中国科学 B 辑:化学 2008 年 第 38 卷 第 1 期: 35 ~ 42
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

银纳米微粒共振散射光谱法测定羟基自由基及其应用

梁爱惠*, 张南南, 蒋治良*, 刘荣进

桂林工学院材料与化学工程系, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004
*联系人, Email: ahliang@glite.edu.cn; zljiang@glite.edu.cn

收稿日期: 2007-06-19; 接受日期: 2007-08-01
国家自然科学基金(批准号: 20667001, 20365001)、广西自然科学基金(批准号: 0728213)和广西新世纪十百千人才工程资助.

摘要 以柠檬酸三钠做还原剂, 采用微波高压法制备了银纳米微粒. 用高速离心纯化除去过量的柠檬酸三钠获得了纯银纳米微粒. 纯银纳米微粒的共振散射峰位于 470 nm 处. 在 pH 4.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中, Fenton 反应产生的羟基自由基可氧化银纳米微粒生成银离子, 导致 470 nm 处的共振散射光强度降低. 过氧化氢的浓度在 0.27 ~ 7.56 μmol/L 范围内与银纳米微粒 470 nm 处的共振散射强度降低值$\Delta I_{470\,nm}$呈良好的线性关系, 回归方程为$\Delta I_{470\,nm}$ = 24.3 C+13.8, 相关系数为 0.9959, 检出限为 0.23 μmol/L. 该方法用于筛选羟基自由基的清除剂, 获得了满意的结果.

关键词
微波高压
银纳米微粒
羟基自由基
Fenton 反应
共振散射

羟基自由基(·OH)是氧分子产生的化学性质最活泼的一种氧化活性粒子, 可以发生电子转移, 夺取氢原子和羟基化等反应, 使糖类、氨基酸、蛋白质、核酸和脂类发生氧化. 由于·OH的氧化能力强、寿命短、对机体危害大[1], 它与衰老、肿瘤、辐射损伤和细胞吞噬有关; 此外, 羟自由基清除率是反映药物抗氧作用的重要指标, 因此, 建立一种灵敏快速测定·OH的方法尤为重要. 目前测定羟基自由基的方法主要有: 电子自旋共振法(ESR)[2~4], 高效液相色谱法(HPLC)[5~9], 薄层色谱法[10], 化学发光法(CL)[11~16], 光度法[17], 荧光法[18~21]等. 其中, ESR法可直接用于检测和研究具有未成对电子的自由基与过渡金属离子及其化合物. Stokes等[4]用DMPO作为羟基的捕获剂捕集空气中的·OH, 甲苯萃取后, ESR测定, ·OH的检测限为5×10^4 个/cm^3. HPLC法也是一种经常用来检测·OH的方法. 如Blandini等[7]利用水杨酸作捕获剂, 用电化学检测器测定·OH 与水杨酸的生成物 2, 3-二羟基苯甲酸和 2, 5-二羟基苯甲酸, 其检测限分别为 1.0×10^{-14} 和 5×10^{-15} mol. 徐向荣等[16]用酵母作发光底物, 用化学发光法测定了Fenton反应产生的·OH , 用于模拟染料废水处理中·OH 的测定. Yang等[21]利用定量的DMSO捕获羟基自由基而产生甲基自由基, 通过甲基自由基与nitroxide-linked naphthalence反应, 而导致荧光强度增强, 荧光强度与羟基自由基的浓度成一定比例关系, 可检测到 0.1~2.0 μmol/L 的H_2O_2, H_2O_2 的最低检出限为 0.04 μmol/L 此外, 还有激光诱导荧光法、化学离子化质谱法、化学扩大法也可用来测定羟基自由基[5].

共振散射光谱法是一种简便、灵敏的分析方法, 已用于多种无机物及有机物的分析[22~24]. 近年来研究表明, 金、银纳米微粒存在共振散射效应, 已用于共振散射光谱分析, 并获得了较好的效果[25~29], 但未

见银纳米微粒用于羟基自由基共振散射光谱分析. 本文利用微波高压法快速制备银纳米微粒, 采用高速离心纯化银纳米微粒, 基于Fenton反应产生的羟基自由基氧化银纳米微粒为银离子, 导致体系散射光强度降低, 从而建立了一种简单灵敏的测定羟基自由基的新方法, 用于研究羟基自由基的清除, 获得了满意的结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT-9900 型智能微波消解仪(上海新拓微波溶样测试技术有限公司); Cary Eclipse 型荧光分光光度计(Varian); UV1900PC 型紫外可见分光光度计(上海亚研电子科技有限公司); Sigma 3K30 型高速冷冻离心机(德国); SK1200H 型超声波清洗器(上海科导超声仪器有限公司); Nano-ZS90 型纳米粒度与 zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司).

