

F127 反相微乳液的组成对 AgCl 纳米粒子形成及 AgCl/F127-PMMA 杂化膜结构和性能的影响

王 健 王 挺 吴礼光*

(浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310012)

摘要: 以 F127 为表面活性剂构成的反相微乳液制备 AgCl 纳米粒子和 AgCl/F127-PMMA 杂化膜, 通过紫外可见光谱(UV-visible)、透射电镜(TEM)研究了微乳液的增容水量(ω)和盐浓度(C_{salt})对 AgCl 粒子形成与形貌的影响; 结合表面 ζ 电位测定、扫描电镜(SEM)分析和溶胀实验等考察了 AgCl/F127-PMMA 杂化膜的结构和性能。研究结果表明, 低 ω 下盐浓度增加, 胶束中 AgCl 反应速率增大, 导致大量小粒径 AgCl 粒子的形成; 高 ω 下盐浓度增加, 将加快 AgCl 粒子的生长, 从而导致胶束中的 AgCl 粒子粒径增大; 各种 ω 下盐浓度的增加, 都会引起胶束中单质 Ag 的形成。杂化膜的 SEM 分析显示, AgCl 粒子粒径越小, 在杂化膜中的分散性越好, 膜表面的 ζ 电位也越高, 膜在苯中的溶胀性能也越高; 单质 Ag 的出现和 AgCl 粒子数目的增多, 杂化膜中将显现明显的粒子团聚现象, 这极大地影响了杂化膜在苯中的溶胀性能; 而杂化膜在环己烷中的溶胀性能较低, 且随 ω 和盐浓度的变化极小。

关键词: F127; 微乳液; AgCl 纳米粒子; 杂化膜

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0989-06

Formation of AgCl Nanoparticles in F127 Microemulsion and the Relationship of Structure-Performance of AgCl/F127-PMMA Hybrid Membranes

WANG Jian WANG Ting WU Li-Guang*

(College of Environment, Science & Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The formation and morphology of AgCl nanoparticles in F127 microemulsion were first explored with ultraviolet-visible spectrum and transmission electron microscopy (TEM). Then, the swelling adsorption measurement, ζ potential and SEM were employed to evaluate the influence of molar ratio of water to surfactant (ω) and salts concentration (C_{salt}) on structure and performance of AgCl/F127-PMMA hybrid membranes. The results of ultraviolet-visible spectrum and TEM shown that the increase of C_{salt} would promoted the formation of many AgCl nanoparticles with small size in the microemulsion at low ω . Under high ω , the growth rate of AgCl nanoparticles increased, and the mean size of AgCl nanoparticle increased with C_{salt} rising. Furthermore, Ag nanoparticles appeared in the microemulsion while C_{salt} was high. The structure and performance of the membranes analysis indicated that AgCl nanoparticles maintained well dispersion in the hybrid membranes, the membranes surface had high ζ potential, and the swelling performance of the membranes in benzene was high while the size of AgCl nanoparticles was small. The generation of Ag particles and the increase of the number of AgCl nanoparticle would led to the aggregate of particle in the hybrid membranes, which depressed greatly the swelling performance of the membranes in benzene. The swelling performance of the hybrid membranes in cyclohexane was low at different ω and C_{salt} .

Key words: F127; microemulsion; AgCl nanoparticle; hybrid membranes

收稿日期: 2011-10-08。收修改稿日期: 2012-01-06。

国家自然科学基金(No.20876144;21076190)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wulge64@yahoo.com.cn, Tel: 0571-88071024-7017; 会员登记号: S060017423M。

