

同步荧光分析法的应用及其新进展^{*}

何立芳^{1,2} 林丹丽¹ 李耀群^{1*}

(1. 厦门大学化学化工学院现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005;

2. 龙岩学院化学系 龙岩 364000)

摘 要 同步荧光技术是解决多组分荧光物质同时测定的良好手段之一。本文从恒波长同步荧光法、恒能量同步荧光法、可变角同步荧光法、恒基体同步荧光法以及它们与导数技术、低温技术、化学计量学方法的联用等方面对同步荧光技术领域出现的新技术及应用作一评述。

关键词 同步荧光 多组分分析 评述

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2004)06-0879-07

Application and Development of Synchronous Fluorescence Spectrometry

He Lifang^{1,2} Lin Danli¹ Li Yaoqun^{1*}

(1. The Key Laboratory of Analysis Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry, Longyan College, Longyan 364000, China)

Abstract Synchronous fluorescence spectrometry is useful in simultaneous determination of multi-component fluorescent substances. Its application and development in recent years are reviewed. Synchronous fluorescence approaches, including constant-wavelength synchronous fluorescence, constant-energy synchronous fluorescence, variable-angle synchronous fluorescence, isopotential matrix synchronous fluorescence, and the combination with the derivative technique, stoichiometry and cryogenic technique are discussed.

Key words synchronous fluorescence; multi-component analysis; review

一、引 言

常规的化学分析是在样品沉淀、分离、萃取之后通过重量分析、色层析、光分析、电分析等分析技术来完成的,通常需消耗大量的溶剂和时间,并且在取样和处理过程中产生大量污染物,分析成本高。荧光技术灵敏度高,但常规的荧光分析法在实际应用中往往受到限制,对一些复杂混合物分析常遇到光谱互相重叠、不易分辨的困难,需要预分离且操作繁琐。和常规荧光分析法相比,同步荧光分析法具有谱图简化、选择性提高、光散射干扰减少等特点,尤其适合对多组分混合物的分析。该法近几年得到迅速发展和广泛的应用,出现了许多的新技术,如导数恒能量同步荧光法、导数恒基体强度同步荧光法、斯

波斯基(Shpol'skii)低温同步荧光法、偏振-同步荧光法、三维同步荧光法和可变角同步荧光法等。该法已应用于多组分多环芳烃的定性定量分析,药物分析,食品、蛋白质、氨基酸、石油产品分析等。本文拟对近十几年来国内外尤其是国内分析工作者在同步荧光分析领域的工作作一回顾和展望。

二、同步扫描技术与同步荧光光谱

同步扫描技术是由 Lloyd^[1] 首先提出的,它与常用的荧光测定方法最大的区别是同时扫描激发和发射两个单色器波长。由测得的荧光强度信号与对应的激发波长(或发射波长)构成光谱图,称为同步荧光光谱^[2]。

收稿: 2003 年 10 月, 收修改稿: 2003 年 12 月

* 国家自然科学基金(No. 29875023)、教育部优秀青年教师基金和福建省自然科学基金资助项目

** 通讯联系人 e-mail: yqlig@xmu.edu.cn

同步荧光法按光谱扫描方式的不同可分为恒(固定)波长法、恒能量法、可变角法和恒基体法^[3-6]。

1. 恒波长同步荧光分析法

恒波长同步荧光法系在扫描过程中使激发波长和发射波长彼此间保持固定的波长间隔($\lambda_{ex} - \lambda_{em} = \text{常数}$),即通常所说的同步荧光法,是最早提出的一种同步扫描技术^[7-18]。在恒波长同步荧光法中, $\lambda_{ex} - \lambda_{em}$ 的选择十分重要,这将直接影响到同步荧光光谱的形状、带宽和信号强度。在可能条件下,选择等于斯托克斯位移的 $\lambda_{ex} - \lambda_{em}$ ^[19]。