浓度为 2.0 mmol/L $AgNO_3$ 溶液; 1%的柠檬酸三钠溶液; 浓度为 2.0 mmol/L 的硫酸亚铁溶液; 浓度均为 0.2 mol/L 的乙酸、乙酸钠溶液配置成不同的 pH 值(pH 3.6~5.2); 浓度均为 0.1 mol/L 的柠檬酸、柠檬酸钠溶液配置成不同的 pH 值(pH 3.6~5.2); 已标定的过氧化氢储备液, 浓度为 9.8 mol/L. 浓度为 20.0 μmol/L 的抗坏血酸, 20.0 μmol/L 的硫脲, 10.0 μmol/L 的 *DL*-色氨酸, 40.0 mg/L 的槲皮素.

茶叶的处理: 分别称取 0.15 g 菊花茶, 0.12 g 龙顶茶, 0.11 g 苦丁茶以及 0.18 g 绿茶, 然后分别放在煮沸的去离子水中煮 30 min, 过滤洗涤, 配置成 100 mL 原溶液. 然后取原溶液 5.0 mL 稀释成 100 mL.

所用试剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 银纳米微粒的制备及纯化

在 60 mL 微波消解罐中, 加入 2.0 mmol/L $AgNO_3$ 溶液 1.1 mL, 1%的柠檬酸三钠溶液 0.3 mL, 加入去离子水至 10 mL, 摇匀后拧紧微波消解罐, 置于微波消解仪内在 0.9 MPa 压力下消解 4 min, 取出, 自然冷却后, 定容至 10 mL. 取上述银纳米微粒 5 mL 于 10 mL 的离心管中, 采用转速 10000 r/min 的高速冷冻离心机离心 10 min, 用取样器吸出上层清液并弃去, 加入 3 mL 水于离心管中, 超声 10 min 使银纳米微粒分散均匀, 采用相同的方法继续离心两次, 将离心后超声分散均匀的银纳米微粒定容至 10 mL, 置于 4℃保存. 此银纳米微粒的浓度为 0.1 mmol/L Ag.

1.2.2 羟基自由基的测定

在 5 mL 的具塞刻度试管中, 分别加入 50 μL pH 4.0 HAc-NaAc 缓冲溶液和 0.30 mL 的浓度为 2.0 mmol/L 的 $FeSO_4$ 溶液以及一定量的浓度为 54.0 μmol/L 的 H_2O_2 溶液(取标定过的储备液稀释), 然后再加入 0.2 mL 浓度为 0.10 mmol/L 的银纳米微粒, 用水稀释到 2 mL 刻度, 混匀, 10 min 后将溶液转移到石英皿, 置于荧光分光光度计上, 采用电压 500 V, 激发狭缝和发射狭缝均为 2.5 nm, 同步扫描($\lambda_{ex} = \lambda_{em}$), 测定其 470 nm 波长处的共振散射强度 I, 不加 H_2O_2 溶液做空白, 测定其共振散射强度 I_0, 求得$\Delta I_{RS} = I_0 - I$.

1.2.3 羟基自由基的清除

在上述体系中加入一定量的羟基自由基清除剂, 测定共振散射强度为 I_S, 未加清除剂的体系, 其共振散射强度为 I_0, 未加 $FeSO_4$-H_2O_2-清除剂的体系, 其共振散射强度为 I, 则清除率 $P = (I_S - I_0)/(I - I_0) \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 反应原理

在酸性条件下, Fe^{2+}催化H_2O_2 产生羟基自由基, 羟基自由基具有较强的氧化性, 可将银纳米微粒氧化为银离子. 根据我们的实验结果及参考文献[30], 主要反应如下:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + \cdot OH \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \quad (2)$$

$$Ag + \cdot OH \longrightarrow Ag^+ + OH^- \quad (3)$$

根据上述反应知,

$$C_{OH} = k_{OH} C_{HP}, \quad (4)$$

$$C_0 - C_{Ag} = k_{Ag} C_{OH}, \quad (5)$$

式中 C_{OH}, C_{HP}, C_{Ag}, C_0 分别为羟基自由基浓度、过氧化氢浓度、反应后纳米银浓度、纳米银起始浓度.

