

碳纳米管与 PVA 协同加强光谱探针并应用于灵敏测定肝素钠

Enhancing Spectral Probe Based on the Synergic Effect of Carbon Nanotubes and PVA for the Sensitive Determination of Heparin

官 杰, 王宗花, 孙锡泉, 张菲菲, 夏延致

(青岛大学 国家培育基地-纤维新材料与现代纺织重点实验室, 山东 青岛 266071)

GUAN Jie, WANG Zong-hua, SUN Xi-quan, ZHANG Fei-fei, XIA Yan-zhi

(Laboratory of Fiber Materials and Modern Textile, the Growing Base

for State Key Laboratory, Qingdao University, Qingdao 266071, Shandong, China)

摘要: 提出将碳纳米管(CNTs)作为一种新型分析增效试剂用于加强光谱探针,研究了其与水溶性大分子增效试剂聚乙烯醇(PVA)的协同增效机理,并应用于乙基紫(EV)光度法测定肝素钠(Heparin, Hep)的体系中。在此缔合物显色体系中,含芳香环大分子的EV通过 $\pi-\pi$ 作用于CNTs的管壁上,增大了有色物质的吸光面积;PVA的加入提高了CNTs及离子缔合物的分散性。结果表明,在CNTs与PVA复配的影响下,EV与Hep在pH为6.5的Britton-Robinson(B-R)缓冲溶液中形成稳定的紫红色缔合物后在640nm处发生明显的褪色, ΔA_{\max} 提高了330.7%。肝素钠浓度在0~2.5mg/L范围内与 ΔA 成正比,回归方程为 $\Delta A = -0.006 + 0.360 C$ (mg/L),表观摩尔吸光系数 $\varepsilon = 4.29 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $R = 0.9991$ 。在最佳实验条件下,对肝素钠注射液效价进行了测定。

关键词: 碳纳米管; 乙基紫; 光谱探针; 肝素钠; 协同加强

中图分类号: O657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2008)10-0257-04

Abstract: The carbon nanotubes (CNTs) were regarded as a novel kind of enhancing agent to improve the effect of spectral probe, and a novel fading spectrophotometric method with the synergic effect of CNTs and PVA for the determination of Hep with Ethyl Violet (EV) is proposed in the present paper. The mechanism of the synergic effect of CNTs and PVA was discussed in this work. The ion association complex of Hep and EV noncovalently with CNTs through π -stacking, the hydrophilic property of which was improved in the presence of PVA. Comparative experiments showed that ΔA_{\max} of EV with Hep increased by 330.7% at 640nm in the presence of CNTs and PVA. The apparent molar absorptivity was $4.29 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The linearity of the Hep in mass concentration ranges from 0-2.5mg/L of solution with a correlation coefficient of 0.9991. This method has been successfully applied to the determination of Hep in Heparin injection.

Key words: carbon nanotubes; ethyl violet; spectral probe; heparin; synergic effect

碳纳米管(CNTs)^[1]自发现以来,主要以一种纳米材料的固体形式应用于分析化学的各个领域。如,在电化学领域CNTs作为一种电极修饰材料用于多种样品的测定^[2-4],提高了电化学测定的灵敏度;作为气相色谱和高效液相色谱的固定相,实现了小分子有机物及生物分子色谱的分离^[5-7];作为基体辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)的基质,降低了背景信号,实现小分子物质的质谱分析^[8,9];CNTs对环境基体中的有机和无机污染物都具有一定的吸附作用,样品经过CNTs的吸附、洗脱后,可进行气相色谱(GC)、质谱(MS)、毛细管电泳(CE)等仪器

分析^[10,11]。本课题组率先开展了CNTs在溶液中的应用,以羧基化单壁碳纳米管(e-SWNT)作为区带毛细管电泳^[12]的添加剂,以同系物(咖啡因和可可碱、肾上腺素和去甲肾上腺素)和结构异构体(对苯二酚和邻苯二酚)为模型化合物,研究了这种新型纳米材料的加入对电泳参数及分离的影响。以羧基化碳纳米管作为一种新型添加剂应用于分光光度领域,研究了提高荧光测定铅离子体系灵敏度的机理^[13]。