恒波长同步荧光光谱法较多用于多组分多环芳烃的同时测定。多环芳烃性质很相似,尽管有强的荧光,但各种化合物的激发和发射光谱往往光谱重叠严重,用经典荧光法难以进行混合物的直接分析。同步荧光法具有选择性好、灵敏度高、干扰少等特点,可用于多组分多环芳烃混合物的同时测定。Lloyd 和 Evett 首次将同步荧光分析法应用于法庭科学领域^[20-23]。李静红等^[24]用恒波长同步荧光光谱同时分析了苯并蒽和 9,10-二甲基蒽,由于两者激发和发射光谱相互重叠,用经典荧光光谱无法直接分析。采用 $\lambda_{ex} - \lambda_{em} = 20\text{nm}$ 波长差对混合物进行同步扫描,苯并蒽和 9,10-二甲基蒽同步荧光峰区分好,互不干扰。蒋淑艳^[7]研究了苯并[a]芘的同步荧光测定条件,引入系数校正以消除同系物苯并[k]荧蒽对苯并[a]芘的测定干扰,并应用于烟台市区不同地段及不同时间的多个大气飘尘样品的测定。李耀群等^[25]用同步荧光法同时测定 2,2-二羟基联苯和 4-羟基联苯。张勇等^[26,27]用同步荧光法检测芘的微生物降解及鱼胆汁中的 1-羟基芘。

恒波长同步荧光光谱法除应用于多环芳烃的分析外,还常用于药物分析和蛋白质、氨基酸测定。已见报道的有用同步荧光分析法分析维生素 B₁、B₂ 和 B₆^[28-33],血清维生素 E^[34]及几种中草药中痕量锗^[35],强力霉素和土霉素^[36],并应用于粮食中维生素 B₁^[32]、奶粉中维生素 B₁ 和 B₂ 的测定^[30]。俞菊等^[37-39]用同步荧光法研究了细胞色素 C 与胱氨酸的作用,利用同步荧光技术对肌红蛋白的荧光光谱进行研究,并对其特征峰进行归属。

同步荧光法还可对血清过氧化脂质^[40]、脂质过氧化物^[41]、钒()与脱铁运铁蛋白作用^[42]、超氧化物歧化酶^[43]进行分析,以及应用于商品杀菌防腐剂中苯甲酸和水杨酸的同时测定^[44]和饮料中苯甲酸

的含量的测定^[45]。

同步荧光光谱技术在油气勘探中同样有较好的应用前景。宋继梅等^[46,47]用恒波长同步荧光法测定了原油样品的芳烃,可以判断原油的属性和成因类型。该法用于分析岩石、土壤和油田水样品,可以预测油气层。他们通过分析大量油气的恒波长同步荧光光谱,提出不同性质油气的荧光光谱特征,将此技术应用于钻井岩屑的分析和油气属性的判断,以及地下水样和地表土壤样分析。王子军等^[48]对减压渣油组分中芳烃环数分布的同步荧光光谱进行研究,利用其光谱较好地反映出各极性和芳香度不同组分的芳香环系大小。同步荧光光谱法还可以用于监测液相色谱法(以氧化铝作固定相)将重质油中的芳烃按芳环数分离的过程^[49]。Patra^[50]用同步荧光技术对石油产品分析作了许多工作^[51-53]。Jiang 等^[54]用同步荧光法定量测定了芦荟-大黄素和大黄素。

将导数技术与同步荧光技术联用可使检测限更低,对各组分的分辨更有效。已有报道用导数同步荧光光谱法直接测定尿样中的洛美沙星^[55]、痕量氧氟沙星^[56]、盐酸环丙沙星^[57]、植物生长激素-萘乙酸和吲哚-3-乙酸混合物体系^[58]、3种 B 族维生素^[59]、硒^[60]、尿液肾上腺素和去甲肾上腺素^[61]、血清色氨酸^[62]、大气飘尘中苯并[a]芘^[63]等。二阶导数同步荧光法已用于测定可能发生荧光猝灭的 11 种多环芳烃的混合物^[64],人体血清中的甲氧萘丙酸和水杨酸^[65],血浆中的毒品及其代谢产物^[66],摩托车油、水样中的各种化合物^[67-70],香烟烟灰中苯并芘^[71]以及鉴别在 α -环糊精存在下的抗凝血剂、灭鼠剂、杀鼠灵、溴敌隆^[72]。