由散射光方程知,

$$I_{RS}=k_{RS}C_{Ag}. \quad (6)$$

由(4)～(6)式得,

$$\Delta I_{RS} = (I_{RS})_0 - I_{RS} = k_{RS}k_{Ag}C_{OH} = k_{RS}k_{Ag}k_{OH}C_{HP}. \quad (7)$$

由(7)式知, 过氧化氢浓度愈大, 羟基自由基浓度愈大, 氧化的银纳米微粒愈多, 体系散射光强度线性降低. 据此, 可建立羟基自由基或过氧化氢的共振散射光谱法.

2.2 银纳米微粒的表征

羟基自由基具有较强的氧化性, 可将银纳米微粒氧化为银离子, 导致银纳米微粒的颜色变浅. 将含有银纳米微粒的溶液滴在铜网上, 干燥后用透射电镜观察摄像. 由透射电镜图(图 1)可以看出, 反应后银纳米微粒数量比反应前明显减少. 激光散射光谱(图 2)表明, 加入过氧化氢后体系的平均粒径增大. 银纳米微粒反应前后的平均粒径分别为 88.1 nm 和 141 nm. 这是由于, 较小粒径的银纳米微粒具有较高比表面能, 其反应活性也较高; 当不同粒径银纳米微粒与羟基自由基接触时, 较小粒径的银纳米微粒优先被羟基自由基氧化生成银离子, 而较大粒径的银纳米微粒较难被羟基自由基氧化, 故体系的平均粒径增大.

2.3 共振散射光谱和吸收光谱

液相银纳米微粒仅在 470 nm 处产生一个同步散射峰(图 3). 液相无机纳米微粒的同步散射光谱表明, 光源、游离分子吸收、纳米微粒的共振散射效应是产生同步散射峰的三个主要因素[31]. 已知该仪器光源的最强发射位于 462 nm(如图 4); 而反应物在可见光范围的吸收很弱, 可以忽略; 银纳米的黄色系由于其表面等离子体共振所致, 即体系亦存在共振散射效应. 470 nm处的同步散射峰系银纳米共振散射效应产生的共振散射峰, 且与仪器的最强发射峰接近. 本文选择 470 nm波长进行测定.

液相银纳米微粒仅在 460 nm 处产生一个表面等离子体共振吸收峰(图 5). 随着过氧化氢即羟基自由基浓度的增大, 该吸收峰降低, 系由于银纳米微粒被氧化成银离子所致.

2.4 pH 值的影响

分别试验了乙酸-乙酸钠溶液和柠檬酸-柠檬酸钠溶液的影响. 结果发现, 乙酸-乙酸钠缓冲溶液测定羟基自由基的灵敏度较好, 故本实验选择乙酸-乙酸钠缓冲溶液. 由图 6 可见, 在 pH 为 4.0 时, 体系的ΔI 较大, 故本实验选择 HAc-NaAc 缓冲溶液的 pH 为 4.0. 考察了乙酸-乙酸钠缓冲溶液用量对测定的影响. 当乙酸-乙酸钠缓冲溶液的浓度为 5.0 mmol/L 时, 体系的共振散射强度变化最大, 故本实验选择 pH 为 4.0 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液, 其乙酸根浓度为 5.0 mmol/L.

