

灰白黑纳米微粒铁酸钴的共振散射光谱研究

蒋治良¹, 罗杨合¹, 刘凤志¹, 刘绍璞²

(1. 广西师范大学 材料科学与工程研究所, 广西 桂林 541004; 2. 西南师范大学 环境化学研究所, 重庆 400715)

摘要: 采用共沉淀-酸蚀法制备液相 CoFe_2O_4 纳米粒子. TEM 和 STM 表明 CoFe_2O_4 纳米粒子呈球形, 粒径为 12 nm. 当 CoFe_2O_4 纳米粒子浓度低于 $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时在 400, 470, 510, 800 和 940 nm 产生 5 个共振散射峰以它作模型, 结合已有的实验结果提出了界面共振吸收概念和灰白黑纳米微粒共振散射原理, 解释了 CoFe_2O_4 纳米粒子等体系的共振散射光谱. 探讨了共振散射光谱分析体系的选择及提高方法选择性的途径.

关键词: CoFe_2O_4 纳米粒子; 灰白黑粒子散射; 界面共振吸收; 共振散射光谱

中图分类号: O 614. 123

文献标识码: A

文章编号: 1001-6600(2003)02-0052-08

激光散射技术已用于化学、物理、材料、生物医学等研究领域. 由于受激光光源的限制, 仅能获得某一波长或较窄范围的共振散射光信号. 1993 年, Pasternack 等人首次在较宽范围(200~ 1000 nm)获得与激发波长相同的共振(瑞利)散射光谱, 建立了共振散射光谱技术, 并在研究生物大分子的聚集作用时显示出非常高的灵敏度^[1]. 与此同时, 国内西南师范大学和北京大学等高校先后将共振散射光谱、1/2 分频共振散射光谱(二级散射光谱)、2 倍频散射光谱(反二级散射光谱)用于痕量无机物、蛋白质、DNA 以及生物化学等研究领域, 均获得了很好的效果^[2~ 12]. 我们率先采用共振散射光谱对液相 Ag, AgCl, Ag/AgCl, TiO_2 纳米粒子、明胶、淀粉高分子液固体系、聚丙烯酰胺气泡气液体系及烟雾气固体系等进行研究^[13~ 18], 发现液相纳米粒子和超分子的粒径、形貌、吸光特性、光源、检测器以及同步扫描速度等是影响共振散射光谱的主要因素. 液相纳米粒子和超分子体系中界面的存在是产生共振散射的根本原因, 共振散射是由于液相纳米粒子和超分子界面电子与激发光相互作用的结果, 共振散射是纳米微粒体系呈色的又一重要原因. 用超分子界面能带理论解释了金纳米粒子的颜色与粒径的关系^[15], 建立并验证了共振散射光强度函数^[16], 提出了分频共振散射和倍频散射原理, 预测和解释了液相纳米粒子、超分子、细胞、细菌等的非线性共振散射实验结果. 磁性纳米粒子(如 CoFe_2O_4)作为新兴的功能材料在生物医学、分离科学等工程技术中具有广泛的应用前景, 其合成、表征和应用倍受人们青睐^[19~ 21]. 但迄今尚未见 CoFe_2O_4 纳米粒子共振散射光谱、共振散射光谱解释、纳米微粒的界面共振吸收以及灰白黑粒子体系共振散射光谱原理的研究报道^[12, 22, 23]. 本文以 CoFe_2O_4 纳米粒子作模型进行这方面的研究, 探讨不同条件下共振散射光强度与界面共振吸收的关系, 解释液相 CoFe_2O_4 纳米粒子等体系的共振散射光谱, 并对如何选择共振散射光谱分析体系及提高方法的选择性进行探讨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RF-540 型荧光分光光度计(日本); U-3400 型紫外可见分光光度计(日本); H-600 型透射电镜(日本); CSTM-9000 型扫描隧道显微镜, Pt/Ir(物质的量之比为 80:20)合金针尖, 用机械剪切法制备, 采用恒流模式.

收稿日期: 2002-09-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20175018); 广西自然科学基金资助项目(0144003); 广西教育厅科研基金资助项目

作者简介: 蒋治良(1965—), 男, 广西全州人, 广西师范大学教授, 博士

液相 CoFe_2O_4 纳米粒子: 采用共沉淀-酸蚀法制备磁性液体^[20], 经透析^[24], 采用5-氯-[4-(2-吡啶偶氮)]-1,3-二氨基苯分光光度法测定透析袋中钴含量为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 即 CoFe_2O_4 纳米粒子的浓度为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$.

1.2 实验方法

量取一定量 CoFe_2O_4 纳米粒子溶液(或其他物质)用蒸馏水稀释至10mL, 置于荧光分光光度计上, 在 $\lambda_{\text{ex}} - \lambda_{\text{em}} (\Delta\lambda) = 0$ 条件下同步扫描, 绘制共振散射光谱

2 结果与讨论

CoFe_2O_4 纳米粒子呈球形(图1), 其平均粒径为12nm. 由于纳米粒子具有较高比表面能而易聚集^[18], 这可直接从液相 CoFe_2O_4 纳米粒子的扫描隧道显微图得到证实(图2), 即液相 CoFe_2O_4 纳米粒子除少数以单个纳米粒子存在, 多数呈数个形态为球形的纳米粒子构成的聚集体, 而聚集体之间的分散较好.

