

• 研究论文 •

超声-伏安法对饮用水中痕量铅(II)和铜(II)的检测研究

曾立平 许贺 邢苏洁 梁琳红 金利通*

(华东师范大学化学系 上海 200062)

摘要 以金纳米粒子修饰玻碳电极为工作电极, 采用超声-微分脉冲阳极溶出伏安法连续测定饮用水中痕量铅(II)和铜(II). 通过原子力显微镜(AFM)对金纳米粒子的形貌和大小进行表征, 对超声波提高伏安检测信号的工作机理作了比较详细的探讨. 实验结果表明, 超声波-伏安法提高了方法的灵敏度, 与传统的微分脉冲伏安法相比, Pb(II)和 Cu(II)的峰电流分别增大 10 倍和 8 倍. Pb(II)和 Cu(II)离子在质量浓度 $10\sim 250\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内成良好的线性关系, 相关系数分别为 0.9943 和 0.9985. 在含有 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II)和 $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)的溶液中重复测定 9 次, 其相对标准偏差为 3.5%和 2.2%, Pb(II)和 Cu(II)的检出限分别为 $0.3\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.1\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. 该方法成功应用于饮用水中痕量 Pb(II)和 Cu(II)的检测, 方法简便可靠, 具有实际应用意义.

关键词 超声; 溶出伏安法; 金纳米粒子; 铅; 铜

Sono-voltammetry for Determination of Trace Lead(II) and Copper(II) in Drinking Water

Zeng, Liping Xu, He Xing, Sujie Liang, Linhong Jin, Litong*

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

Abstract The simultaneous determination of trace Pb(II) and Cu(II) in drinking water by sono-differential pulse anodic stripping voltammetry on a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode was reported. The morphology and size of gold nanoparticles were characterized by atomic force microscopy (AFM). The principal mechanism of the sonochemical reactions that can improve the voltammetry signal was discussed. The results indicated that the sensitivity was improved by the sono-voltammetry. In comparison with the traditional different pulse voltammetry, stripping signals were enhanced 10 times for Pb(II) and 8 times for Cu(II), respectively. The good linear range was $10\sim 250\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for Pb(II), and $5\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for Cu(II) with correlation coefficients of 0.9943 and 0.9985, respectively. High reproducibility for the gold nanoparticle-modified glassy electrode was indicated from the relative standard deviations of 3.5% for Pb at $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ level and 2.2% for Cu at $20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ level ($n=9$). The limits of determination were $0.3\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ for Pb and $0.1\ \text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ for Cu. Finally, this proposed method was successfully applied to the determination of Pb and Cu in drinking water. The great advantages of the proposed method were characterized by the simplicity, reliability and usefulness for application.

Keywords ultrasound; stripping voltammetry; gold nanoparticle; lead; copper

超声波化学又称声化学, 主要是指利用超声能量加速和控制化学反应, 提高反应产率和引发新的化学反

应, 是声学 with 化学相互交叉渗透而发展起来的一门新兴的学科^[1], 是声学和化学的前沿学科之一. 超声波在电

* E-mail: ltjin@chem.edu.cn

Received July 2, 2008; revised September 25, 2008; accepted October 30, 2008.

上海市世博会专项基金 (No. 06dz05824) 资助项目.

化学方面也有不少应用, 主要包括电极动力学过程的考察^[2,3]、电导率的测定^[4]、电镀、电合成^[5,6]和纳米材料的制备等等. 超声波与电化学的结合具有许多潜在的优点^[7-12], 如: 清洗和去污电极表面, 加速液相质量传递; 增强电化学发光; 提高电合成反应的速率等. 近年来, 超声波在电化学, 特别是在电分析化学方面的研究已成为科研工作者关注的热点.