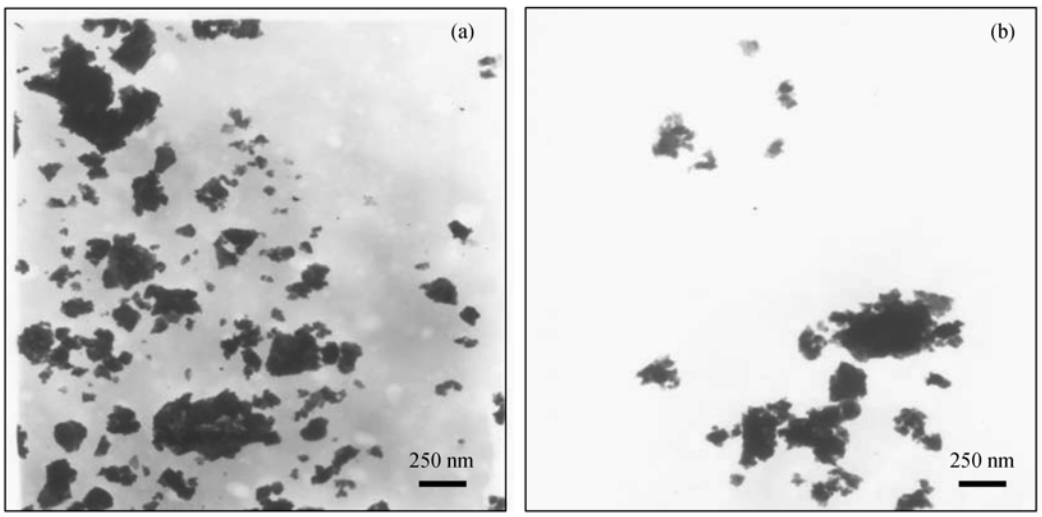

图 1 银纳米微粒反应前后的透射电镜图

(a) pH 4.0 缓冲液–0.30 mmol/L $FeSO_4$–10.0 μmol/L 银纳米微粒; (b) pH 4.0 缓冲液–0.30 mmol/L $FeSO_4$–2.16 μmol/L H_2O_2 –10.0 μmol/L 银纳米微粒

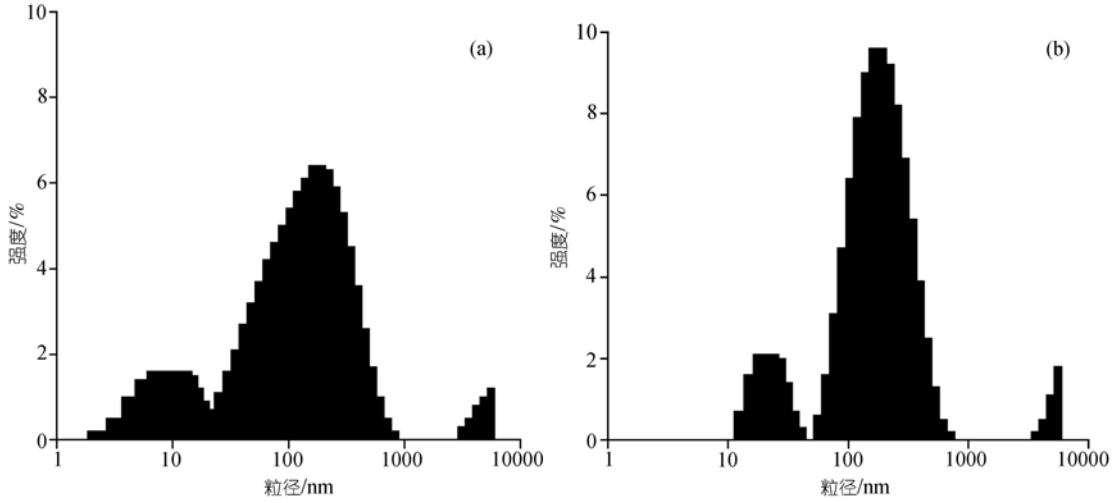

图 2　银纳米微粒反应前后的激光散射图

(a) pH 4.0 缓冲液−0.30 mmol/L $FeSO_4$−10.0 μmol/L 银纳米微粒; (b) pH 4.0 缓冲液−0.30 mmol/L $FeSO_4$−5.4 μmol/L H_2O_2−10.0 μmol/L 银纳米微粒

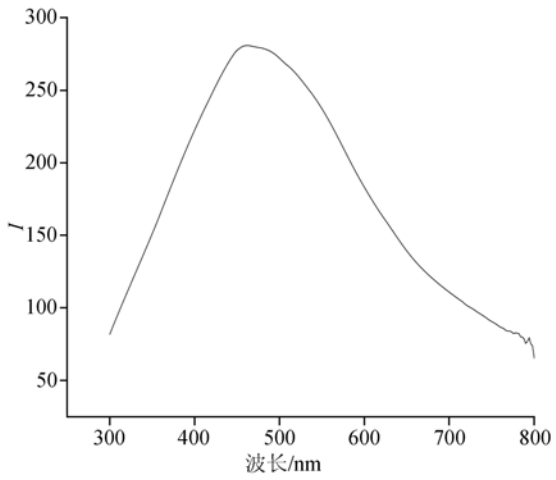

图 3　仪器光源的发射光谱

光电倍增管电压: 400 V, 激发狭缝: 2.5 nm, 发射狭缝: 2.5 nm, 平滑因子: 101

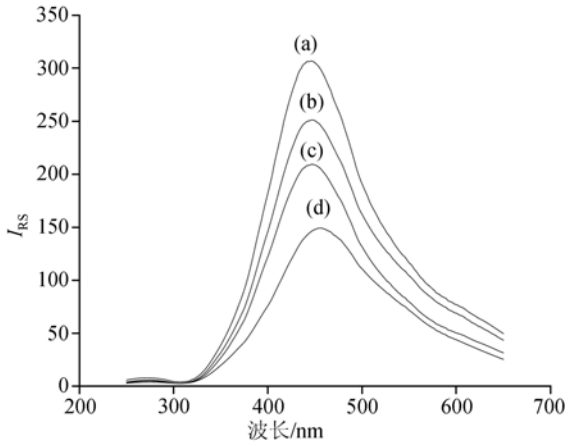

图 4　共振散射光谱

(a) pH 4.0 缓冲液−0.30 mmol/L $FeSO_4$−10.0 μmol/L Ag; (b) (a) 0.54 μmol/L H_2O_2; (c) (a) −2.16 μmol/L H_2O_2; (d). (a) 5.4 μmol/L H_2O_2

