)。该响应如此好的符合 Langmuir-binding 方程, 表明一个量子点上结合了不止一个 Ag⁺-巯基

乙酸配合物^[17]。

在 Ag⁺浓度为 $5.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 考察了常见金属离子对体系荧光强度的影响(表 2)。结果表明, Zn²⁺、Cd²⁺对量子点的荧光强度有一定的增强作用, Cu²⁺、Fe³⁺对量子点的荧光强度有微弱的猝灭作用, 但对 Ag⁺的测定并没有造成明显的干扰。因此可以得出, 该方法对于 Ag⁺的测定具有较高的选择性。

表 2 共存物质的影响

Table 2 Effect of coexisting foreign substances

Coexisting substances	Concentration coexisting / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Relative error / %	Coexisting substances	Concentration coexisting / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Relative error / %
K ⁺	100	-0.5	Fe ²⁺	20	-1.0
Na ⁺	100	-1.0	Pb ²⁺	20	-2.6
Ca ²⁺	50	+1.2	Ni ²⁺	50	-0.5
Mg ²⁺	50	+1.7	Mn ²⁺	50	-1.4
Ba ²⁺	50	+0.7	Zn ²⁺	50	+4.0
Co ²⁺	50	-0.9	Fe ³⁺	10	-3.8
Cd ²⁺	50	+4.3	Al ³⁺	50	-3.0
Cu ²⁺	10	-4.5			

2.2.4 测定机理

由于量子点的比表面积很大, 因此, 会导致其表面存在大量的表面缺陷, 这些缺陷可以作为电子-空穴的非辐射跃迁的复合中心, 使得荧光强度降低。Ag⁺吸附在量子点的表面上, 对量子点的表面缺陷起到了良好的钝化作用, 减少了表面缺陷引起的非辐射跃迁的几率, 从而使得量子点的荧光增强^[18]。根据软硬酸碱理论, Ag⁺是强酸, 而巯基乙酸是强碱, 因此二者具有非常强的结合力。在有巯基乙酸存在的情况下, 由于巯基乙酸先和 Ag⁺混合, 因而 Ag⁺首先与巯基乙酸形成配合物, 然后再与量子点作用。因此, 我们认为巯基乙酸存在下的荧光增强主要归因于 Ag⁺与巯基乙酸形成的配合物的作用。Gao 等^[16]曾经研究过 Cd²⁺以及 Cd²⁺-巯基乙酸的配合物对 CdTe 量子点的荧光的影响, 发现 Cd²⁺-巯基乙酸的配合物对 CdS 量子点荧光的增强要大于 Cd²⁺。作者归其原因为络合物在量子点表面形成了较厚的配合物壳层, 对量子点起到了更好的钝化作用。类似的, 我们认为在巯基乙酸存在下, Ag⁺-巯基乙酸配合物在量子点表面形成了一层壳, 相对于单纯的 Ag⁺而言, Ag⁺-巯基乙酸配合物对量子点的表面起到了更好的钝化作用, 因此巯基乙酸存在下, Ag⁺对 Cit-CdS 量子点的荧光增强作用要大于单纯 Ag⁺的增强作用。

从紫外-可见吸收光谱上也可以看出, 巯基乙

酸存在下, Ag⁺的加入使得 Cit-CdS 量子点的吸收光谱发生红移(图 7); 另外, 荧光发射光谱上也观察到了红移现象(图 5)。这都表明 Ag⁺-巯基乙酸吸附到量子点表面上引起了量子点尺寸/表面态的变化^[16]。

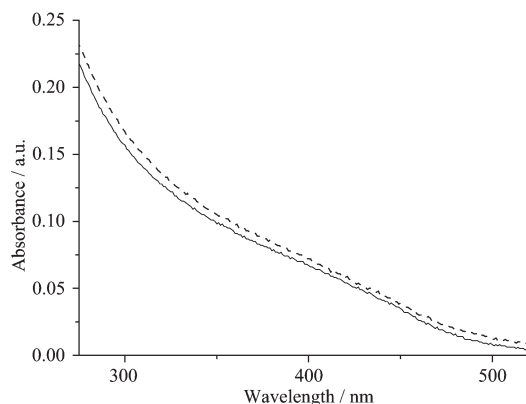


图 7 Cit-CdS(实线)以及 Cit-CdS 加入巯基乙酸和 Ag⁺后(虚线)的吸收光谱

Fig.7 Absorption spectra of Cit-CdS (solid line) and Cit-CdS after addition of thioglycolic acid and Ag⁺ (dashed line)

3 结 论

以柠檬酸三钠为表面修饰剂, 在水相中直接合成了发光较强的水溶性 Cit-CdS 量子点。Ag⁺能够使得 Cit-CdS 量子点的荧光增强, 特别是在巯基乙酸

存在下, Ag^+ 对 Cit-CdS 量子点的荧光增强程度会大大增加。该方法对于 Ag^+ 的测定具有很高的灵敏度和较好的选择性。

参考文献:

- [1] Rurack K, Kollmannsberger M, Resch-Genger U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:968-969
- [2] Ambrosi G, Ciattini S, Formica M, et al. *Chem. Commun.*, **2009**:7039-7041
- [3] Atanasijevic T, Zhang X A, Lippard S J, et al. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**:2589-2591
- [4] Shao N, Zhang Y, Cheung S M, et al. *Anal. Chem.*, **2005**,**77**:7294-7303
- [5] Mattoussi H, Mauro J M, Goldman E R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**:12142-12150
- [6] Huang Y X, Zhang W J, Xiao H, et al. *Biosens. Bioelectron.*, **2005**,**21**:817-821
- [7] Li G X. *Nanotechnologies for Life Sciences: Vol. 8*. Kumar C Ed., New York: Wiley-VCH, **2007**.278-310
- [8] Liang J G, Ai X P, He Z K, et al. *Analyst*, **2004**,**129**:619-622
- [9] Chen Y F, Chen Z, He Y J, et al. *Nanotechnology*, **2010**,**21**:125502
- [10] Ali E M, Zheng Y G, Yu H H, et al. *Anal. Chem.*, **2007**,**79**:9452-9458
- [11] Han B Y, Yuan J P, Wang E K. *Anal. Chem.*, **2009**,**81**:5569-5573
- [12] Gaponik N, Talapin D V, Rogach A L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**:7177-7185
- [13] Wang Y, Tang Z Y, Correa-Duarte M A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:15461-15469
- [14] DENG Da-Wei(邓大伟), YU Jun-Sheng(于俊生). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:701-707
- [15] Wang C L, Zhang H, Xu S H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**:827-833
- [16] Gao M Y, Kirstein S, Mhwald H. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **120**:8360-8363
- [17] Zhang Y, Li Y, Yan X P. *Anal. Chem.*, **2009**,**81**:5001-5007
- [18] Xia Y S, Cao C, Zhu C Q. *J. Lumin.*, **2008**,**128**:166-172