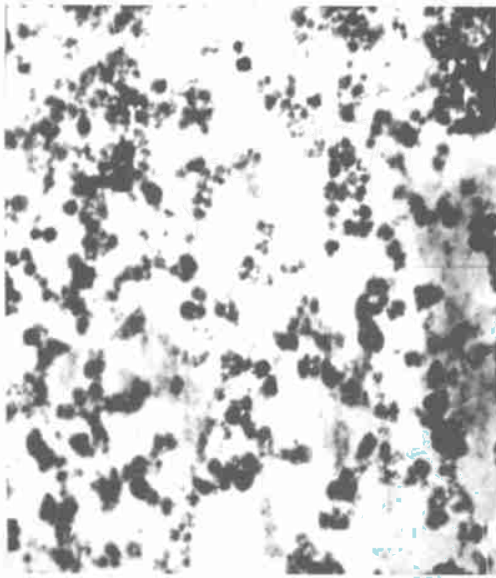


图1 CoFe_2O_4 纳米粒子 TEM 图

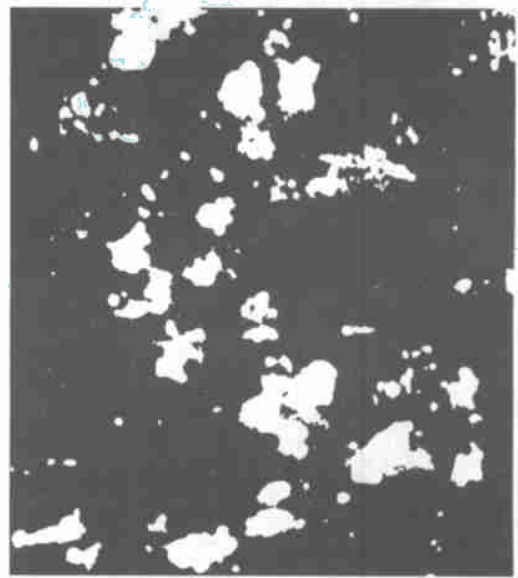


图2 CoFe_2O_4 纳米粒子 STM 图

2.1 液相 CoFe_2O_4 纳米粒子的吸收光谱

光子与物质(如粒子即原子、分子、离子、超分子、纳米粒子、微粒等)作用的本质是光子的吸收和发射(如荧光、磷光、散射等)或电子跃迁, 发射的前提是吸收(或激发). 荧光、磷光、散射既有区别(如有不同的跃迁机理), 又有联系(如均是粒子对光子的吸收而后电子从激发态跃迁到相应的基态的发光). 液相荧光和磷光对应于分子吸收和发光, 虽然也有散射, 但与液相超分子、纳米粒子、微粒(如细胞、细菌、微乳液、烟雾等)的散射比较, 其散射非常微弱. 液相超分子、纳米粒子和微粒体系散射的本质是界面的存在, 界面分子或原子与体相中的分子或原子有着不同的特性, 如比表面能、对光的反射和折射以及衍射(后三者总称为散射特性)等. 因此, 有界面存在的液相超分子、纳米粒子和微粒体系的吸收(总吸收 A_{t} , 与浊度相同)与单相体系的分子吸收(A_{m})有其不同之处. 当一束光通过液相超分子、纳米粒子和微粒体系时, 一方面产生如匀相体系的分子吸收, 如果是非荧光或磷光体系, 则这种光吸收主要是转化为热能等; 另一方面是超分子、纳米粒子和微粒的界面所产生的“吸收”, 这种吸收称之为界面共振吸收(Interface Resonance Absorption, A_{R})(图3,4). 共振吸收在光学、声学等领域中普遍存在^[25], 如原子共振吸收、无反冲核共振吸收. 在纳米粒子(超分子、微粒)与光相互作用时, 纳米粒子从其(界面超分子能带的)激发态^[18]跃迁到基态时将发出与其吸收光子能量相同的光子, 而这一光子有可能被处于基态的同类纳米粒子所吸收使该粒子处于激发态, 当然发出的光子亦能诱导激发态的电子跃迁到基态发光. 因此, 前者称之为纳米粒子共振吸

收, 后者称之为纳米粒子共振散射(或受激散射), 它是在多个方向上都有辐射的发光, 这与粉末随机激光辐射极为相似^[26]. 当纳米微粒浓度较低时, 界面共振吸收是产生共振散射的根本原因