纳米材料由于其独特的优点, 成为人们关注的焦点和研究的重要领域^[13,14]. 纳米材料具有小尺寸效应, 表面效应、体积效应和介电限域效应等不同于块体材料和原子或分子的介观性质. 当利用纳米材料对电极进行修饰时, 除了可将材料本身的物化特性引入电极界面外, 同时也会拥有纳米材料的大比表面积, 粒子表面带有较多功能基团等特性, 从而对某些物质的电化学行为产生特有的催化效应^[15,16]. 另外, 还可降低过电位, 提高电化学反应的速率、增强电极的选择性和灵敏度^[17-19]. 因此, 纳米材料在电学、光学、磁学等方面具有广泛的应用^[20-22].

近年来, 虽然超声波技术在电化学检测领域已经得到初步的应用, 但将纳米材料应用于超声-伏安法检测重金属离子的研究还少见报道. 本文以 pH 5.5 的醋酸-醋酸钠缓冲溶液为电解质, 金纳米粒子修饰玻碳电极为工作电极, 采用超声-微分脉冲阳极溶出的协同作用检测 Pb(II)和 Cu(II). 该方法成功地用于饮用水中微量和痕量铅和铜的测定, 结果令人满意.

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

所有的电化学实验均利用 CHI1211 电化学分析仪(上海辰华仪器公司)完成. 工作电极为金纳米粒子修饰玻碳电极(电极面积为 0.07 cm^2), 参比电极和辅助电极分别为 Ag/AgCl(饱和 KCl)和铂丝电极. KQ3200DA 型数控超声波清洗器购自昆山市超声仪器有限公司. 超声-微波协同萃取仪购自上海新拓微波溶样测试技术有限公司. 铜、铅标准溶液($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 原子吸收标准液, 国家标准物质研究所), 按所需浓度进行稀释. 所用氯金酸(国药集团化学试剂有限公司)溶液由 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 来配制. 实验用水为亚沸蒸馏水.

1.2 实验方法

1.2.1 金纳米粒子修饰电极的制备

将玻碳电极在金相砂纸上磨平后, 用 Al_2O_3 ($0.05 \mu\text{m}$)悬浊液在麂皮上打磨抛光成镜面, 并依次在无水乙醇和水中超声清洗, 时间均为 5 min. 在 $0.1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAuClO_4 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 混合溶液中, 以裸玻碳电

极为工作电极, Ag/AgCl 和铂丝分别为参比电极和辅助电极, 设置沉积电位 -0.01 V , 沉积时间 120 s, 即得金纳米粒子修饰玻碳电极.

1.2.2 实验过程

取 5 mL $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ 缓冲液(pH 5.5)于电解池中, 通氮除氧 10 min 后, 加入适量铅和铜标准溶液. 金纳米粒子修饰玻碳电极作为工作电极, Ag/AgCl 和铂丝作为参比电极和辅助电极, 采用恒温流动水浴槽控制实验过程的温度, 其中恒温槽中恒温水温度为 $18 \text{ }^\circ\text{C}$. 设置富集电位为 $E_{\text{dep}} = -0.9 \text{ V}$, 富集时间 $t = 120 \text{ s}$. 在电化学富集过程中加入超声波, 使得富集过程和超声同时进行. 富集结束静止 10 s 后, 应用微分脉冲阳极溶出伏安法, 在 $-0.8 \sim 0.2 \text{ V}$ 之间由负向正电位方向扫描, 金属离子溶出. 每次在溶出后, 设置电位 $E = +0.5 \text{ V}$, 清洗电极表面, 清洗时间 30 s. 在沉积和清洗过程中加入超声波, 溶出过程中, 超声停止. 根据各金属元素溶出峰电位进行定性分析, 各金属元素溶出峰电流在一定范围内和溶液中金属离子含量成正比的原理进行定量.

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子的 AFM 表征及其电化学应用

不同的电沉积时间对制备金纳米粒子产生不同的影响. 图 1 为富集时间为 120 s (a)和 360 s (b)所得到的金纳米粒子 AFM 表征图. 从图 1 可以看出, 在其它条件相同的情况下, 富集时间太长会导致金纳米粒子粒径增大, 且颗粒不均匀. 当富集时间为 120 s 时, 所得到的金纳米粒子致密, 均匀, 平均粒径为 60 nm. 本实验采用沉积时间为 120 s 所制备的金纳米粒子修饰电极.