2. 恒能量同步荧光分析法

恒能量同步荧光光谱法(CESLS)由 Inman 和 Winefordner 于 1982 年提出^[4,73]。它在克服拉曼光、提高分析灵敏度方面均有显著效果,具有其他同步荧光法所没有的独特优点。恒能量同步荧光法系在激发波长 λ_{ex} 和发射波长 λ_{em} 的同时扫描过程中保持两者一恒定的能量差 $\bar{\nu}$ 关系。该法以荧光体的量子振动跃迁的特征能量为依据来进行同步扫描,若选择一固定能量差 $\bar{\nu}$ 等于某一振动能级差,则在同步扫描中,当激发能量和发射能量刚好匹配一特定吸收-发射跃迁条件时,该跃迁处于最佳条件,由此产生的同步光谱可达最大强度^[6]。

恒能量同步荧光法对于多环芳烃的鉴别和测定特别有利。恒能量同步荧光法的光谱优点可以以定

量形式来表达并用来选择扫描参数,从而为体系的参数优化提供了便利^[74]。该法已用于多种多环芳烃的测定,绝对检测限低至 7×10^{-13} g,线性动态范围达 5 个数量级^[73,75],还应用于空气样品中多环芳烃的光谱指纹鉴别^[76],汽油机废气中多环芳烃测定^[77]和苯酚的分析^[78]等。Kerkhoff 等指出利用恒能量同步荧光法,有可能产生气载多环芳烃的有效而简单“筛选”新技术。Inman 和 Kerkhoff 等^[79]将方法推广到低温,可使光谱产生低温斯波斯基效应,谱带窄化至 0.3nm。对多环芳烃同分异构体混合物和多环芳烃烷烃同系物进行光谱分辨,取得满意的结果^[80]。何文琪等^[81]以恒能量同步荧光光谱对苯并[a]芘、苯并[e]芘、葱、蒽、花、芘 5 种组分的多环芳烃混合物进行同时定量分析,此方法可用于大气、底泥和柴油机尾气样研究。

李耀群等^[82]用恒能量同步荧光分析法对吡啶、葱、芘的混合物进行分析,并将恒能量同步荧光法和固定波长同步荧光法进行比较,证明前者在简化扫描步骤上有显著的优越性。Kershaw 等^[83]用恒能量同步荧光分析法分析褐煤高温分解的芳烃结构特征。

导数技术能放大窄带灵敏度、抑制宽带,对恒能量同步荧光光谱的窄带应用很有利。因此将导数技术和恒能量同步荧光技术联用,可更有效地对多组分混合物中微量组分进行分析,提高灵敏度和选择性^[84-89]。导数恒能量同步荧光分析法比导数恒波长荧光分析法有更大的优越性,用导数恒能量同步荧光光谱法只需一次扫描就可达到导数同步荧光光谱法多次扫描的最佳效果。李耀群等提出导数恒能量同步荧光法^[90,91],阐述了该法的特点和在克服拉曼光方面的独特作用^[3],并用该法同时测定了芘、蒽、花等体系^[91,92]。Murillo-Pulgarin 等^[93]分别用一阶导数发射、一阶导数恒波长和一阶导数恒能量荧光法测定乙氧萘(胺)青霉素和 2,6-二甲氧基苯青霉素,并对三种方法进行比较。Eiroa 等^[94-96]用导数恒能量同步荧光法分析二氢蒽、葱、苯并[a]葱、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽等 18 种多环芳烃。作者还用二阶导数恒能量和恒波长法分析了苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[g,h,i]花、蒽[1,2,3,c,d]并芘中的苯并[a]芘,并将两种方法应用于水样中的情况作了比较。