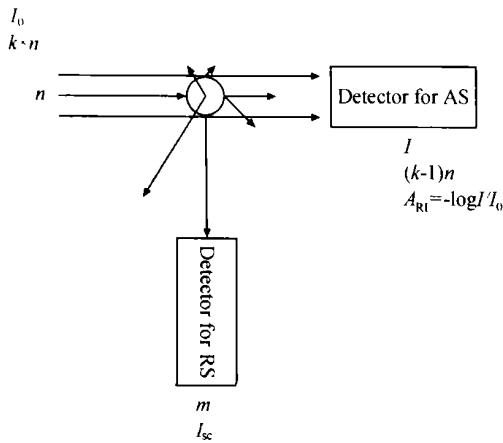


图3 导致纳米微粒散射的界面共振吸收
代表纳米微粒, I_0 代表入射光强度,
 I 代表透射光强度; I_{sc} 代表散射光强度

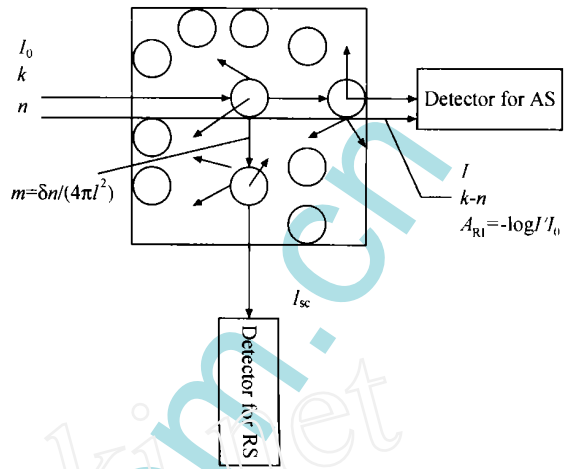


图4 导致纳米微粒二次散射的界面共振吸收
代表纳米微粒; I_0, k 代表入射光强度和光子数;
 I 代表透射光强度; I_{sc}, n 代表散射光强度和参与散射的光子数

仅考虑光子与纳米微粒的弹性碰撞 当纳米微粒浓度低时仅发生一次界面共振吸收和共振散射(图3). 令单位时间内与纳米微粒作用的光子数为 n , 入射光光子数为 $k \times n$, 每个光子的能量为 E , 检测器所占球面为 δ , 透过光完全接受, 则RS所接受的共振散射光光子数 m 为

$$m = \delta n / (4\pi r^2)$$

r 为纳米微粒到检测器的距离 如 $m \ll k \times n$, 则 m 对AS的贡献可忽略, 即 $I_0 = knE, I = (k-1)nE, I_{rs} = \delta nE / (4\pi r^2)$. 如无分子吸收等, 根据能量守恒定律有,

$$I_0 = I + I_{rs} (4\pi r^2) / \delta$$

根据吸光度的定义有,

$$A_{RI} = \log I_0 / I = \log [I_0 / (I_0 - I_{rs} \times 4\pi r^2 / \delta)] \tag{1}$$

$$I_{rs} = [I_0 - I_0 / (\log^{-1} A_{RI})] / (4\pi r^2 / \delta)$$

(1)式表明, 在其他条件一定时, 共振散射光强度愈大, 界面共振吸收愈大, 反之亦然 这与实验结果一致^[13,16,17]. 当纳米微粒浓度较高时, 假设仅发生二次共振散射和界面共振吸收(图4), AS接受到的光子主要是二次共振散射光子, 即透射光很弱 则一次共振散射光光子数 m 为

$$m = \Delta n / (4\pi l^2)$$

l 为第一次与入射光子作用的纳米微粒到一次散射光子与另一纳米微粒之间的距离 Δ 为二次共振散射纳米微粒所接受一次散射光子的球面面积 RS接受的二次共振散射光子 j 为