由于简易的操作性、低能耗和优异的分性能,有机-无机杂化膜成为目前环境治理和清洁生产等领域最受瞩目的研究方向之一^[1-4],如固载 AgCl 的有机/无机杂化膜分离多种烯烃/烷烃的应用研究^[5]。如何设计和制备出具有优异结构和性能的有机-无机杂化膜,研究人员提出了多种新型的制备方法和工艺^[6-10]。其中最具潜力的就是采用微乳液法制备有机/无机杂化膜,微乳液法得到的胶乳因具有优异的渗透性、润湿性及成膜性能,非常适合作为功能膜材料。另一方面,在微乳液体系中合成纳米金属颗粒,不仅可以避免颗粒本身表面界面效应而引发的团聚现象,而且由微乳液液滴所形成的微反应器,能够限制颗粒的粒度,通过调节微乳液体系的参数,改变液滴的大小和形状,能够可控的制得具有不同尺度及形貌的单分散颗粒,从而控制杂化膜的结构形态^[11-12]。目前的研究中大多采用小分子表面活性剂作为乳化剂^[13],但小分子乳化剂在成膜过程中发生蒸发,一方面失去对纳米粒子的保护作用,使得粒子在聚合过程容易发生团聚^[14]。

针对这一问题,作者在前期工作中提出了以 PEO-PPO-PEO 三段聚合物(F127)作为表面活性剂,进行微乳液法制备有机-无机杂化膜的研究^[15]。在 F127 形成的反相微乳液体系中首先成功制备了粒径在 10 nm 以下的 AgCl 粒子,而后利用微乳液聚合制备了结构致密,形貌较好的 AgCl/F127-PMMA 杂化膜。由于大分子表面活性剂不需在聚合成膜过程中除去,因此仍能保持 AgCl 纳米粒子在后期聚合等过程中良好的分散性。这使该杂化膜在苯/环己烷的渗透汽化实验中,表现出了较好的分离性能。

杂化膜的分离性能和膜中 AgCl 粒子的粒径、数量和分散性密切相关,而微乳液体系中增容水量(ω)、AgNO₃ 和 NaCl 盐浓度决定了制备的 AgCl 粒子的粒径、数目和分散性。本文在前期工作的基础上^[15],首先系统研究了不同 ω 和盐浓度下微乳液中 AgCl 粒子形成和形貌的变化规律。而后通过多种实验手段探索 AgCl 粒子的形貌变化对聚合后杂化膜的结构和性能的影响,以期能得到有机-无机杂化膜性能的调控规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA),用 5% NaOH 溶液洗涤,然后用去离子水洗至中性,干燥,再进行减压蒸

馏;F127(SIGMA 公司),平均分子量 12 600,结构式为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{100}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)_{70}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_{120}$;硝酸银,氯化钠,均为分析纯。偶氮二异丁腈(AIBN),取一定量水浴 50 °C 加热溶于甲醇,滤去不溶物,滤液用冰盐浴冷却,过滤即得重结晶产物,在五氧化二磷下减压干燥。

紫外-可见分光光度(UV-2450),日本岛津公司;透射电镜(JEM-1230),日本 JEOL 公司;扫描电子显微镜(Hitachi S-4700),日本日立公司;高频超声振荡仪(KQ-200TDE),昆山市超声仪器有限公司; ζ 电位测定仪(SurPASS),奥地利 Anton Paar 公司。

1.2 反相微乳液的制备

反相微乳液的制备过程参照前期工作过程进行^[15]。将 F127 溶于纯化后的 MMA 中配成浓度为 $0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,在超声波下(超声频率 200 Hz,超声温度 30 °C)逐步加入不同浓度的 NaCl 或 AgNO₃ 水溶液,每次滴加完毕后超声振荡直至溶液充分溶解。为简明对比,同一制备试验中加入的 AgNO₃ 水溶液和 NaCl 水溶液物质的量浓度是相同的,即: $C_{\text{salt}}=C_{\text{AgNO}_3}=C_{\text{NaCl}}$ 。改变盐浓度时,加入的 AgNO₃ 水溶液和 NaCl 水溶液两者的浓度同时改变。

根据加入的 NaCl 和 AgNO₃ 水溶液中水的物质的量数 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 F127 的物质的量数 n_{F127} 之比计算微乳液体系中的增容水量 ω :

$$\omega = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{F127}}} \quad (1)$$