图 2 为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II)和 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)在裸玻碳电极(a)和金纳米粒子修饰玻碳电极(b)的溶出伏安图. 从图中可以看出, Pb(II)和 Cu(II)在裸玻碳电极上出现非常小的溶出峰(a). 与此相比较, Pb(II)和 Cu(II)在金纳米粒子修饰电极上, 产生更灵敏、尖锐的溶出伏安峰(b). Pb(II)和 Cu(II)的溶出电流均增大近一个数量级, 且其峰电位正移. 由此可见, 金纳米粒子对 Pb(II)和 Cu(II)有较好的响应, 相比于裸玻碳电极, 金纳米粒子的存在, 更有利于溶液中的金属离子靠近电极表面, 通过离子交换, 达到更有效的富集金属离子的目的, 从而增加溶出电流.

2.2 超声波应用于电分析化学的作用机理

超声波的空化作用是溶液超声效应的主动力, 超声空化是一个复杂的物理过程, 是指溶液中的微小气泡在超声作用下被激活, 表现为气泡振荡, 生长, 收缩, 崩

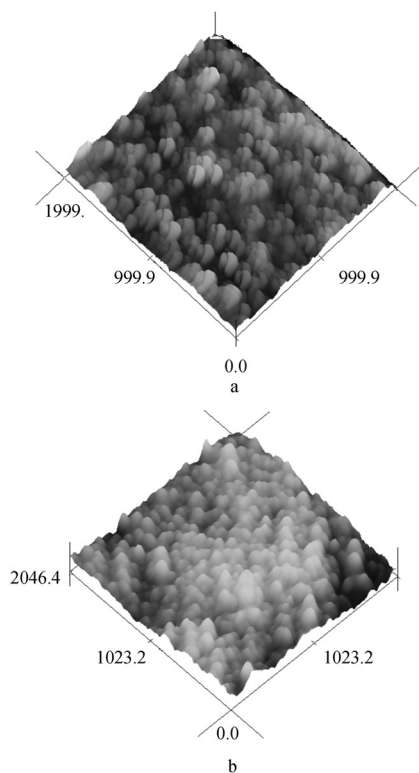


图1 金纳米粒子的 AFM 表征图: 120 s (a), 360 s (b)

Figure 1 AFM characterization of gold nanoparticles: 120 s (a), 360 s (b)

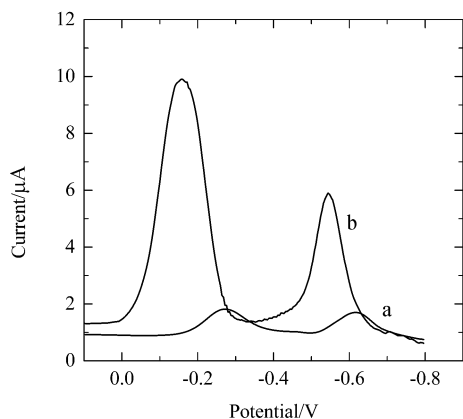


图2 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II)和 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)在裸玻碳电极(a)和金纳米粒子修饰玻碳电极(b)的溶出伏安比较图

Figure 2 Comparative stripping voltammograms of Pb(II) and Cu(II) at bare glassy carbon electrode (a) and gold nanoparticles modified glassy carbon electrode (b)

溃的过程. 该过程可以看作是一个聚集声场能量并释放的过程, 即指在超声场膨胀阶段气泡急剧膨胀, 而在压缩阶段急剧缩小, 膨胀和压缩均可视为绝热过程. 气泡被绝热压缩后急剧升温, 直至崩溃. 当空化泡聚集了足够多的声能而达到崩溃时, 在液体内部产生一个强压力, 压力可达 5×10^7 Pa. 空化泡崩溃后, 还会在溶液中

形成强烈的冲击波和微射流, 能够引起溶液强制对流, 从而强化了传质, 降低了由于浓度梯度引起的过电位. 图 3(a)为超声空穴现象出现在溶液中, 气泡经历了一个不断膨胀的过程, 最终崩溃; 图 3(b)为在电极表面的气穴现象, 当固-液界面受到强声波作用时, 会产生瞬时空穴, 快速崩溃, 产生巨大的能量.