$$j = \Delta n / (4\pi l^2) \times \tau / (4\pi p^2)$$

p 为二次共振散射纳米微粒到检测器的距离, τ 为检测器所占球面 总的二次散射光子数为

$$n = I_{rs} (4\pi l^2) (4\pi p^2) / \Delta \tau E$$

则有,

$$I_{rs} = \Delta n E / (4\pi l^2 / 3) \times \tau / (4\pi p^2 / 3)$$

$$I = \Delta n E / (4\pi l^2 / 3) \times \tau / (4\pi p^2 / 3) + (k - n) E$$

$$= I_{rs} + (k - n) E$$

$$A_{RI} = \log I_0 / I = \log \{ I_0 / [I_{rs} + (k - n) E] \} \tag{2}$$

$$I_{rs} = I_0 / (\log^{-1} A_{RI}) - (k - n) E$$

(2)式表明, 当发生二次共振散射和界面共振吸收即 k 与 n 相近时, 共振散射光强度愈小, 界面共振吸收愈大. 当 $K = n$ 时, (2)式简化为

$$A_{RI} = \log I_0/I = \log I_0/I_{rs}$$

$$I_{rs} = I_0/(\log^{-1} A_{RI})$$

这与铂、碳素纳米微粒体系及本实验结果一致

紫外可见吸收光谱(图5)表明, 液相 CoFe_2O_4 纳米粒子(浓度低于 $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ CoFe_2O_4) 体系在约 250 nm 以下有很强的吸收, 而散射光强度较弱(见图6), 即体系中除 CoFe_2O_4 纳米粒子以外的其他物质将光子吸收后转变成非辐射能, 可归结为“匀液相分子吸收”. 在 250 nm 以上与 250 nm 以下的吸收比较, 其吸收较弱, 但其吸收光子转变成散射的效率(散射率)高, 故其散射光强度大. 当 CoFe_2O_4 纳米粒子浓度(如 $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ CoFe_2O_4) 较高时, 一方面“匀液相分子吸收”增大; 另一方面由于单位体积内的纳米粒子数较多, 光与纳米粒子之间的多次散射几率增大(图4), 由于分子吸收和非弹性碰撞散射率一般小于1, 且光散射是向各个方向的辐射, 分光光度计和荧光仪检测器接收到的仅仅是某一个很小球面角的光信号. 因而表现为吸光度 A 增大, 而散射光强度 I_{sc} 大为减低(图7C, D).

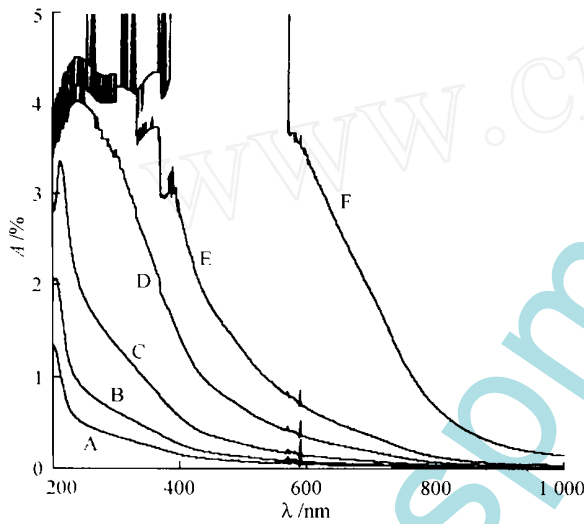


图5 CoFe_2O_4 粒子的吸收光谱

A: $4.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; B: $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; C: $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 D: $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; E: $8.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;
 F: $4.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ CoFe_2O_4

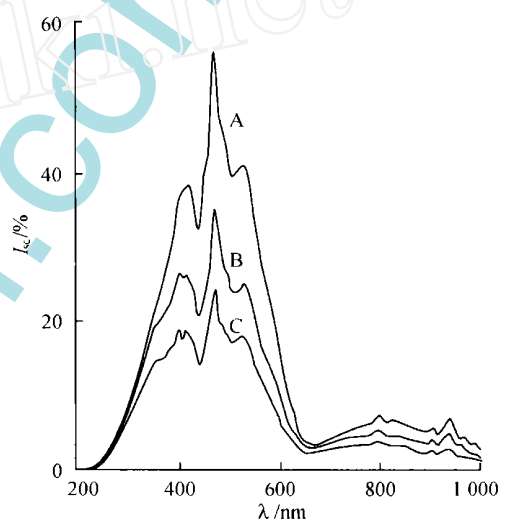


图6 CoFe_2O_4 粒子的共振散射光谱

A: $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; B: $4.2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$;
 C: $2.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ CoFe_2O_4

2.2 液相 CoFe_2O_4 纳米粒子的共振散射光谱

图6表明, 液相 CoFe_2O_4 纳米粒子在 400, 470, 510, 800 和 940 nm 产生 5 个共振散射峰. 液相 CoFe_2O_4 浓度低于 $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 体系的共振散射光谱轮廓均相似(图6), 高于 $8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ CoFe_2O_4 时的共振散射光谱则与其浓度有关. 当 CoFe_2O_4 浓度在 $4.2 \times 10^{-7} \sim 8.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 范围内均与 I_{400} 和 I_{470} 成线性关系. 800 nm 和 940 nm 峰分别是 400 nm 和 470 nm 峰的 1/2 分频(或二级)共振散射光谱峰^[2]. 虽然目前已研究体系的共振散射光谱峰不多, 但谱图的解析并非易事, 这方面的研究少见^[12,22,23], 但很有必要, 因为共振散射已作为一种灵敏的选择性的光谱技术用于化学、物理、纳米材料和生命科学等研究领域.

瑞利(Rayleigh)曾从理论上解释过光的散射现象, 通过对远小于光波波长的微粒散射进行的研究, 得出瑞利散射定律, 即 $I_{sc} \propto \lambda^{-4}$. 瑞利认为, 一束光射入媒质后, 将引起媒质中每个分子作强迫运动. 这些作强迫运动的分子将成为新的点光源, 向外辐射次级波. 这些次级波与入射波叠加后的合成波就是在媒质中传播的折射波. 对均匀媒质来说, 这些次级波是相干的, 其干涉的结果, 只有折射光方向的合成波才加强, 其余方向皆因干涉而抵消, 这就是光的折射. 如果媒质出现不均匀性, 破坏了散射体之间的位置关系, 各次级波不再是相干的, 这时合成波折射方向因干涉而加强的效果也随之消失, 也就是说其他方向也会有光传