1.3 纳米 AgCl 粒子的制备及表征

纳米 AgCl 粒子的制备过程参照前期工作过程进行^[15]。将等量的 F127/MMA/(H₂O+NaCl)微乳液和 F127/MMA/(H₂O+AgNO₃) 微乳液在超声条件下混合 30 min,制得包含不同形貌纳米粒子(AgCl 或 Ag 粒子)的微乳液。通过紫外分光光度计、透射电子显微镜等分析微乳液中纳米粒子的形成和形貌。

1.4 AgCl/F127-PMMA 杂化膜的制备

AgCl/F127-PMMA 杂化膜的制备过程参照前期工作过程进行^[15]。在各个包含纳米粒子胶束的微乳液中加入引发剂偶氮二异丁腈(AIBN,单体量的 0.5%),置于 60~65 °C 水浴锅中搅拌反应,当体系达到一定粘度后即制得铸膜液。将配好的铸膜液静置脱泡后,将其倾倒在水平放置的洁净的玻璃板上,再以一块玻璃板小心盖于其上(用夹在中间的铜丝控制膜的厚度)继续在 60 °C 条件下反应 12 h,揭开玻璃板,即可制得均质杂化膜。均质杂化膜用于溶

胀性能测试。

采用聚砜膜(截留分子量为 20 000)作为底膜支撑制备复合膜。将配好的铸膜液静置脱泡后,将其倾倒在聚砜上,继续在 60 ℃条件下反应 12 h,可制得复合膜。通过扫描电子显微镜(SEM)分析杂化膜的形貌。扫描电镜测得复合膜复合层的厚度大约为 25 μm。复合膜杂化膜用于 SEM 分析及渗透汽化性能测试。

1.5 AgCl/F127-PMMA 均质杂化膜的溶胀性能测试

在测试前将均质杂化膜放在真空干燥箱中常温干燥 24 h 后,剪成小块(约 6 cm²)精确称量后分别浸泡在苯和环己烷体系中,每隔一段时间取出,用滤纸吸干膜面,称量。分别求出各种膜在苯与环己烷中的溶胀性能 A_r :

$$A_r = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 1000 \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (2)$$

m_1 为干膜重量, g; m_2 为溶胀后膜的重量, g

1.6 AgCl/F127-PMMA 复合杂化膜 ζ 电位测试

采用流动电位法测定杂化膜的 ζ 电位。根据经典的 Helmholtz-Smoluchowski(H-S)方程(3)计算膜的 ζ 电位。

$$\zeta = \frac{E_s}{\Delta P} \frac{\eta \lambda_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3)$$

式中, E_s 为流动电位, ΔP 为压力差, ε_r 和 ε_0 分别为相对介电常数和真空介电常数, λ_0 为溶液电导, η 为溶液粘度。测定采用的仪器是固体表面 ζ 电位测定仪(SurPASS),奥地利 Anton Paar 公司。

2 结果与讨论

2.1 微乳液中纳米 AgCl 粒子的形成

图 1 是 F127/MMA/(H₂O+NaCl) 与 F127/MMA/(H₂O+AgNO₃) 反相微乳液混合超声 30 min 后形成的纳米 AgCl 粒子的紫外-可见光谱图。从图 1 可以看出,光谱图中 292 nm 处都出现了共振吸收峰,文献和前期工作的结果均表明微乳液体系中形成了纳米 AgCl 粒子^[16-18]。另外从图中还可以看出,当盐浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 和 0.25 mol·L⁻¹ 时,光谱图中除 290 nm 之外在 420 nm 附近还出现明显的共振吸收峰,这是纳米 Ag 的特征吸收峰^[16]。随着盐浓度的增大,Ag 的共振峰变更明显。这是由于盐浓度较高时,微乳液在超声的过程中有部分 Ag⁺被还原,在水相中形成单质 Ag。Ag⁺浓度越大,形成的 Ag 越多,因此其特征吸收峰也越强。