2.5　$FeSO_4$ 浓度的影响

实验考察了 $FeSO_4$ 浓度对体系共振散射强度的影响, 结果见图 7. 实验结果表明, 当 $FeSO_4$ 浓度为 0.3 mmol/L 时, 体系的共振散射强度变化最大. 故本实验选择浓度为 0.3 mmol/L 的 $FeSO_4$.

2.6　银纳米微粒浓度的影响

考察了银纳米微粒浓度对体系共振散射强度变化的影响, 结果如图 8 所示. 图 8 表明, 当银纳米微粒浓度为 10.0 μmol/L 时, 体系的共振散射强度变化最大. 故本实验选择浓度为 10.0 μmol/L 的银纳米微粒.

2.7　温度和时间的影响

考察了温度(20～50℃)对本实验反应体系的影响. 实验结果表明, 在 20~50℃范围内, 该反应受温度的影响不大, 故本实验选择在室温下进行. 在室温下, 考察了反应时间(0～40 min)对ΔI_{RS}的影响. 结果表明, 反应 5 min 后基本完全且ΔI_{RS}较稳定, 故选择

反应 10 min 后测定.

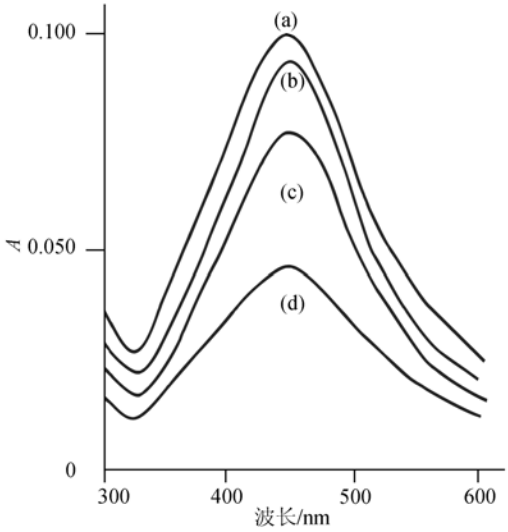

图 5 纳米银的吸收光谱

(a) pH 4.0 缓冲液–0.30 mmol/L $FeSO_4$–10.0 μmol/L Ag; (b) (a) 0.54 μmol/L H_2O_2; (c) (a) 2.16 μmol/L H_2O_2; (d) (a) 5.4 μmol/L H_2O_2