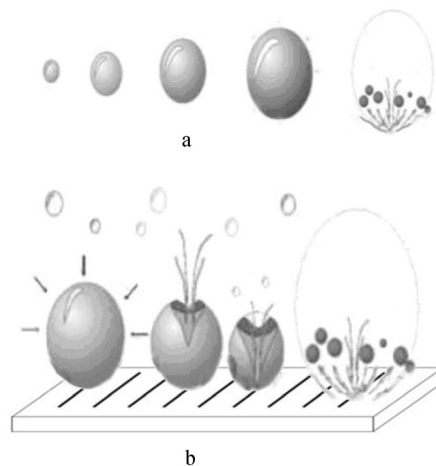


图3 溶液中的气穴爆炸(a)和电极表面的气穴爆炸(b)

Figure 3 Cavitation bubble collapse in bulk solution (a) and cavitation collapse at a surface such as an electrode face (b)

由于空化作用引起的瞬间高温, 形成了活态的氢原子, 有利于提高金属离子的沉积速率, 其可能的作用机理如下:



大量自由基的产生增强了分子碰撞, 增加了活化分子数目, 加速了金属离子的沉积速度. 因此, 超声波可以极大地增强金属离子的沉积速度.

此外, 伴随超声空化产生的微射流和冲击波等引起的液流的宏观流动, 以及微粒的高速碰撞, 使涡流扩散加强, 从而引起促进物质传递的作用. 而超声空化的冲击波破坏了电极表面不溶性污物, 从而清洗了电极表面, 使得新的表面暴露给电解液, 增大了电极的比表面积, 从而加快了反应的速率.

强调超声空化是声化学反应主动力时, 还必须要注意到超声波的热效应对化学反应的贡献. 热效应是溶液吸收超声波能量引起溶液本身温度升高所产生的超声效应, 由于本文实验在恒温条件下进行, 溶液主体温度变化不大. 因此在本文中, 热效应对反应速率的提高可以忽略.

图 4 为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II)和 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)在不同富集条件下的溶出伏安图. 从图中可以看出, Pb(II)和 Cu(II)在静止条件下富集(曲线 a), 得到非常小的溶出峰,

峰电流分别为 0.08 和 0.2 μA . 在搅拌富集的条件下(曲线 b), Pb(II)和 Cu(II)在工作电极上出现较为灵敏的溶出峰, 峰电流分别为 0.5 和 1.3 μA . 但是, 与搅拌富集相比, 超声富集条件下(曲线 c), Pb(II)和 Cu(II)产生更灵敏、尖锐的溶出峰, 峰电流分别为 5.6 和 9.8 μA . 由此可见, 超声波富集可以极大地提高检测的灵敏度. 超声富集条件下, Pb(II)和 Cu(II)的阳极溶出峰电流大小与无超声辐射相比高出近一个数量级.

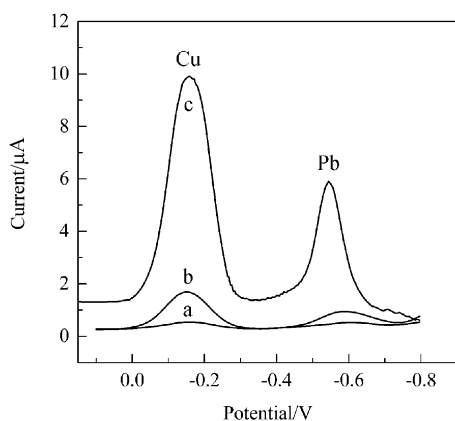


图 4 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II)和 $40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)在不同条件下的溶出伏安图