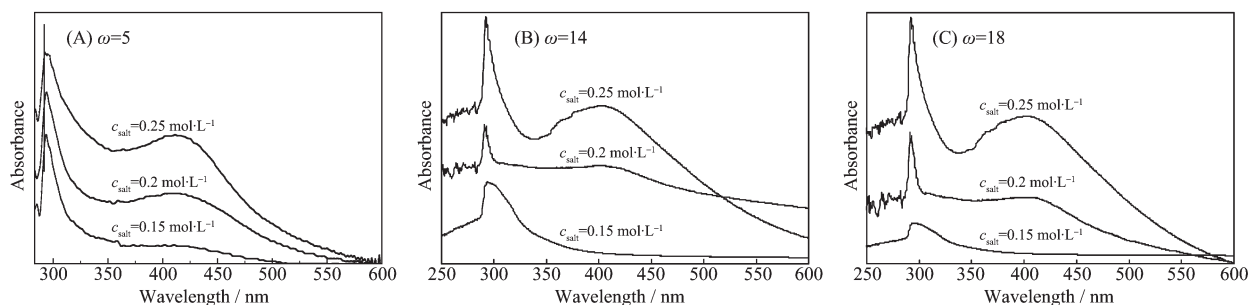


图 1 纳米 AgCl 胶束紫外可见吸收光谱图

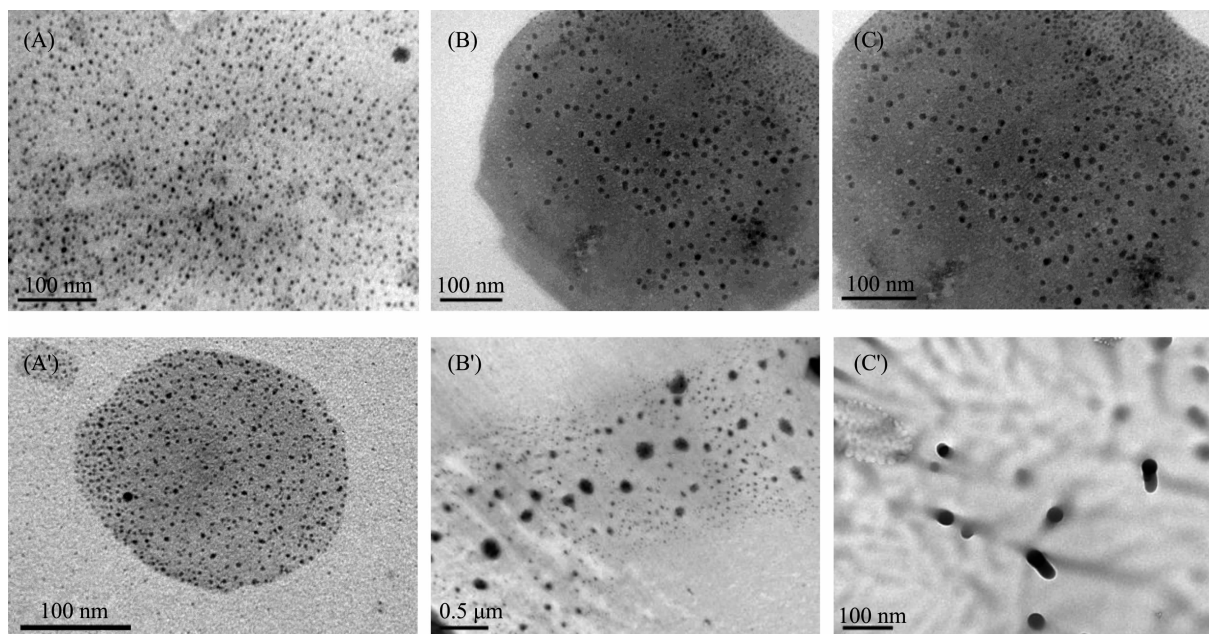
Fig.1 UV-visible spectra of AgCl nanoparticle