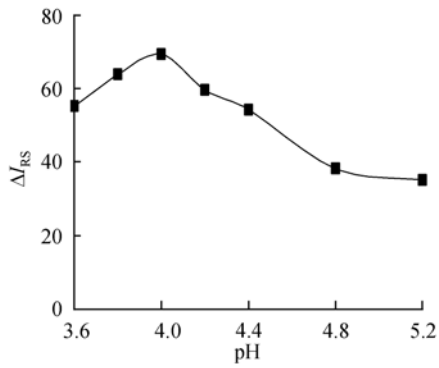

图 6 pH 值的影响

0.30 mmol/L $FeSO_4$–2.16 μmol/L H_2O_2–10.0 μmol/L Ag

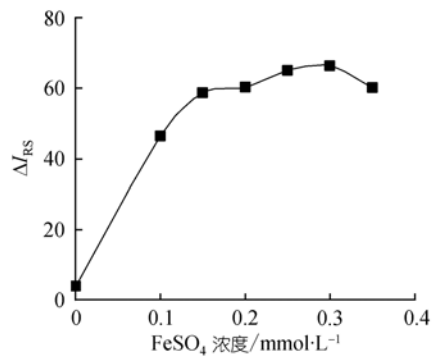

图 7 $FeSO_4$ 浓度的影响

pH 4.0 缓冲液–2.16 μmol/L H_2O_2–10.0 μmol/L Ag

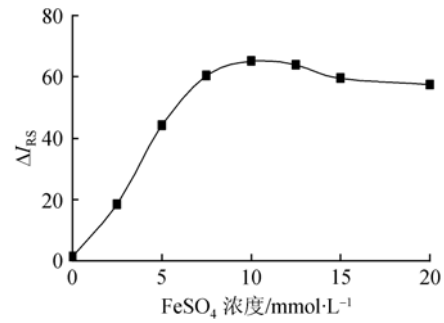

图 8 银纳米微粒浓度的影响

pH 4.0 缓冲液–0.30 mmol/L $FeSO_4$ –2.16 μmol/L H_2O_2

2.8 线性关系

由反应原理可知, 羟基自由基的浓度与过氧化氢浓度成正比. 为研究方便, 可用过氧化氢浓度代替羟基自由基的浓度. 实验研究发现, 共振散射强度的变化值随着过氧化氢浓度C的增大呈线性关系, 线性范围为 0.27～7.56 μmol/L, 回归方程为$\Delta I_{470\ nm}$= 24.3 C +13.8, 相关系数为 0.9959, 检出限为 0.23 μmol/L. 本法与文献[4,7,12,15,16,20,32]方法比较(表 1), 具有简便快速、试剂易得、灵敏等特点. 按实验方法, 加入 1.0, 1.5, 2.0 μmol/L 过氧化氢进行回收实验, 求得回收率在 93.8%~106%之间.

2.9 共存物质的影响

按实验方法, 考察了共存物质(CS)对测定羟基自由基的影响. 当过氧化氢的浓度为 2.16 μmol/L, 相对误差在±5.0%, 共存离子重量比的允许量如表 2 所示. 由表可知, 一些水中常见的离子对羟基自由基的测定无干扰. 故本法具有较好的选择性.

2.10 抗氧化剂对羟基自由基的清除

抗坏血酸、硫脲、*DL*-色氨酸以及槲皮素都是 Fenton 反应羟基自由基的清除剂. 通过检测 4 种物质清除羟基自由基的效果, 可以验证本实验的有效性. 图 9 表明, 用本实验方法检测此 4 种物质清除羟基自由基的作用, 具有明显的量效关系, 且清除率都在 50%以上, 其中抗坏血酸的清除效果要较其他 3 种的强, 清除率达 83%. 这证明了本实验方法的可靠性和

有效性.

表 1　羟基自由基分析方法的比较

方法	线性范围	检出限	注释	参考文献
ESR		8.33×10^{-14}mol/L	灵敏, 仪器成本高	[4]
HPLC		1.0×10^{-14} mol/L	灵敏, 复杂	[7]
CL	20~2000 nmol/L	5.0 nmol/L	快速, 灵敏	[12]
HPLC	80~160 μmol/L		简便, 灵敏度低	[15]
光度法		0.54 μmol/L	简便, 灵敏度低	[16]
荧光法	0.1~2.0 μmol/L	0.04 μmol/L	简便, 灵敏	[21]
毛细管电泳法	5.0~1000 μmol/L	2.0 μmol/L	灵敏, 复杂	[32]
共振散射光谱法	0.27~7.56 μmol/L	0.23 μmol/L	简便, 灵敏, 价廉	本法

表 2　共存物质的影响

共存物质	允许量[CS]/[H_2O_2]	相对误差/%	共存物质	允许量 [CS]/[H_2O_2]	相对误差/%
Al^{3+}	20	−4.3	NO_3^-	60	+3.0
Pb^{2+}	30	−2.5	甘氨酸	20	−3.5
K^+	100	−2.7	*L*-酪氨酸	20	−1.9
Zn^{2+}	80	−3.0	柠檬酸钠	50	−1.1
Hg^{2+}	12	+4.4	葡萄糖	100	+3.7
Cu^{2+}	16	+1.5	尿素	100	−4.9
Cl^-	100	−4.7			

2.11　茶叶的抗氧化作用

加入不同体积的各种茶叶制备液, 按实验方法进行测定. 从图 10 可以看出, 4 种茶叶对羟基自由基的清除效果均较满意. 其中苦丁茶和龙顶茶清除效果最好, 羟基自由基的清除率达 95%以上, 是一种较好的食品清除剂.