3. 可变角同步荧光分析法

可变角同步荧光法是在测绘同步光谱时,使激发和发射两个单色器以不同的速率或方向同时扫

描。该方法可分为线性与非线性两类:线性可变角同步荧光法的扫描路径表现在等高线图中为一条不为 45 的直线;而非线性可变角同步荧光法其扫描路径表现在等高线图中为折线或任意曲线。非线性可变角同步荧光扫描时,不但要求激发、发射两个单色器能以不同的速率和不同的方向进行扫描。该方法能使扫描路径方便地有选择性地通过各点,因而获得极佳的光谱分辨。李耀群等^[97]提出了利用可变角同步荧光法克服二次散射光干扰的设想,并且探讨了适宜于包括可变角同步荧光光谱在内的波长域同步谱的理论计算式^[98]。导数技术和可变角同步荧光法的联用可进一步提高分析的灵敏度和选择性^[99]。李耀群等分析了导数可变角同步荧光光谱的特点,应用该技术测定了水样中 1-萘酚和 2-萘酚^[99],苯酚和苯胺^[100],苯胺和 1-萘酚^[101],以及吡啶、葱、9,10-二甲基葱、二氢蒽、花 5 种多环芳烃的混合物^[102]。该方法也应用于药物分析^[19,103-105]。Capitan 等^[106]应用固相可变角荧光分辨了光谱重叠的多环芳烃。Hernandez 等^[107]应用非线性可变角同步荧光结合数学处理方法消除干扰,测定了多环芳烃。Murillo-Pulgarin 等^[108,109]分别利用非线性可变角和导数可变角同步荧光法同时测定了酸溶液中的吡哆醛、吡哆胺、维生素 B₆ 和血浆、尿样中的水杨酰胺等。雍克岚等^[110]用三维荧光光谱和可变角同步荧光扫描技术分析天然荧光氨基酸的含量。Sanchez 等^[111]用可变角同步荧光法分析 3 种除草剂混合物的环糊精溶液,并与消秩法(rank annihilation method)进行了比较,发现可变角同步荧光法具有更高的分析精密度和准确性。

4. 恒基体同步荧光分析法

1994 年 Murillo-Pulgarin 等^[112]提出了恒基体同步荧光法。它也可被认为是非线性可变角同步荧光法的一种,其扫描路径在等高线图中表现为一曲线,巧妙的是该曲线是基体(将干扰物视为基体)的等荧光强度线。该方法一般与导数技术联用^[113],沿着等高线扫描,再结合导数技术就可以消除基体的干扰。其基本原理是:在等高线图上把基体的荧光强度相等的各点连接起来形成等高线(等荧光强度线),沿着基体的等高线扫描,则在整个扫描过程中基体的荧光强度相等。由于整个扫描过程基体的荧光强度一致,当结合导数技术微分后,基体的导数信号为零。在混合物中沿着测定路径(干扰物或基体的等高线)扫描时所得的信号通常是混合物的总的荧光信号,既包括待测物的信号,又包括干扰物(基体)的

信号。但由于是沿干扰物(基体)的等高线扫描,荧光信号求导后,干扰物(基体)的干扰就得到了消除,扫描所得的导数信号则是被测物的净信号。室温下的恒基体同步荧光法已用来测定血清中水杨酸^[113],尿样中的各种组分如水杨酸、2,5-二羟基苯甲酸、维生素B₆以及奎尼定等^[114-118]。该方法也用来测定共存的水杨酸和2,5-二羟基苯甲酸^[119]以及光谱严重重叠的1-氯蒽和9-溴蒽^[120]。1-羟基蒽是反映人体接触环境中多环芳烃程度的重要生物标志物,李耀群等^[121]用导数恒基体同步荧光分析法直接测定尿中的1-羟基蒽。

三、同步荧光分析法与其他技术的联用

1. 与低温技术的联用

在低温荧光法的应用中,主要利用低温激发和发射光谱来进行测定。尽管由于低温效应光谱谱带变窄,有利于物质的选择性测定;但谱带分裂加剧,复杂体系的光谱峰更加复杂难以区分,用普通低温荧光法测定困难较大且烦琐。联用技术能够充分结合低温技术和同步荧光技术两者的优点,有效解决这些问题,进一步提高实际测定中的灵敏度和选择性。目前,低温技术与恒波长同步荧光、恒能量同步荧光技术的联用已有相关报道^[122-125]。

Inman和Winefordner等^[73,80]提出了低温恒能量同步荧光法并将该法用于多环芳烃同分异构体混合物和烷基同族体混合物的分析。於立军等^[126]用一套光纤传导低温装置和荧光分光光度计偶联,配合同步荧光技术举例说明了斯波斯基低温荧光技术的高效鉴别能力,它有望成为分析多环芳烃的常规分析工具。

Hofstraat和Wild^[124]用恒能量同步扫描和斯波斯基激发、发射光谱研究了多环芳烃的特性,以苯并[a]蒽和苯并[k]荧蒽为例,比较了两种方法的各自特点,并将斯波斯基效应与恒能量同步荧光技术联用。