肝素(Heparin,缩写为Hep)系葡糖胺聚糖,是蛋白多糖的一种,其在水溶液中由于其酸性基团的解离而成为带多个负电荷的大阴离子,它具有广泛的生物

学功能,是重要的生化药物之一。在众多肝素的测定方法^[14-17]中,分光光度法具有操作简便、快速、仪器价廉、灵敏度较高等优点,作为光谱探针的染料分子^[18],在与肝素钠发生缔合反应后,其吸光度减小,以此作为检测肝素钠的定量依据。

本工作将 CNTs 作为一种新型的分析增效试剂用于加强光谱探针-乙基紫,灵敏的利用退色光度法测定肝素钠,并深入研究了 CNTs 与 PVA 的协同增效机理,将其用于肝素钠注射液中肝素钠的测定。

1 实验

1.1 仪器与试剂

UV757 型紫外-可见分光光度计(上海分析仪器总厂); pH-30 型酸度计(上海雷磁仪器厂); SK5200H 超声机(上海科导仪器有限公司)。

线形多壁碳纳米管(外径 10nm)由清华大学提供。肝素钠(160IU/mg, 中国医药上海化学试剂公司), 1.0mg/mL (160IU/mL) 贮备液, 4℃ 冰箱保存, 使用时稀释至 10mg/L; 0.01% 乙基紫水溶液; pH = 6.5 的 Britton-Robinson (B-R) 缓冲溶液; 0.1% 的 PVA 水溶液, 质量分数为 0.01% 的碳纳米管水溶液。所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

准确移取 5mL 的肝素钠标准溶液(10mg/L)于 25mL 比色管中, 依次加入 1mL 浓度为 0.01% EV 溶液, 1mL 浓度为 0.01% 碳纳米管溶液, 5min 后加入 4mL 浓度为 0.1% 的 PVA 水溶液, 2.0mL pH = 6.5 的 B-R 缓冲溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。室温下放置 15min, 然后用 1cm 比色皿在波长 640nm 处, 在 UV757 型紫外-可见分光光度计上测定吸光度。其中试剂空白记为 A_0 , 含有肝素钠者记为 A , 计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

实验得到了 Hep + EV (图 1a); Hep + EV + PVA (图 1b); Hep + EV + CNTs (图 1c); Hep + EV + CNTs + PVA (图 1d) 四个体系的可见吸收光谱图。由光谱图可见, 肝素钠与 EV 形成的紫红色离子缔合物最大褪色波长(λ_{\max})位于 640nm 处, 最大褪色吸收值(ΔA_{\max})为 0.166。PVA 或 CNTs 分别加入到显色体系中后, ΔA_{\max} 分别为 0.493 (图 1b) 和 0.603 (图 1c); 当两者复配后(CNTs + PVA), 显色体系的

ΔA_{\max} 提高到 0.715 (图 1d), 由于两者的协同增效作用, 显著提高了体系的灵敏度, 使体系的灵敏度最高。(图 1)

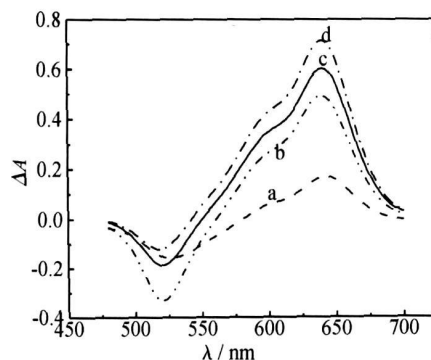


图 1 缔合体系的紫外-可见吸收光谱

Fig. 1 The UV-VIS absorption spectra of ion association complex

Hep 与 EV 形成的离子缔合物体积较大, 疏水性较强, 在水溶液中易以沉淀的形式析出, 所以多采用萃取、浮选或是增溶光度法进行测定。增溶光度法常用的稳定剂是水溶性大分子化合物, 如 PVA, 这是一类含有能够形成氢键的醇氧和醚氧的化合物, 通过特殊的三维立体空间结构与显色剂分子相互作用, 使离子缔合物能均匀地分散在水溶液中。