对比 3 个图 1-A、1-B、1-C 可知,不同 ω 下 AgCl 特征吸收峰随着盐浓度的变化趋势是不同的。当 $\omega=5$ 时,盐浓度增加还导致 AgCl 的吸收峰发生蓝移,吸收峰的半峰宽增大,这说明形成的纳米 AgCl 粒子粒径变小。而当 $\omega=14$ 和 18 时,AgCl 的吸收峰随着盐浓度的增加,变得非常尖锐,这说明此时体系中出现了大的 AgCl 粒子。这可能是由于较低的 ω 时,反相微乳液中的水主要以结合水的形式存在于反胶束中^[19],由于结合水的存在,胶束中物质的交换速率与晶核的生长速率都比较低。当盐浓度较低时,纳米 AgCl 粒子的形成速率较慢,Ag⁺和 Cl⁻主要

用于晶核的生长,而不是用于新核的形成,因而晶核数量较少,AgCl 粒子粒径较大;而盐浓度较高时,纳米 AgCl 粒子的形成速率较快,因而晶核数量多,有利于得到粒径较小的 AgCl 粒子^[16]。在 ω 较大时,增加盐浓度,胶束中物质的交换速率与晶核的生长速率升高,从而导致 AgCl 粒子生长而粒径变大^[20]。

2.2 纳米 AgCl 粒子的形貌分析

图 2 是在盐浓度分别为 0.15 mol·L⁻¹ 和 0.25 mol·L⁻¹ 时不同 ω 下反微乳液体系中制备的纳米 AgCl 粒子的透射电镜照片。从图中可以看出,所有的纳米 AgCl 粒子都为球形结构,平均粒径较小,粒



A, A': $\omega=5$; B, B': $\omega=14$; C, C': $\omega=18$; A, B, C: $C_{\text{AgNO}_3}=C_{\text{NaCl}}=0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; A', B', C': $C_{\text{AgNO}_3}=C_{\text{NaCl}}=0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

图 2 纳米 AgCl 的微乳液透射电镜图

Fig.2 TEM images and the corresponding particle size distribution

径分布较窄。另外, $\omega=5$ 时, 盐浓度增加形成的纳米 AgCl 粒子粒径变小, 而当 $\omega=14$ 和 18 时, 随着盐的浓度和 ω 的增大, AgCl 粒子的粒径随之变大, 与紫外可见吸收光谱的表征结果一致, 这也进一步验证了 2.1 中得到的结论。

2.3 杂化膜的 SEM 分析表征

图 3 是不同盐浓度下制备的 AgCl/F127-PMMA 杂化膜表面的扫描电镜照片。从照片中可以看出在盐浓度较低时, 杂化膜中 AgCl 粒子(白色小亮点)呈

球形, 且均匀分散在杂化膜中, 没有出现明显的团聚现象。但是在盐浓度较高时, 出现了非常明显的团聚现象, 这一方面可能是由于在高盐浓度下, 银的出现容易发生团聚。另一方面, 盐浓度较高时, 微乳液中粒子数量增加, 这使得粒子之间的间距变小, 因而在聚合过程中增加了粒子之间的团聚几率。聚合后杂化膜中粒子粒径有所增大, 这是由于聚合后 PMMA 对颗粒的包埋作用或少量 AgCl 的聚集而引起的^[14,21]。