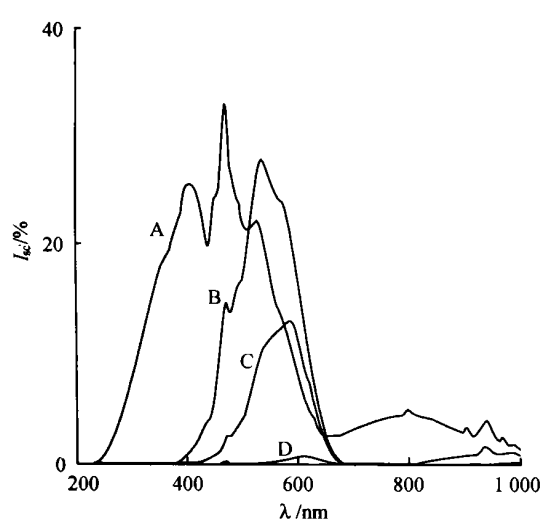


图7 CoFe₂O₄粒子的共振散射光谱

A: 4.2×10^{-6} mol/L; B: 8.4×10^{-5} mol/L;
C: 1.7×10^{-4} mol/L; D: 4.2×10^{-4} mol/L CoFe₂O₄

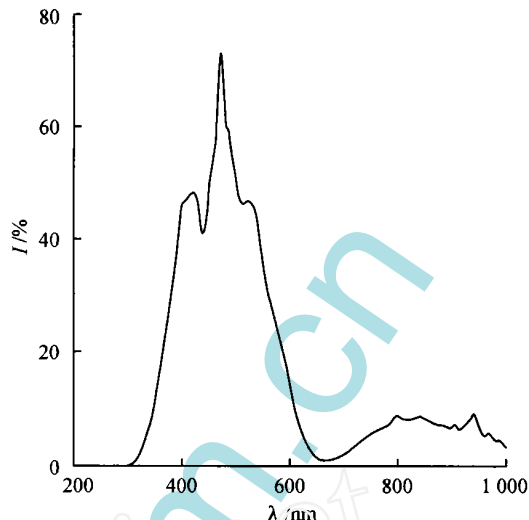


图8 光源汞灯的同时扫描光谱

(光源发射强度远大于散射光强度)

播,即散射^[27]. 我们通过液相纳米粒子的共振散射光谱研究,从纳米粒子和超分子这一整体出发,提出了超分子界面能带理论^[18],散射是由于超分子界面能带中电子的跃迁,界面的存在是产生共振散射的根本原因

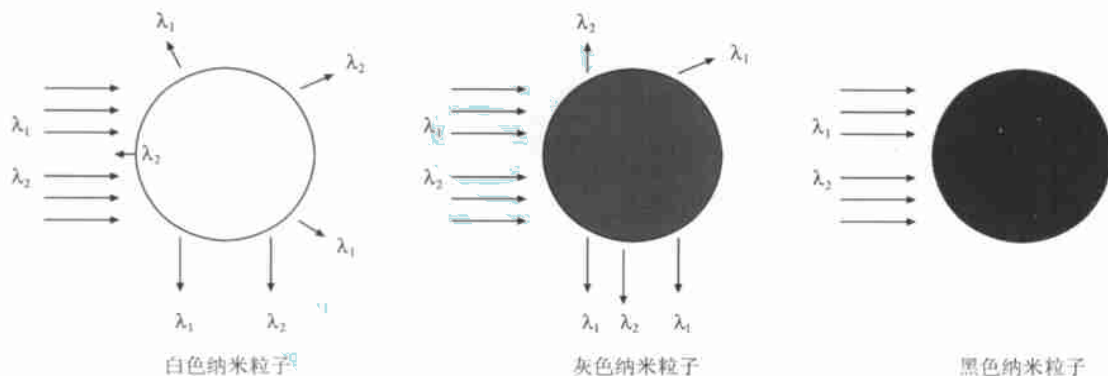


图9 灰白黑纳米微粒共振光散射示意图

(对于纳米粒子,光穿透可忽略,因其粒径小界面电荷密度大)