碳纳米管的侧壁是由 sp^2 杂化的碳原子组成, 具有非常大的比表面积和大量高度离域的 π 电子, 这些 π 电子可以与其它含有共轭结构的分子发生较强的非共价作用^[19,20]。EV 是一种三苯甲烷型的阳离子染料(图 2), 其可以通过 $\pi-\pi$ 相互作用于 CNTs 管壁上(图 3)。由于碳纳米管与乙基紫的作用, 增大了显色体系的吸光面积, 进而提高了显色体系吸光度的差值。水溶性大分子化合物 PVA 的加入, 使 CNTs 缔合物得到更好的分散。改善了缔合物的稳定性, 提高了测定的灵敏度。

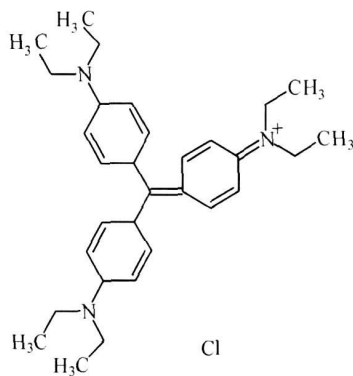


图 2 乙基紫结构示意图

Fig. 2 The structure of EV

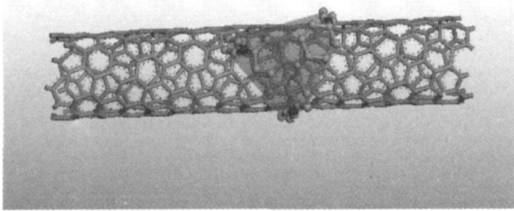


图 3 乙基紫与碳纳米管作用示意图
Fig 3 Schematic interaction between EV and the CNTs via π -stacking

2 2 机理探讨

为了更好研究各组分之间的相互作用, 探讨碳纳米管与 PVA 的协同加强机理, 本工作实验了不同添加顺序对显色体系灵敏度的影响, 结果如表 1。

表 1 不同加入顺序对 ΔA 的影响

The Sequence of the reagents		ΔA_{\max}
Sequence a	Hep-EV-CNTs-PVA	0.715
Sequence b	Hep-(EV-CNTs)-PVA	0.650
Sequence c	Hep-EV-PVA-CNTs	0.578
Sequence d	Hep-(EV-PVA)-CNTs	0.451
Sequence e	Hep-EV-(CNTs-PVA)	0.485

实验结果显示, 按照加入顺序 a 时, ΔA_{\max} 为 0.715, 其显色体系的 ΔA 最高。

当按照加入顺序 b 时, CNTs 事先与 EV 混合再加入到显色体系中, $\Delta A_{\max} = 0.650$ 。两者的事先混合可使 EV 通过 π - π 作用, 非共价作用在 CNTs 的管壁上。当再加入 Hep 时, CNTs 存在着较大的空间位阻, 部分地阻碍了 Hep 与 EV 之间的缔合作用, 使显色体系中离子缔合物的浓度降低, 降低了体系的 ΔA_{\max} 。

当按照加入顺序 c 时, $\Delta A_{\max} = 0.578$ 。与顺序 a 相比, PVA 先于 CNTs 加入到显色体系中, PVA 在水溶液中通过特殊的三维立体空间结构与离子缔合物发生作用, 而使 Hep-EV 缔合物稳定存在于其三维立体空间结构中, 部分的减弱了缔合物与 CNTs 之间的 π - π 作用, 从而降低灵敏度。

当按照加入顺序 d 时, $\Delta A_{\max} = 0.451$ 。PVA 与 EV 的事先混合作用使 EV 分子被包裹在 PVA 的三维立体空间结构中, 不仅减弱其与碳纳米管之间的 π - π 作用, 而且 EV 与 Hep 之间的缔合作用也大大降低, 故体系的灵敏度最低。

当按照加入顺序 e 时, $\Delta A_{\max} = 0.485$ 。CNTs 事先与 PVA 混合, 一方面 PVA 对 CNTs 起到很好的分

散作用, 另一方面 PVA 分子缠绕在 CNTs 的管壁上, 部分地阻碍了乙基紫或缔合物分子与 CNTs 之间的 π - π 作用, 从而体系灵敏度降低。

综上所述, Hep-EV-CNTs-PVA 为最佳实验顺序。在此显色体系中, Hep 与 EV 形成的离子缔合物通过 π - π 作用, 吸附在 CNTs 的管壁上, 有效地增大了吸光物质的面积。Hep-EV-CNTs 稳定存在于 PVA 的三维立体空间结构中, 增加了整个大分子的亲水性。CNTs 共轭结构与 PVA 的特殊的三维立体空间结构相互补充, 增大了离子缔合物体系的灵敏度。