2. 与化学计量法的结合

同步荧光能简化光谱,减少光谱重叠,提高对荧光性质相近化合物同时测定的选择性和灵敏度,但对荧光光谱重叠十分严重的物质,导数-同步技术及结合化学计量手段更为有效。Murillo-Pulgarin等^[127]结合恒波长同步荧光分析法和最小二乘法同时测定青霉素和2,6-二甲氧基苯青霉素。唐波等^[128-131]用双峰倍增配平-导数同步荧光法或拟面积多波长数据线性双组合,多波长线性回归和导数解析同步荧光法对双组分体系如邻羟基苯甲酸和间羟基苯甲

酸,苯酚和间苯二酚、苯酚和邻苯二酚进行测定。

鄢远等^[132]采用计算机辅助褶合曲线分析法结合同步荧光光谱对(苯酚-对苯二酚、苯酚-邻苯二酚)双组分体系进行同时测定。张志德等^[133]充分运用仪器功能,在混合物硬解析基础上,结合化学计量手段快速准确地检测萘及其衍生物。

Amador-Hernandez^[107]、Patra^[134,135]和Beltran^[136]将同步荧光技术与化学计量法相结合,直接测定水样中的多环芳烃而不需预分离,取得良好的效果。

3. 其他技术

黄贤智等^[137]提出了偏振技术和同步荧光法联用的设想,利用荧光体和杂散光偏振差异,有效抑制散射光的干扰,提高检测的灵敏度。李耀群等^[138]将偏振技术与可变角同步荧光技术联合,同时测定了混浊液中荧光素、罗丹明6G和罗丹明B。张勇等^[139,140]研究了磁场效应下分子发光行为,并用磁效应-偏振-共振同步荧光法同时测定痕量蒽、花、蒹。杨天红等^[141]用偏振同步荧光法测定土壤中的芳烃。

何家俊等^[142]以自动三维荧光检索法和数据处理方法相结合,探讨了同步荧光分析的最佳条件。蒋淑艳^[143]研究了罗丹明B同步荧光猝灭法测定微量磷的条件,并将此法应用于几种黑色食品中磷的测定。

李耀群等^[144]将全内反射荧光检测与同步荧光相结合,考察了一种水溶性卟啉在玻璃-水界面上的激发、发射以及同步荧光光谱的信息。

Ayala^[145]、Patra^[134-146]、Rodriguez^[147]、Hernandez^[107]和Lazaro^[148]等分别在不同的胶束中,考察了多环芳烃的荧光光谱,并应用于实际样品中多环芳烃的测定,为具有增溶、增稳、增敏作用的胶束体系在该领域的应用注入了新的活力。

四、结束语

同步荧光分析法仍在继续发展,由于它的高灵敏度和高选择性使其成为检测痕量组分特别是多组分体系的有利手段。其中,恒波长同步荧光分析法由于商品化仪器的存在,已在环境、生物、材料等领域获得广泛的应用,近期,带有恒能量同步扫描功能的商品化荧光分光计业已出现。同步荧光分析仪器的普及将进一步促进同步荧光技术各分支领域的发展和应。