控制论认为,信息确定为“白”,信息不确定为“黑”,信息部分确定和部分不确定为“灰”^[28]. 考虑到液相纳米粒子体系共振散射光谱解释的复杂性及白色物质对光的反射,为解释液相CoFe₂O₄纳米粒子等体系的共振散射光谱,我们提出了灰白(黑)粒子共振散射新概念. 白粒子共振散射:白粒子是指能将落到它上面的所有光辐射都加以“吸收”并迅速完全辐射出去(或在不同波长的散射效率都相同的)的液相粒子,这种粒子的辐射称为白粒子共振散射(图9),这种吸收为共振吸收或超分子共振吸收. 白粒子的共振散射光谱的频率分布与构成它的化学组成无关,只与激发光源的频率分布有关. 本研究组的实验结果表明,很多纳米粒子的稀(水)溶液(如图6与图8比较)的共振散射光谱与白粒子共振散射光谱相似,即为准白粒子体系. 表1表明,聚丙烯酰胺、明胶、(聚丙烯酰胺)气泡、烟雾、微乳液、ct-DNA、HSA等粒子亦为准白粒子,它们的共振散射光谱轮廓与光源的相似,但散射光强度小于光源的发光强度;黑粒子是指能将落到它上面的所有光辐射都加以吸收并完全不辐射出去的液相粒子. 真正的黑粒子是没有的,但可通过降低光源强度和提髙粒子浓度来获得近似理想的黑粒子(如图7D、图9),也就是说黑粒子不能产生共振散射,如中国墨(汁)、(黑色)铂纳米粒子等;灰粒子是介于白粒子和黑粒子之间的液相粒子. 由灰粒子产生的散射称为灰

粒子共振散射 灰粒子在不同波长处的散射效率 $f(\lambda) = E(\lambda)/I(\lambda)$ 不相同 其中 $E(\lambda)$ 代表在 λ 处散射光强度, $I(\lambda)$ 代表在 λ 处激发光强度 灰粒子的共振散射光谱主要由光源和检测器及上述二种吸收决定(如图 7B, C). 在共振散射光谱分析中所应用的很多体系属于灰粒子体系, 如 Cr(VI)-碘化物-碱性三苯甲烷染料体系^[9]、Cd(II)-碘化物-罗丹明染料体系^[25]、磷钼杂多酸-罗丹明 S 体系^[4]、Hg(II)-硫氰酸盐-碱性三苯甲烷染料体系^[26]、结晶紫-核酸体系、AuCl₄⁻-罗丹明染料体系、人红细胞体系、金纳米粒子体系^[16]、蛋白质-铬天青 S 体系、乙基紫-DNA 体系、DNA-Co(II)/4-(5-Cl-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯体系、对磺基苯偶氮变色酸-蛋白质体系等^[23,29~34]. 从上述分析可知, 共振散射光谱分析技术既具有分子电子吸收光谱的选择性又具有分子发射光谱(如荧光)的高灵敏度, 并可通过增强激发光强度进一步提高其灵敏度; 当然也应有其自己的特性如可研究的体系更广、内容更丰富

表1 准白粒子共振散射体系

体系	共振散射峰(按强弱排列)/nm	测量条件(低灵敏度)
1×10^{-6} mol/L CoFe ₂ O ₄	470,510,400,940,800	ordinate scale 4
1×10^{-4} mol/L SiO ₂ ¹	470,510,400,940,800	ordinate scale 3
1×10^{-5} mol/L ZnO ²	470,510,400,940,800	ordinate scale 1
5×10^{-5} mol/L Al ₂ O ₃ ²	470,400,510,940	ordinate scale 3
04 g/L 聚丙烯酰胺	470,400,510,940,800	ordinate scale 7
02 mg/L 明胶	470,510,400,800,940	ordinate scale 3
1×10^{-5} mol/L S ³	470,510,400,940,800	ordinate scale 4
04 g/L 聚丙烯酰胺气泡	470,510,400,940,800	ordinate scale 4
香烟烟雾 ⁴	470,510,400,940,800	ordinate scale 1
10% OP 乳化剂	470,510,400,940,800	ordinate scale 6
(10% OP 乳化剂)泡泡 ⁵	470,510,400,940,800	ordinate scale 1
1% 苯-0.5% OP-水微乳液	470,400,510,800	ordinate scale 1
1% 油酸-0.5% OP-水微乳液	470,510,400,940,800	ordinate scale 1
100mg/L ct-DNA	470,510,400,940,800	ordinate scale 6
10mg/L HSA	470,510,400,940,800	ordinate scale 6
100mg/L 溶菌酶	470,510,400	ordinate scale 6
1×10^{-4} mol/L Al(OH) ₃	470,400,800,940	ordinate scale 1
光源	470,510,400,800,940	-

1. 用 Na₂SiO₃ 加稀硫酸, 再用 800W 微波辐照 4min 水解制得; 2. 分别用醋酸锌和三氯化铝加稀 NaOH 水解, 再用 800W 微波辐照 4min 制得; 3. 用 Na₂S₂O₃ 加稀硫酸分解制得; 4. 香烟烟雾散射很强, 在检测器前放置一块孔径为 2mm 的挡光板以限制光量; 5. 取此液 2mL 于测量池中, 用力振荡 5min, 静置 5min.