2 3 最佳实验条件的选择

2 3 1 酸度及缓冲溶液的选择

实验测得, Britton-Robinson 缓冲溶液在 pH 6.0 ~ 7.0 范围内, ΔA_{\max} 最大并且保持稳定, 因此, 选用 pH 为 6.5 的 B-R 缓冲溶液作为反应介质。对其用量进行考察, 实验测得用量在 0.5~ 3.5mL 范围最佳, 因此, 实验中选用缓冲溶液 2.0mL。

2 3 2 试剂用量的选择

按照实验方法, 得出 0.01% CNTs 水溶液的最佳用量在 0.5~ 1.5mL 之间, 本实验中选用 CNTs 的用量 1.0mL; 0.1% PVA 的最佳用量在 3.0~ 5.0mL, 本实验中选用 4mL; 0.01% 的 EV 溶液用量在 0.5~ 1.5mL 之间吸光度最大且恒定, 本工作选用 1.0mL 作为最佳用量。

2 3 3 显色反应的时间的影响

室温下, 乙基紫与肝素钠的褪色反应 10 min 达到完全, 故选择在 15 min 后进行测定。

2 4 配合物的组成及稳定性

在选定的实验条件下, 采用等摩尔连续变化法测定了缔合物的组成, 肝素钠的每个重复二糖单元所结合的乙基紫分子个数为 $N_c = C_{EV} / C_{Hep} \approx 3$ 。对试样进行时间扫描, 离子缔合物能稳定 2h 以上, 稳定性较好。

2 5 工作曲线及灵敏度

按照试验方法进行测定, 肝素钠浓度在 0 ~ 2.5 mg/L 范围内符合比耳定律, 线性回归方程为 $\Delta A = -0.006 + 0.360 C (\text{mg/L})$, ($n = 7, r = 0.9991$), 在此条件下测得的表现摩尔吸光系数为: $\epsilon = 4.29 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 当无碳纳米管和 PVA 存在时, 表现摩尔吸光系数 $\epsilon = 9.96 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 表现摩尔吸光系数提高了 4.31 倍。

2 6 共存离子的影响

针对有可能产生干扰的共存离子进行试验, 当允许误差为 $\pm 5\%$ 时, 50 μg /25mL Hep 所允许共存离子的最大量 (μg): NaCl (50000), Na₂SO₄ (37500),

NaNO₃ (25000), 淀粉 (5200), Zn²⁺ (5000), Ag⁺ (5000), Mn²⁺ (2500), Ca²⁺ (2500), Cd²⁺ (1000), Pb²⁺ (900), Co²⁺ (650), Mg²⁺ (500), Ba²⁺ (380), Al³⁺ (150), Fe³⁺ (150), Cu²⁺ (50), Cr³⁺ (30), Ni²⁺ (30), 其中 Al³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, 等离子影响较大。抗坏血酸可以掩蔽 Fe³⁺ 的干扰, 其他金属离子可采用巯基棉预先分离除去或通过加入 EDTA 掩蔽。

2.7 样品分析

肝素钠注射液是由天津市生物化学制药厂生产,

批号分别是 20031003 和 20040910 样品, 效价为 12500 IU / 2mL。精确量取肝素钠注射液 2.0mL 于 200mL 容量瓶中, 用二次水稀释至刻度, 摇匀。再精确量取此液 5.00mL 于 50.00mL 容量瓶中, 用二次蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。移取上述样品 1.00mL 于 25mL 比色管中, 按实验方法测定, 并换算得到肝素钠注射液效价 C (IU / 2mL, 1mg = 160 IU), 对所分析样品进行加标回收试验, 回收率在 99.3% ~ 100.6% 之间, 结果见表 2。

表 2 肝素钠注射液样品的测定(n= 7)
Table 2 Determination results of Hep in Heparin injection(n= 7)

Lot number	Mean value / (mg · L ⁻¹)	Added Hep / (mg · L ⁻¹)	Found / (mg · L ⁻¹)	Recovery / %	Found potency (IU · 2mL ⁻¹)	Specified / (IU · 2mL ⁻¹)	RSD / %
20031003	1.562	0.5	2.075	100.6	12575	12500	1.19
20040910	1.560	0.5	2.045	99.3	12409	12500	1.05