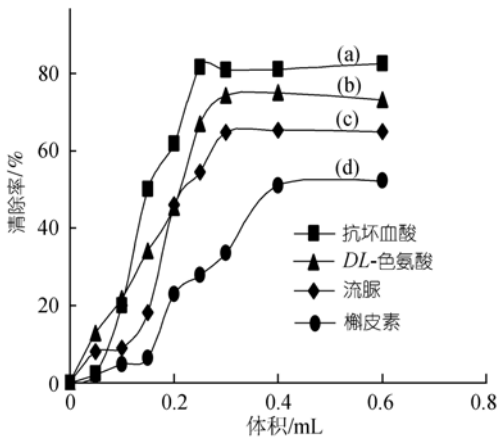

图 9　抗氧化剂对羟基自由基的清除作用

pH 4.0 HAC-NaAC−0.3 mmol/L $FeSO_4$ −2.16 μmol/L H_2O_2−10.0 μmol/L Ag-抗氧化剂

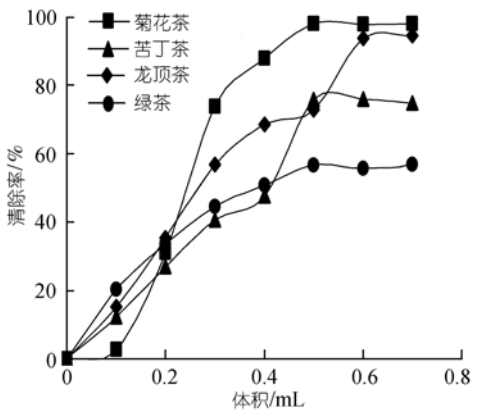

图 10　四种茶叶的抗氧化性

pH 4.0 缓冲液−0.3 mmol/L $FeSO_4$−2.16 μmol/L H_2O_2−10.0 μmol/L Ag-茶叶

3　结语

本文采用微波高压柠檬酸三钠还原法制备银纳米微粒, 用高速离心分离纯化银纳米微粒. 基于 Fenton 反应羟基自由基对银纳米微粒的氧化作用, 导致银纳米微粒共振散射光的猝灭, 建立了一种测定

羟基自由基的共振散射猝灭新方法. 该法简单、快 速、灵敏度高, 有较高的应用价值.

参考文献

1 孙存普, 张建中, 段绍瑾. 自由基生物学导论. 合肥:中国科学技术大学出版社, 1999. 28—23

2 Cheng S A, Fung W K, Chan K Y, Shen P K. Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water. Chemosphere, 2003, 52(10): 797—1805

3 Giovanni T, Fry Stephen C, Bononmo Raffaele P. ESR study of the non-enzymic scission of xyloglucan by an ascorbate-H_2O_2- copper system: The involvement of the hydroxyl radical and the degradation of ascorbate. J Inorg Biochem, 2001, 84(3 ~ 4): 179—187[DOI]

4 Stokes N J, Tabner B J, Hewitt C N. Determination of hydroxyl radical concentration in environmental chambersusing electron spins resonance. Chemosphere, 1994, 28(5): 999—1008[DOI]

5 Kilinc E. Determination of the hydroxyl radical by its adduct formation with phenol and liquid chromatography/electrochemical detection. Talanta, 2005, 65(4): 876—881[DOI]

6 Tai C, Peng J F, Liu J F, Jiang G B, Zou H. Determination of hydroxyl radicals in advanced oxida-tion processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography. Anal Chim Acta, 2004, 527(1): 73—80[DOI]

7 Blandini F, Martignoni E, Ricotti R, F. di Jeso, Nappi G. Dete rmination of hydroxyl free radical formation in human platelets using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection. J Chromatogr B, 1999, 732(1): 213—220[DOI]

8 Pezo D, Salafranca J, Nerín C. Design of a method for generation of gas-phase hydroxyl radicals, and use of HPLC with fluorescence detection to assess the antioxidant capacity of natural essential oils. Anal Bioanal Chem, 2006, 385: 1241—1246[DOI]

9 Inge V, Viviane Van den B, Raf B, René D B, Frans C, Chris V. Determination of the oxidation products of the reaction between α-pinene and hydroxyl radicals by high-performance liquid chromatography. J Chromatograph A, 2001, 915: 75—83[DOI]

10 Andrea Y S, James E T, Susan J M. Methylene blue dye test for rapid qualitative detection of hydroxyl radicals formed in a Fenton's reaction aqueous solution. Environ Sci Technol, 2007, 41(8): 2881—2887[DOI]

11 孙涛, 周冬香, 毛芳, 孙筱洁, 顾海霞. 流动注射化学发光法对超氧阴离子自由基 O_2^-.和羟基自由基 ·OH 的检测. 食品工业科技, 2006, 27(11): 182—187

12 Hiroaki K, Yuriko T, Yoshihiro Y, Hiroshi H, Hiroyuki N. Chemiluminescence of dithiocarbamate fungicides based on the luminol reaction. Anal Chim Acta, 2003, 494(1~2): 49—53[DOI]