2.3 共振散射光谱分析体系探究

纳米微粒和超分子的共振散射光谱学研究和共振散射光谱分析法研究成果表明, 探索新的共振散射光谱分析体系应满足以下二个基本条件: 被分析物质参与的共振散射增强和减弱的纳米化学反应或超分子反应均可用于共振散射光谱分析 而共振散射增强的体系较好且多, 是研究的主流; 能形成均匀稳定纳米微粒的化学反应体系 均匀性是指形成纳米微粒的粒径分布尽可能集中, 这是保证方法精密度好的重要前提, 这可从共振散射光强度函数确证^[14]. 稳定性是指形成的纳米微粒不聚集和沉淀, 这也就是很多沉淀反应不能直接拿来用于共振散射光谱分析的重要原因 但通过加入适量的散射较弱的大分子或表面活性剂及利用超声波分散纳米微粒等方法可提高体系的均匀性和稳定性, 从而提高方法的精密度 已有分析化学成果, 特别是光度分析中的有机螯合反应的萃取体系将在痕量无机和有机共振散射光谱分析中占有重要的地位 需要指出的是, 大粒径微粒并不是导致方法精密度不高的根本原因 如细胞、细菌具有较大的粒径, 但其分析方法的精密度很好^[35,36]. 这与细胞、细菌的表面特性(如表面活性剂、亲水剂等的存在)有关

分析方法的选择性是很多分析方法如光度、荧光、化学发光、极谱分析等遇到的问题 共振散射光谱产生机理的复杂性使得提高其选择性的途径较多, 即: 选择高选择性的能形成纳米化学反应的试剂(主要是有机试剂). 通过化学反应的选择性来提高共振散射光谱法的选择性 因此, 将高选择性的免疫反应与高

灵敏的共振散射光谱检测结合是共振散射光谱分析法和免疫分析的重要发展方向之一; 利用分子吸收、界面共振吸收和光源(包括检测器)来提高方法的选择性。在某些情况下,分子吸收的存在对提高方法的灵敏度是不利的,但有益于提高选择性,如灰色分析体系。无分子吸收存在是很多白色纳米微粒体系用于共振散射光谱分析选择性不高的重要原因。增大界面共振吸收不但可提高灵敏度,亦可提高选择性。一个重要的方法是,增大纳米微粒的粒径。选择光源的最强发射峰远离分子吸收峰而恰好位于灰色分析体系的共振散射峰位置将会提高方法的灵敏度和选择性。因此,将价廉易得的半导体激光用于共振散射光分析是对荧光分析仪用于共振散射光谱研究的重要补充和发展; 利用分析化学中的各种分离富集掩蔽手段来提高共振散射光谱分析法的选择性等。

参 考 文 献

- [1] Pasternack R F, Collings P J, Giannett A, et al Resonance light scattering: A new technique for studying chromophore aggregation [J]. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 5393.
- [2] 刘绍璞, 刘忠芳, 李明. 离子缔合物二级散射光谱的分析应用 I, 硒(IV)-碘化物-罗丹明 B 体系 [J]. *化学学报*, 1995, 53: 1178.
- [3] 马春琪, 刘玉春, 李克安, 等. 瑞利光散射及其在生物化学分析中的应用 [J]. *科学通报*, 1999, 44: 682.
- [4] 蒋治良, 李芳, 梁宏. 磷钼杂多酸-罗丹明 S 体系的共振散射光谱研究 [J]. *化学学报*, 2000, 58: 1059.
- [5] Liu S P, Liu Z F. Studies on the resonant luminescence spectra of rhodamine dyes and their ion-association complexes [J]. *Spectrochim Acta*, 1995, 51 A: 1497.
- [6] 蒋治良. 金纳米粒子与光相互作用的光散射方程 [J]. *分析测试技术与仪器*, 2000, 6 (4): 98.
- [7] 蒋治良. 金纳米粒子的分频散射光谱研究 [J]. *光子学报*, 2001, 30: 460.
- [8] 刘绍璞, 刘忠芳, 李明. 离子缔合物二级散射光谱的分析应用 II, 汞(II)-硫氰酸盐-碱性三苯基甲烷染料体系 [J]. *化学学报*, 1995, 53: 1485.
- [9] Liu S P, Liu Z F, Luo H Q. Resonance Rayleigh scattering method for the determination of trace amounts of cadmium with iodide-rhodamine dye systems [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 407: 255.
- [10] Liu S P, Zhou G M, Liu Z F. Resonance Rayleigh scattering for the determination of cationic surfactants with eosin Y [J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 363: 651.
- [11] 钟福新, 蒋治良, 李廷盛, 等. 黄色和绿色银纳米粒子的光化学制备及其共振散射光谱研究 [J]. *感光科学与光化学*, 2001, 21 (1): 13.
- [12] 李原芳, 黄承志, 李小莉. 共振光散射原理及其在生化研究和分析中的应用 [J]. *分析化学*, 1998, 26 (12): 1508.
- [13] 蒋治良, 李芳, 李廷盛, 等. 金粒径与共振散射光强度的关系 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21: 1488.
- [14] 蒋治良, 冯忠伟, 刘庆业, 等. 金纳米粒子的散射光强度函数研究 [J]. *无机化学学报*, 2001, 17 (3): 355.
- [15] 蒋治良, 李芳, 梁宏. 绿色银纳米粒子的共振散射光谱研究 [J]. *化学学报*, 2001, 59 (3): 438.
- [16] Jiang Zhiliang, Lin Xiaoming. Microwave synthesis of gold nanoparticle and its spectral properties [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2001, 13: 556.
- [17] Jiang Zhiliang, Feng Zhongwei. Microwave high pressure synthesis of TiO₂ nanoparticle and its spectral properties [J]. *Chemical Journal on Internet*, 2001, 3 (4): 017 e.
- [18] Jiang Zhiliang, Feng Zhongwei, Li Fang, et al Resonance scattering spectroscopy of gold nanoparticle [J]. *Science in China, Series B*, 2001, 44 (2): 175—181.
- [19] Foinho F A, Frank R, Massart R. Aqueous ferrofluid based on manganese and cobalt ferrites [J]. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3249—3252.
- [20] 李键, 赵保刚, 李海, 等. 共沉淀-酸蚀法制备磁性液体及其微粒分析 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2000, 25: 3548.
- [21] 景晓燕, 李茹民, 王鹏, 等. 磁微球及其在生化分离分析中的应用 [J]. *分析化学*, 1999, 27 (12): 1136.
- [22] Pasternack R F, Collings P J. Resonance light scattering: A new technique for studying chromophore aggregation [J]. *Science*, 1995, 269: 935.
- [23] 王亚亭, 赵凤林, 李克安, 等. 有机染料作为光散射探针在分析应用中的进展 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21 (10):