3 结论

(1) 基于碳纳米管独特的管壁结构及其优异的性能, 将碳纳米管作为一种新型的加强光谱探针试剂, 应用于离子缔合物显色体系中。

(2) 研究了水溶性大分子 PVA 与碳纳米管的复配作用机理, 并提出一种新的分析增效模型, 在 Hep-EV-CNTs-PVA 体系中得到验证。

(3) Hep 与 EV 形成的离子缔合物通过 EV 与 CNTs 之间的 π-π 作用于碳纳米管的管壁上, PVA 的加入, 使离子缔合物稳定的存在于水溶液中, 同时 PVA 大分子缠绕在 CNTs 的管壁上, 显著改善显色体系的水溶性和分散性。

(4) 将此法应用于肝素钠注射液中的肝素钠的测定, 方法准确可靠。

参考文献

[1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56- 58.

[2] GOYAL R N, TYAGI A, BACHHETI N, et al. Voltammetric determination of bisoprolol fumarate in pharmaceutical formulations and urine using single-wall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode [J]. Chimica Acta, 2008, 53 : 2802- 2808.

[3] ERDEM A, PPAKONSTANTINOUP, MURPHY H. Direct DNA hybridization at disposable graphite electrodes modified with carbon nanotubes [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78: 6656- 6659.

[4] WANG Z H, XIAO S F, CHEN Y. β-Cyclodextrin incorporated carbon nanotubes modified electrodes for simultaneous determina-

tion of adenine and guanine [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 589: 237- 242.

[5] LI Q L, YUAN D X. Evaluation of multi-walled carbon nanotubes as gas chromatographic column packing [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1003: 203- 209.

[6] SARIDARA C, MITRA S. Chromatography on self-assembled carbon nanotubes [J]. Analytical Chemistry, 2005, 77: 7094- 7097.

[7] MENNA E, NEGRA F D, PRATO M. Carbon nanotubes on HPLC silica microspheres [J]. Carbon, 2006, 44: 1581- 1616.

[8] XU S Y, LI Y F, ZOU H F, et al. Carbon nanotubes as assisted matrix for laser desorption / ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75: 6191- 6195.

[9] HU L G, XU S Y, ZOU H F. Matrix-assisted laser desorption / ionization time-of-flight mass spectrometry with a matrix of carbon nanotubes for the analysis of low-mass compounds in environmental samples [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39: 8442- 8447.

[10] WANG L P, ZHAO H X, QIU Y M, et al. Determination of four benzodiazepine residues in pork using multiwalled carbon nanotube solid-phase extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1136 (1): 99- 105.

[11] SU AREZ B, SANTOS B, SIMONET B M, et al. Solid-phase extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the determination of tetracyclines residues in surface water by using carbon nanotubes as sorbent material [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1175: 127- 132.

[12] WANG Z H, LUO G A, CHEN J F, et al. Carbon nanotubes as separation carrier in capillary electrophoresis [J]. Electrophoresis, 2003, 24 (24): 4181- 4188.

[13] 毛蕾蕾, 王宗花, 邢琳琳, 等. 羧基化碳纳米管在荧光酮光度法测定铅中的应用 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(5): 830- 833.

3 结论

(1) 应用磁控溅射的方法在玻璃基底上制备了 TiO_2 纳米薄膜, 经 XRD 表征该薄膜为锐钛矿相。该方法制备的薄膜经场发射电镜观察颗粒均匀, 致密, 颗粒大小为 30~50 nm。

(2) 根据紫外-可见透射光谱计算了不同厚度 TiO_2 薄膜的光学禁带宽度, 其值与膜厚并无特定联系, 不同厚度薄膜的 E_g 值在 3.14~3.25 eV 之间, 其值接近 TiO_2 禁带宽度的理论值 3.2 eV。