参 考 文 献

[1] Lloyd J B F, Nature, 1971, 231: 64

- [2] 陈国珍(Chen G Z), 黄贤智(Huang X Z), 郑朱梓(Zheng Z Z), 许金钩(Xu J G), 王尊本(Wang Z B). 荧光分析法(Fluorescence Analytical approach). 北京(Beijing): 科学出版社(Science Press), 1990. 201—212
- [3] 李耀群(Li Y Q), 黄贤智(Huang X Z), 陈国珍(Chen G Z). 科学通报(Chinese Science Bulletin), 1991, 17: 1312—1314
- [4] Inman E L, Winefordner J D. Anal. Chim. Acta, 1982, 138: 245—252
- [5] Miller J N. Analyst, 1984, 109: 191—198
- [6] 李耀群(Li Y Q), 黄贤智(Huang X Z). 分析化学(Chinese J. Anal. Chem.), 1989, 17: 1154—1158
- [7] 蒋淑艳(Jiang S Y). 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 1997, 17(3): 115—118
- [8] Ferrer R, Beltran J L, Guiteras J. Talanta, 1998, 45: 1073—1080
- [9] Sanchez F G, Guces C, Rubio ALR. J. Mol. Struct., 1986, 143: 473—476
- [10] Bright F V, McGown L B. Analyst, 1986, 111: 205—207
- [11] Kabbani M W, Rubio-Boroso S, Pble-Diez L M. Anal. Chim. Acta, 1989, 218: 167—171
- [12] Salinals F, Muozdela A, Capitarr-Vellvey C F, Nabalón A. Analyst, 1989, 114: 1297—1301
- [13] Sanchez F G, Rubio A L R, Blanco C C. Talanta, 1990, 37: 579—584
- [14] Khakhel O A, Krykunova V E. J. Luminescence, 1999, 81: 79—84
- [15] Dimitrios G K, Pinelopi C I, Efstrations S. Anal. Chim. Acta, 1994, 290: 34—39
- [16] Stevenson C L, Vo-Dinh T. Anal. Chim. Acta, 1995, 303: 247—253
- [17] Munoz de L P A, Salinas F, Duran M S. Anal. Chim. Acta, 1991, 255: 317—323
- [18] Reynolds D M. Water Research, 2003, 37: 3055—3060
- [19] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A, Lopez P F. Anal. Chim. Acta, 1998, 370: 9—18
- [20] Lloyd J B F, Evett I W. Anal. Chem., 1977, 49(12): 1710—1715
- [21] Lloyd J B F. Analyst, 1974, 99: 729—738
- [22] Lloyd J B F. Analyst, 1975, 100: 82—95
- [23] Lloyd J B F. Analyst, 1980, 105: 97—109
- [24] 李静红(Li J H), 张万友(Zhang W Y), 于连生(Yu L S). 东北电力学院学报(J. Northeast China Institute of Electric Power Engineering), 1995, 15(4): 64—67
- [25] 李耀群(Li Y Q), 葛丹东(Ge D D). 分析测试学报(J. Instru. Anal.), 1995, 14(2): 27—32
- [26] 张勇(Zhang Y), 朱亚先(Zhu Y X), 权改劲(Kwon K Y), 朴哉炫(Park J Y), 金尚珍(Kim S J). 中国环境科学(China Environmental Science), 2002, 22(4): 289—292
- [27] 张勇(Zhang Y), 王淑红(Wang S H), 朱亚先(Zhu Y X), Michael H W L, Rudolf S S Wu, 洪华生(Hong H S). 分析化学(Chinese J. Anal. Chem.), 2002, 30(4): 467—469
- [28] 李耀群(Li Y Q), 黄贤智(Huang X Z), 陈国珍(Chen G Z). 药学报(Acta Pharmaceutical Sinica), 1992, 27(1): 52—56
- [29] 杨培慧(Yang P H), 齐剑英(Qi J Y), 冯德雄(Feng D X). 光谱实验室(Chinese J. Spectroscopy Laboratory), 2001, 18(6): 791—795
- [30] 胡益水(Hu Y S), 苏文周(Su W Z). 营养学报(Acta Nutrimenta Sinica), 1996, 18(30): 375
- [31] 关玉群(Guan Y Q), 胡锡珉(Hu X M), 王充(Wang C). 中国卫生检验杂志(Chinese J. Sanitation Laboratory Science), 1999, 18(30): 220—221
- [32] 蒋淑艳(Jiang S Y). 光谱实验室(Chinese J. Spectroscopy Laboratory), 1997, 14(2): 83—85
- [33] 蒋淑艳(Jiang S Y), 金树伟(Jin S W). 药物分析杂志(J. Medi. Anal.), 1997, 3: 182—184
- [34] 吴惠毅(Wu H Y), 陈晋(Chen J), 申海莲(Shen H L). 临床检验杂志(J. Clin. Lab. Sci.), 1995, 13(3): 120—121
- [35] 蒋淑艳(Jiang S Y), 张伟玲(Zhang W L). 药物分析杂志(J. Medi. Anal.), 1999, 19(2): 91—93
- [36] 胡乃梁(Hu N L), 赵一兵(Zhao Y B), 王冬媛(Wang D Y). 分析测试学报(J. Instru. Anal.), 1996, 15(5): 77—80
- [37] 俞菊(Chou J), 曲晓刚(Qu X G), 陆天虹(Lu T H). 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 1997, 17(1): 108—112
- [38] 俞菊(Chou J), 杜江燕(Du J Y), 冯玉英(Feng Y Y). 分析化学(Chinese J. Anal. Chem.), 2001, 29(2): 219—221
- [39] 俞菊(Chou J), 周海虹(Zhou H H), 陆天虹(Lu T H). 电化学(Electrochemistry), 1996, 1: 19
- [40] 吴惠毅(Wu H Y), 杨晋(Yang J). 江西医学检验(Jiangxi Med. Sci.), 2001, 19(5): 276—277
- [41] 曾伟成(Zeng W C), 袁文杰(Yuan W J). 海峡药学(Strait Pharmaceutical Journal), 1999, 11(4): 39
- [42] 杜秀莲(Du X L), 李荣昌(Li R C), 王夔(Wang K). 科学通报(Chinese Science Bulletin), 2001, 46(5): 394—396
- [43] 曾伟成(Zeng W C), 杨辉(Yang H), 黄亦琦(Huang Y Q). 海峡药学(Strait Pharmaceutical Journal), 2000, 12(3): 124—125
- [44] 张勇(Zhang Y), 李少霞(Li S X), 朱亚先(Zhu Y X). 分析科学学报(J. Anal. Sci.), 1995, 11(1): 29—32
- [45] 李文奇(Li W Q). 食品与发酵工业(Food and Fermentation Industries), 1996, 2: 38—41
- [46] 宋继梅(Song J M), 程桂(Chen G), 伍大俊(Wu D J). 石油勘探与开发(Petroleum Exploration and Development), 1998, 25(4): 20—21
- [47] 宋继梅(Song J M), 王凌峰(Wang L F). 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis), 2002, 22(5): 803—805
- [48] 王子军(Wang Z J), 梁文杰(Liang W J), 阙国和(Que G H). 石油学报(Acta Petroleisínica), 1999, 15(4): 67—71
- [49] 李勇志(Li Y Z), 邓先梁(Deng X L), 俞帷乐(Yu W L). 燃料化学学报(J. Fuel Chemistry and Technology), 1998, 26(3): 280—284
- [50] Patra D, Mishra A K. Trends in Anal. Chem., 2002, (21): 787—798
- [51] Patra D, Lakshmi S K, Mishra A K. J. Sci. Ind. Res., 2000, 59: 300—305