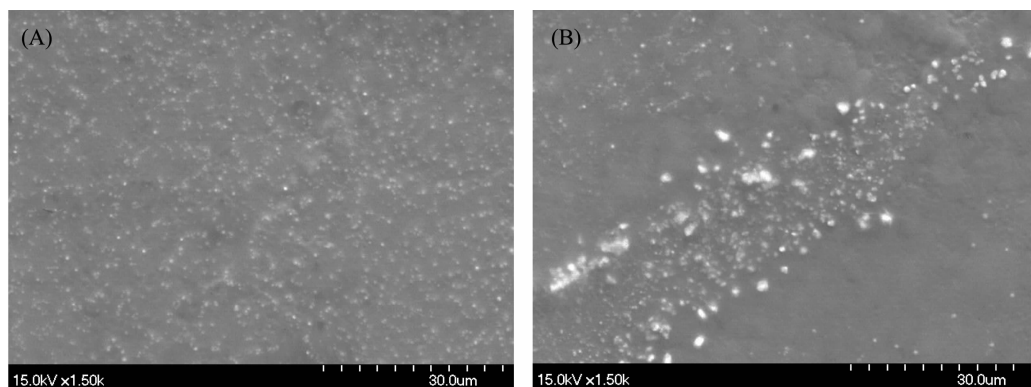


图 3 AgCl/F127/PMMA 杂化膜表面的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of AgCl/F127-PMMA hybrid membrane

2.4 杂化膜的 ζ 电位

ζ 电位反映了膜表面的荷电特性, 而该荷电特性又和杂化膜中 AgCl 纳米粒子的数目, 分散性和粒径密切相关。杂化膜中小粒径的 AgCl 纳米粒子

越多, 分布的越均匀, 则该膜的 ζ 电位越高^[22-23]。因此, 为了进一步探索 AgCl 的形貌等对杂化膜特性的影响, 作者利用 ζ 电位测定仪对膜表面的 ζ 电位进行了分析(图 4)。图 4 中杂化膜 ζ 电位表明 ω 为

14 时同个盐浓度下得到的杂化膜的 ζ 电位均是最高。根据文中的紫外吸收等分析和前期工作的结果, 作者认为这正是由于 ω 为 14 时杂化膜中小粒径的 AgCl 粒子较多且分散性也较好导致的。

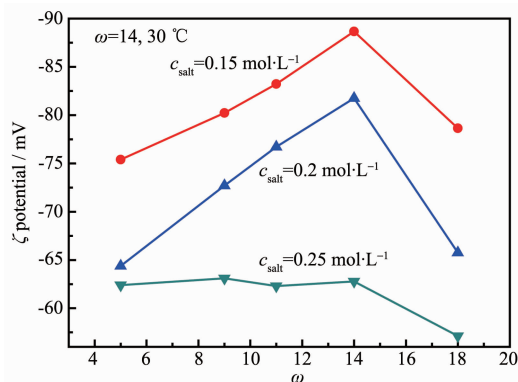


图4 盐浓度对杂化膜 ζ 电位的影响

Fig.4 Effect of ζ -potential of the hybrid membrane with C_{salt}

从杂化膜 ζ 电位的数据还可以看出, 相同 ω 下盐浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时杂化膜的 ζ 电位值最高, 盐浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 次之, 盐浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的杂化膜的 ζ 电位值最低。结合紫外和 SEM 的分析结果, 这可能是由于单质 Ag 粒子的出现导致的, Ag 粒子所带电荷远远小于 AgCl 粒子, 所以杂化膜中 Ag 粒子越多, 其 ζ 电位越小。

2.5 杂化膜的溶胀吸附性能

图 5、图 6 分别是杂化膜在苯、环己烷中的特性曲线。从图中可以看出, 杂化膜在环己烷中的溶胀性能远低于在苯中的溶胀性能, 这是由于膜中 Ag^+ 与苯环中 π 键之间存在着配位作用, 使杂化膜具有较高的对苯的吸附能力。而 Ag^+ 与环己烷之间不存在相互作用, 仅仅靠 PMMA 对环己烷的吸附, 因此杂化膜对环己烷的溶胀性能很小, 而且不同 ω 、盐浓度下杂化膜对环己烷吸附能力非常接近。