参考文献

- [1] WANG R, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces [J]. *Nature*, 1997, 388: 431–432.
- [2] 巴德纯, 常学森, 闻立时, 等. 磁控溅射 TiO_2 膜的真空度对薄膜亲水性影响的实验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2007, 27: 155–158.
- [3] GAO Y, MASUDA Y, KOUMOTO K. Light-excited superhydrophilicity of amorphous TiO_2 thin films deposited in an aqueous peroxotitanate solution[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 3188–3194.
- [4] SONAWANE R, HEGDE S, DONGARE M. Preparations of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 77: 744–750.
- [5] RANDENIYA L, BENDAVID A, MARTIN P, et al. Photoelectrochemical and structural properties of TiO_2 and N-doped TiO_2 thin films synthesized using pulsed direct current plasma-activated chemical vapor deposition [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 18334–18340.
- [6] 王明利, 龚辉, 范正修. 磁控溅射沉积宽带减反膜[J]. *科学通报*, 1997, 42: 1381–1383.
- [7] ZHANG X, JIN M, LIU Z, et al. Preparation and photocatalytic

wettability conversion of TiO_2 -based superhydrophobic surfaces [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 9477–9479.

- [8] DENISON K, BOXALL C. Photoinduced “stick-slip” on superhydrophilic semiconductor surfaces [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 4358–4366.
- [9] LEE H, PARK Y, KO K. Correlation between surface morphology and hydrophilic/hydrophobic conversion of MOCVD TiO_2 films [J]. 2000, 16: 7289–7293.
- [10] 肖循. 纳米 TiO_2 薄膜紫外-可见透射光谱研究[J]. *湖北民族学院学报(自然科学版)*, 2005, 23: 246–248.
- [11] 邹丽娜. 纳米孔二氧化钛超薄薄膜的制备方法和减反特性[D]. 杏林: 吉林大学硕士学位论文, 2004.
- [12] 杨宏, 王鹤, 于化丛, 等. 常压化学气相沉积 TiO_x 纳米光学薄膜及其用于太阳能电池减反射膜的研究[J]. *太阳能学报*, 2002, 23: 437–440.
- [13] 常学森, 巴德纯, 闻立时, 等. 磁控反应溅射氧流量变化对 TiO_2 薄膜影响的实验研究[J]. *真空与低温*, 2007, 13: 163–167.
- [14] OGAWA H, HIGUCHI T, NAKAMURA A, et al. Growth of TiO_2 thin film by reactive RF magnetron sputtering using oxygen radical [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449: 375–378.

基金项目: 国家自然科学基金(50575217, 50705093)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-08-25

作者简介: 杜雯(1982—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为真空镀膜, 联系地址: 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室(730000)。E-mail: duwen0105@yahoo.com.cn

通讯作者: 冶银平(1967—), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向: 表面工程与摩擦学, 联系地址: 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室(730000)。E-mail: yeyinping585@sina.com

(上接第 260 页)

- [14] JIAO Q C, LIU Q, SUN C, HE H. Investigation on the binding site in heparin by spectrophotometry [J]. *Talanta*, 1999, 48: 1095–1101.
- [15] LIU S P, LUO H Q, LI N B, et al. Resonance rayleigh scattering study of the interaction of heparin with some basic diphenyl naphthylmethane dyes [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73: 3907–3914.
- [16] 毛平, 黄晓兰, 李翠贞, 等. 高效液相色谱法测定血浆肝素含量[J]. *中华医学检验杂志*, 1995, 18(6): 358–360.
- [17] MA S H, YANG V C, MEYERHOFF M E. Heparin-responsive electrochemical sensor: A preliminary study [J]. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(6): 694–697.
- [18] 刘绍璞, 徐红, 罗红群. 碱性三甲甲烷染料褪色分光光度法测定肝素[J]. *分析化学*, 2002, 30(6): 712–715.
- [19] NAKAYAMA R N, BANGSARUNTIP S, SUN X M, et al. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by fluorescein-polyethylene glycol: supramolecular conjugates with pH-de-

pendent absorbance and fluorescence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 2448–2449.

- [20] BOUL P J, CHO D G, RAHMAN G M A, et al. Sapphyrin nanotube assemblies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 5683–5687.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20475029); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(2004BS04008); 国家基础研究项目(2006CB708603); 山东省泰山学者奖励项目

收稿日期: 2008-07-05; 修订日期: 2008-08-17

作者简介: 官杰(1982—), 女, 硕士研究生

通讯作者: 王宗花(1964—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事碳纳米管在光度分析领域中的应用工作, 联系地址: 青岛大学, 国家培育基地纤维新材料与现代纺织重点实验室 509 室(266071)。E-mail: wangzonghua@qdu.edu.cn