- 1491.
- [24] 梁爱惠, 蒋治良, 等. 磷钼杂多酸与蛋白质相互作用的共振散射光谱研究[J]. 应用化学, 2002, 18 (6): 768.
- [25] Liu S P, Liu Q, Liu Z F, et al Resonance Rayleigh scattering of chromium (VI)-iodide-basic triphenylmethane dye systems and their analytical application [J]. Anal Chim Acta, 1999, 379: 53.
- [26] Liu S P, Zhou G M, Liu Z F. Resonance Rayleigh scattering for the determination of trace amounts of mercury (II) with thiocyanate and basic triphenylmethane dyes [J]. Anal Lett, 1998, 37 (7): 1247.
- [27] 陈军, 尤政, 周兆英. 激光散射理论及其在计量测试中的应用[J]. 激光技术, 1996, 20 (6): 359.
- [28] 杨万江. 灰学理论与发展[M]. 济南: 山东人民出版社, 1993: 53.
- [29] Huang C Z, Li K A, Tong S Y. Determination of nanograms of nucleic acids by their enhancement effect on the resonance light scattering of cobalt (II)/4-(5-chloro-2-pyridyl) azo]-1,3-diaminobenzene complex [J]. Anal Chem, 1997, 69: 514.
- [30] 李天剑, 沈含熙. 乙基紫-DNA 共振发光体系的研究及其分析应用[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19: 1570.
- [31] Huang C Z, Li K A, Tong S Y. A resonance light-scattering analysis of the suprahelical helices of nucleic acids induced by 5,10,15,20-tetrakis[4-(trimethylammonio)phenyl]porphine [J]. Anal Chem, 1996, 68: 2259.
- [32] 谢济运, 蒋治良. 人细胞的光谱特性研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2000, 6 (3): 166.
- [33] 杨明媚, 蒋治良. 兔红细胞的共振散射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22: 204.
- [34] 刘绍璞, 蒋治良, 孔玲. $[HgX_2]_n$ 纳米微粒的吸收光谱、Rayleigh 散射和共振 Rayleigh 散射光谱研究[J]. 中国科学, B 辑, 2002, 32 (6): 554.
- [35] 谢济运, 蒋治良. 溃疡病菌的共振散射光谱研究[J]. 物理化学学报, 2001, 20 (5): 356.
- [36] 杨明媚, 蒋治良. 兔红细胞的共振散射光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22 (2): 180.

RESONANCE SCATTERING SPECTROSCOPIC STUDY ON THE GRAY, WHITE, BLACK $CoFe_2O_4$ NANOPARTICLE

JIANG Zhi-liang¹, LUO Yang-he¹, LIU Feng-zhi¹, LIU Shao-pu²

(1. Institute of Material Science and Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China;

2. Institute of Environmental Chemistry, Southwest-China Normal University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The $CoFe_2O_4$ nanoparticle has been prepared using coprecipitation-acid eroded procedure. Transmission electron microscopy (TEM) and scanning tunneling microscopy show that $CoFe_2O_4$ exhibits spherical nanoparticle in diameter of 12 nm. When $CoFe_2O_4$ concentration is less than 8.4×10^{-6} mol/L, there are five resonance scattering peaks at 400, 470, 510, 800 and 940 nm. A new concept of interface resonance absorption, black nanoparticle scattering, white nanoparticle scattering and gray nanoparticle scattering has been proposed according to our experimental results, which has been applied to explain greatly the spectra of aqueous $CoFe_2O_4$ nanoparticle and so on. The selection and selectivity for resonance scattering analysis system were also discussed.

Key words: $CoFe_2O_4$ nanoparticle; gray, white, black nanoparticle scattering; interface resonance absorption; resonance scattering spectra

(责任编辑 王龙杰)