Figure 4 The stripping voltammograms of Pb(II) and Cu(II) at different conditions

(a) deposited with stillness, (b) stirring operation, (c) ultrasonic radiation

2.3 pH 值的影响

在上述实验条件下, 考察了酸度对 Pb(II)和 Cu(II)溶出峰高的影响, pH 值的改变影响金属离子的活性. 图 5 为不同 pH 值对 Pb(II)和 Cu(II)峰电流的影响. 从图中可以看出, 当 pH 值从 3.0 增加到 5.5 时, Pb(II)和 Cu(II)峰电流随着 pH 值的增加而增加, 而且, Pb(II)峰电流受

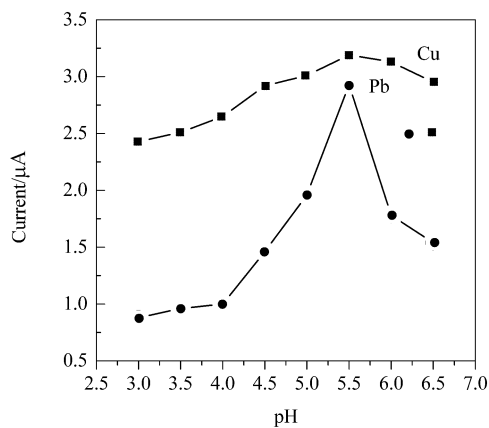


图 5 超声辐射下 pH 值对 Pb(II)和 Cu(II)峰电流的影响

Figure 5 The effect of pH on peak currents of Pb(II) and Cu(II) under ultrasonic conditions

pH 值的影响更大. 当 pH 值超过 5.5 时, Cu(II)的峰电流缓慢下降, 而 Pb(II)峰电流急剧下降. 原因可能是, pH 值过低, 金纳米粒子受氢波的干扰严重, 因此电极的灵敏度降低. 而 pH 值过高, Cu(II)可能水解, 而 Pb(II)的价态可能会发生变化. 在 pH 为 5.5 的缓冲溶液中, Pb(II)和 Cu(II)都得到了灵敏度高、波型好的阳极峰. 因此, 优化的 pH 值为 5.5.

2.4 超声功率的影响

在前述实验条件下, 本文考查了功率为 60~150 W 范围内, 超声功率对 Pb(II)和 Cu(II)的溶出峰电流的影响, 实验结果如图 6 所示, 结果表明, 随着超声功率的增加, Pb(II)和 Cu(II)的溶出峰电流也依次增加. 在 60~105 W 范围内, Pb(II)和 Cu(II)的溶出峰电流增加很大, 但是超出 105 W 时, 增加幅度变小, 可能是由于电极表面趋于饱和的原因. 出于对电解池及其周围环境温度的控制, 本实验采用 105 W 为最佳功率.

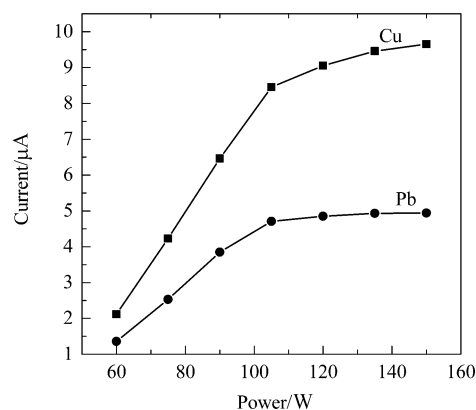


图 6 超声波功率与 Pb(II)和 Cu(II)峰电流的关系

Figure 6 Effect of the power of ultrasonic radiation on the peak currents of Pb(II) and Cu(II)

2.5 富集时间和电压的影响

在上述实验条件下, 我们考察了富集电压对 Pb(II)和 Cu(II)溶出峰电流的影响. 富集电位在 $-0.4 \sim -0.9$ V 范围内, Pb(II)和 Cu(II)的峰电流都随着电压的变负而增大, -0.9 V 达到最大值. 当负于 -0.9 V 时, 峰电流趋于平缓, 且受氢的过电位影响较为严重, 背景电流开始增大. 因此优化的富集电压为 -0.9 V.