另外从图中还可以看出, $\omega=14$ 时, 几种盐浓度下 AgCl/PMMA-F127 杂化膜在苯中的溶胀性能都是最好的, 这是因为 $\omega=14$ 时, 杂化膜中 AgCl 粒子的形貌和分散性都是相同反应物浓度下最好的, 因此其对苯的吸附能力也是最强的。这与文中紫外可见吸收光谱等所得到的结果是一致的。对比 3 种盐浓度下得到的杂化膜在苯中溶胀性能可知, 当微乳液体系中 ω 相同时, 盐浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 下杂化膜在苯中的溶胀性能最优, 盐浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 次之, 盐浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的溶胀性能最弱。结合各个分析表征结果, 作者认为这是由于两方面的原因引起的。一方面, 高盐浓度下得到的杂化膜中 AgCl 粒子出现了明显的团聚。另一方面, 高盐浓度下微乳液体系中形成了单质 Ag, 而且随着盐浓度增加, 体系中单质 Ag 的数量明显增加。而单质 Ag

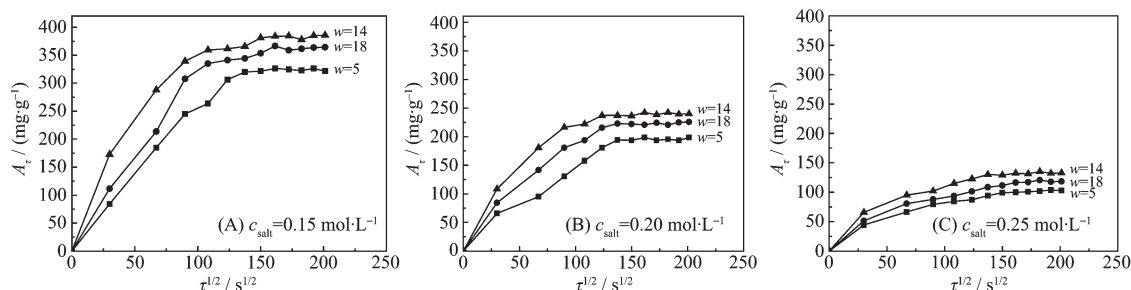


图5 杂化膜在苯中的溶胀特性曲线

Fig.5 Swelling characteristic of the hybrid membrane in benzene

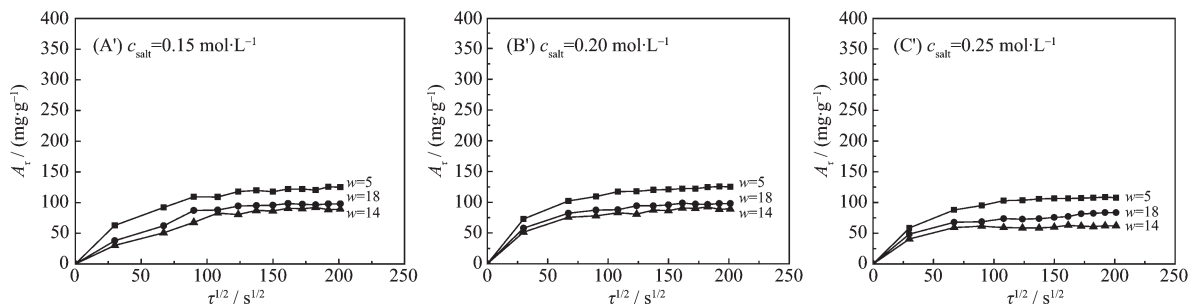


图6 杂化膜在环己烷中的溶胀特性曲线

Fig.6 Swelling characteristic of the hybrid membrane in cyclohexane

不能和苯分子中 π 键形成配合物,不能促进膜中苯的传递,因此高盐浓度下杂化膜的溶胀吸附性能较弱。杂化膜在苯中的溶胀性能的变化规律与杂化膜表面的 ζ 电位随反应条件变化规律一致。

3 结 论

(1) 低 ω 条件下,增加微乳液体系中的盐浓度,有利于获得更多小粒径的 AgCl 纳米粒子;而高 ω 条件下,盐浓度的增加导致体系中大粒子的形成。另外,盐浓度较高时不同增容水量下的微乳液体系中都将形成单质 Ag 纳米粒子。

(2) 当盐浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,小粒径的 AgCl 粒子均匀分散在杂化膜中。在高盐浓度下,杂化膜中的 AgCl 出现了非常明显地团聚。