13 Lau C, Lu J Z, Kai M. Chemiluminescence determination of tetracycline based on radical produ-ction in a basic acetonitrile hydrogen peroxide reaction. Anal Chim Acta, 2004, 503 (2): 235—239[DOI]

14 Pehrman R, Amme M, Cachoir C. Comparison of chemiluminescence methods for analysis of hydrogen peroxide and hydroxyl radicals. Czechoslovak J Phys, 2006, 56: D373—D379

15 Tsai C H, Stern A, Chiou J F, Chern C L, Liu T Z. Rapid and specific detection of hydroxyl radical using an ultraweak chem iluminescence analyzer and a low-level chemiluminescence emitter: Application to hydroxyl radical-scavenging ability of aque ous extracts of food constituents. J Agric Food Chem, 2001, 49(5): 2137—2141[DOI]

16 徐向荣, 王文华, 李华斌. 化学发光法测定 Fenton 反应中的羟基自由基及其应用. 环境科学, 1998, 19(2): 51—54

17 Jana K, Matija S, Boris P. New colourimetric method for determination of hydroxyl radicals during ageing of cellulose. Anal Chim Acta, 2001, 431(2): 313—319[DOI]

18 Newtona G L, Milligan J R. Fluorescence detection of hydroxyl radicals. Rad Phys Chem, 2006, 75(4): 473—478[DOI]

19 Liang A H, Zhou S M, Jiang Z L. A simple and sensitive resonance scattering spectral method for determination of hydroxyl radical in Fenton system using rhodamine S and its application to screening the antioxidant. Talanta, 2006, 70(2): 444—448[DOI]

20 杨小峰, 郭祥群. 一种表征羟自由基的新型荧光探针. 高等学校化学学报, 2001, 3(22): 396—398

21 Yang X F, Guo X Q. Study of nitroxide-linked naphthalene as a fluorescence probe for hydroxyl radical. Anal Chim Acta, 2001, 434(2):169—177[DOI]

22 Long X F, Bi S P, Ni H Y, Tao X C. Resonance Rayleigh scattering determination of trace amount of Al in natural waters and biological samples based on the formation of an Al(Ⅲ) – mo in-surfactant complex. Anal Chim Acta, 2004, 59: 89—97[DOI]

23 Liu S P, Zhang Z Y, Luo H Q. Resonance Rayleigh-scattering method for the determination of vitamin B_1 with methyl orange. Anal Sci, 2002, 18: 971—976[DOI]

24 Wang L Y, Wang L, Chen H Q. Direct quantification of Y-globulin in human blood serum by resonance light scattering techniques

without separation of human serum albumin. Anal Chim Acta, 2003, 493: 179—184[DOI]
25 Jiang Z L, Sun S J, Liang A H, Huang W X, Qin A M. Gold-labeled nanoparticle-based immunores onance scattering spe ctral assay for trace apolipoprotein AI and apolipoprotein B. Clin Chem, 2006, 52: 1389—1394[DOI]
26 蒋治良, 陈媛媛, 梁爱惠, 陶慧林, 唐宁莉, 钟福新. 痕量纤维蛋白原的银纳米标记免疫共振散射光谱分析. 中国科学, B 辑: 化学, 2006, 36(5): 419—424
27 Jiang Z L,Yuan W E, Pan H C. Luminescence effect of silver nanoparticle in water phase. Spectrochim Acta Part B, 2005, 61: 2488—2494[DOI]
28 Jiang Z L, Sun S J, Liang A H, Liu C J. A new immune resonance scattering spectral assay for trace fibrinogen with gold nanoparticle label. Anal Chim Acta, 2006, 571: 200—205[DOI]
29 蒋治良, 钟福新, 李廷盛, 李芳, 刘庆业, 梁宏. 绿色银纳米粒子的共振散射光谱研究. 化学学报, 2001, 59(3): 438—441
30 Gao H W, Chen F F, Chen L, Zeng T, Pan L T, Li J H, Luo H F. A novel detection approach based on chromophore-d, ecolorizing with free radical and application to photometric determination of copper with acid chrome dark blue. Anal Chim Acta, 2007, 587: 52—59[DOI]
31 蒋治良. 纳米粒子与共振散射光谱学. 桂林: 广西师范大学出版社, 2003. 1—3
32 Cao Y H, Chu Q C,Ye J N. Determination of hydroxyl radical by capillary electrophoresis and studies on hydroxyl radical scavenging activities of Chinese herbs. Anal Bioanal Chem, 2003, 376 (5): 691—695[DOI]