本文同时研究了富集时间在 0~300 s 范围内对 Pb(II)和 Cu(II)溶出峰电流的影响. 结果表明, 较短的富集时间, Pb(II)和 Cu(II)的峰电流都随着富集时间的增加而增大, 在 30~180 s 范围内, 峰电流和富集时间成良好的线性关系. 但是, 随着富集时间的增加, 240 s 后, 峰电流和富集时间偏离线性, 溶出电流增加缓慢, 曲线变得平缓, 这可能因为电极表面达到饱和所致. 因此, 本文选择最佳的富集时间为 120 s.

2.6 工作曲线, 线性范围和检出限

采用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液(pH 5.5)作为空白, 按照选定的最佳实验条件, 采用标准加入法, Pb(II)和 Cu(II)每次加入量为 10 和 $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 对这两种离子进行了线性范围、精密度和检出限的检测. Pb(II)和 Cu(II)两种离子在浓度 $10\sim 250 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $5\sim 200 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, 其峰电流与浓度成良好的线性关系, 线性方程和相关系数分别如下:

$$Y=0.0222 C_{\text{Pb}}-0.0332 \quad R^2=0.9936$$

$$Y=0.1989 C_{\text{Cu}}+1.2453 \quad R^2=0.9984$$

用同一支金纳米粒子修饰的玻碳电极在含有 $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb(II)和 $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu(II)的溶液中重复测定 9 次, 富集时间为 120 s , 计算出 Pb(II)和 Cu(II)的相对标准偏差分别为 3.5% 和 2.2% , 证明该电极具有良好的重现性和稳定性. 在富集时间为 120 s 的上述实验条件下, 计算出 Pb(II)和 Cu(II)的检出限分别为 0.3 和 $0.1 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$.

3 应用于饮用水中痕量铅和铜的分析

取待测饮用水水样 2 mL , 用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc-HAc 缓冲溶液(pH 5.5)稀释到 5 mL 置于电解池中, 按上述实验方法对水体中的 Pb(II)和 Cu(II)直接进行检测. 图 7 为金纳米粒子修饰玻碳电极在超声辐射条件下对饮用水中 Pb(II)和 Cu(II)测定的溶出伏安图. 采用标准加入法对饮用水样中的痕量 Pb(II)和 Cu(II)进行定量测定, 加入 Pb(II)和 Cu(II)的标准量分别为 5 和 $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 从图中可以看出, 饮用水样品溶液中的 Pb(II)和 Cu(II)在金纳米粒子修饰玻碳电极上出现良好的溶出峰, 峰电位分

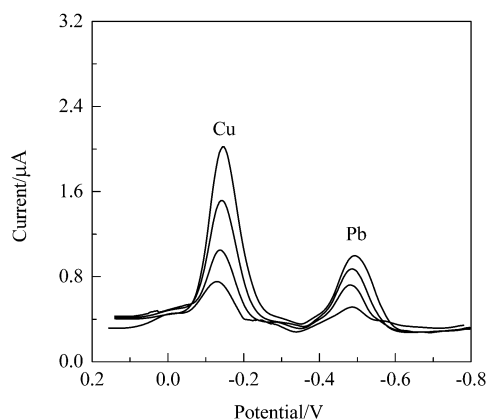


图 7 金纳米粒子修饰电极在超声辐射条件下对饮用水中 Pb(II)和 Cu(II)测定的溶出伏安图

Figure 7 The stripping voltammograms for detection of Pb(II) and Cu(II) in drinking water sample by sono-stripping voltammetry on gold nanoparticles modified glassy carbon electrode

别为 -0.14 和 -0.49 V , 加入标准溶液后, Pb(II)和 Cu(II)在其峰电位处, 电流都有明显的增加. 通过标准加入法计算得到饮用水中 Pb(II)的含量为 $3.86 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, Cu(II)的含量为 $14.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 同样的样品通过石墨炉原子吸收法检测, 测定的结果分别为 3.73 和 $14.3 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 证明本文提供的方法具有良好的可靠性和准确度.