(3) 不同盐浓度下, ω 为 14 时得到的杂化膜 ζ 电位均是最高,即杂化膜表面电荷密度较高;相同 ω 条件下盐浓度为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时杂化膜的 ζ 电位值最高,浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 次之,浓度为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的杂化膜的 ζ 电位值最低。

(4) AgCl 与环己烷之间不存在相互作用,杂化膜对环己烷的溶胀性能很弱;而杂化膜中 Ag^+ 与苯环中 π 键之间存在配位作用,因此对苯有较强的配位吸附能力,可实现杂化膜对苯的优先吸附溶胀作用;不同盐浓度下, ω 为 14 时 AgCl/PMMA-F127 杂化膜在苯中的溶胀性能都是最好的;当微乳液体系中 ω 相同时,盐浓度增加杂化膜在苯中的溶胀性能明显降低。

参考文献:

- [1] Sharma V K, Yngard R A, Lin Y. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**,**145**:83-96
- [2] Shen J N, Wu L G, Wang D H, et al. *Desalination.*, **2008**,**223**:425-437
- [3] Chung T S, Jiang L Y, Li Y, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**,**32**:483-507
- [4] CAO Cong-Rui(曹聪蕊), LAN Fang(蓝芳), CHEN Ning(陈宁), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(7):1104-1107
- [5] Joo S H, Kim J H, Kang S W, et al. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2007**,**45**:2263-2269
- [6] Kang S W, Char K, Kang Y S, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**:1308-1311
- [7] QU Ai-Lan(曲爱兰), CHENG Jiang(程江), YANG Zhuo-Ru(杨卓如). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(4):615-620
- [8] Vasudevan T, Das S, Debnath A K, et al. *J. Membr. Sci.*, **2009**,**342**:113-120
- [9] CAO Yong(曹勇), ZHOU Yu-Ming(周钰明), SHAN Yun(单云), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(3):331-336
- [10] CHEN Ri-Yao(陈日耀), CHEN Zhen(陈震), CHEN Xiao(陈晓), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(10):1790-1795
- [11] Harada M, Saijo K, Sakamoto N, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**,**343**:423-432
- [12] Solanki J N, Murthy Z V P. *Colloid Surf. A*, **2010**,**359**:31-38
- [13] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. *Chem. Phys.*, **2006**,**330**:495-500
- [14] Shen J N, Zheng X C, Ruan H M, et al. *J. Membr. Sci.*, **2007**,**304**(1):118-124
- [15] WU Li-Guang(吴礼光), XIANG Wen(项雯), DU Chun-Hui(杜春慧). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(1): 61-65
- [16] Pan H M, Yang B L, Li G Z, et al. *Chem. World*, **2005**,**46**:54-57
- [17] Bagwe R P, Khilar K C. *Langmuir*, **2000**,**16**:905-910
- [18] ZHANG Wan-Zhong(张万忠), QIAO Xue-Liang(乔学亮), LUO Lang-Li(罗浪里), et al. *Spectrosc. Spectr. Anal.(Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2009**,**29**(3):789-792
- [19] Pileni M P. *Langmuir*, **1997**,**13**:3266-3276
- [20] XU Wang-Hua(徐汪华), SHENG Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(2):258-262
- [21] QI Qiang(奚强), ZHAO Chun-Fang(赵春芳), LI Lei(李蕾), et al. *Chin. J. Chem. Phys.(Huaxue Wuli Xuebao)*, **2003**,**16**(2):135-140
- [22] ZHANG Xin-Miao(张新妙), LI Jing-Feng(李井峰), WANG Juan(王娟). *Chinese J. Modern Instruments.(Xiandai Yiqi)*, **2010**,**16**(3):42-48
- [23] WANG Meng(汪锰), AN Quan-Fu(安全福), WU Li-Guang(吴礼光), et al. *Chin. J. Anal. Chem.(Fenxi Huaxue)*, **2007**,**35**(4):605-610