4 结论

本文以金纳米粒子修饰玻碳电极为工作电极, 采用超声-微分脉冲阳极溶出伏安法测定饮用水中痕量铅和铜. 超声可以加快电极表面传质速度, 提高了富集效率, 该方法与传统的微分脉冲阳极溶出伏安法相比, 极大地增强了两元素的阳极溶出峰电流. 本文中还对超声-伏安法能提高检测灵敏度的工作机理作了比较详细的探讨. 实践表明, 超声-伏安法是一种极有应用前景的分析方法.

References

- Sostaric, J. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3248.
- Banks, C. E.; Compton, R. G. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 329.
- Banks, C. E.; Hyde, M. E.; Tomcik, P.; Jacobs, R.; Compton, R. G. *Talanta* **2004**, *62*, 279.
- Lee, C.-W.; Compton, R. G.; Eklund, J. C.; Waller, D. N. *Ultrason. Sonochem.* **1995**, *2*, 59.
- Gil, S.; Lavilla, I.; Bendicho, C. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 6260.
- Wang, H.; Zhu, J. J.; Zhu, J. M.; Chen, H. Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3848.
- Jensen, J. A.; Pocwiardowski, P.; Persson, P. A.; Hultman, L.; Moller, P. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 732.
- Schueller, B. S.; Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4912.
- Tuulmets, A.; Salmar, S.; Hagu, H. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 12891.
- Wheatley, M. A.; Lathia, J. D.; Oum, K. L. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 516.
- Chorazewski, M.; Tkaczyk, M. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1825.
- Li, T.-S.; Yin, Q.-G. *Sonochemistry*, Science Press, Beijing, **1995**, p. 212 (in Chinese). (李廷盛, 尹其光, 超声化学, 科学出版社, 北京, **1995**, p. 212.)
- Ramallo, J. M.; Ledesma, E. J.; Requejo, F. G.; Rodriguez, J. A.; Kim, J. Y.; Rosas, R.; Dominguez, J. M. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 20005.
- Jacob, D. S.; Bitton, L.; Grinblat, J.; Felner, I.; Koltypin, Y.; Gedanken, A. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3162.
- Albinati, A.; Faccini, F.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Rizzato,

- S.; Venzo, A. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3459.
- 16 Dong, J.-P.; Qu, X.-M.; Wang, L.-J.; Wang, T.-L. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2405 (in Chinese).
(董俊萍, 曲晓敏, 王利军, 王田霖, 化学学报, **2007**, *65*, 2405.)
- 17 Li, W. Z.; Xie, S. S.; Qian, L. X. *Science* **1996**, *274*, 1701.
- 18 Li, L.; Xiang, H. *Functional Materials and Nano-technology*, Chemical Industry Press, Beijing, **2002**, p. 12 (in Chinese).
(李玲, 向航, 功能材料与纳米技术, 化学工业出版社, 北京, **2002**, p. 12.)
- 19 Kang, M. S.; Martin, C. R. *Langmuir* **2001**, *17*, 2753.
- 20 Shen, J.; Huang, S.-S.; Peng, B.; Qu, Y.-X.; Li, R.-N. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 2533 (in Chinese).
(沈健, 黄杉生, 彭斌, 屈永霞, 李瑞娜, 化学学报, **2007**, *65*, 2533.)
- 21 Ravishankar, R.; Kirschhock, C. A.; Gerrits, P. K.; Feijen, E. P.; Grobet, P. J.; Vanoppen, P.; Schryver, F. D.; Mieke, G.; Fuess, H.; Schoeman, B. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 4960.
- 22 Hu, Y.; Tan, O. K.; Pan, J. S.; Yao, X. *J. Phys. Chem.* **2004**, *108*, 11214.

(A0807021 Sun, H.; Lu, Z.)