- [52] Patra D, Mishra A K. *Talanta*, 2001, 53: 783—790
- [53] Patra D, Mishra A K. *Analyst*, 2000, 125: 1383—1386
- [54] Jiang C Q, He J X. *J. Pharmac. Biomed. Anal.* 2002, 29: 737—742
- [55] 许庆琴(Xu Q Q), 杜黎明(Du L M), 王静萍(Wang J P). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 2002, 22(3): 444—445
- [56] 弓巧娟(Gong Q J), 杜黎明(Du L M), 晋卫军(Jin W J). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 2001, 21(3): 356—358
- [57] 王静萍(Wang J P), 杜黎明(Du L M), 许庆琴(Xu Q Q). *分析科学学报(J. Anal. Sci.)*, 2001, 17(2): 135—137
- [58] 董胜利(Dong S L), 杜黎明(Du L M), 许庆琴(Xu Q Q). *分析科学学报(J. Anal. Sci.)*, 2002, 18(1): 33—35
- [59] 唐波(Tang B), 何锡文(He X W), 沈含熙(Shen H X). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese Universities)*, 1994, 15(17): 970—973
- [60] 赵振华(Zhao Z H), 田德海(Tian D H), 全文褶(Quan W Z). *环境科学(Environmental Science)*, 1995, 16(4): 54—56
- [61] 吴惠毅(Wu H Y), 沈来龙(Shen L L), 陈晋(Chen J), et al. *临床检验杂志(J. Clin. Lab. Sci.)*, 1997, 15(1): 13—16
- [62] 杨晋(Yang J), 吴惠毅(Wu H Y), 梁文学(Liang W X), et al. *临床检验杂志(J. Clin. Lab. Sci.)*, 1999, 17(4): 200—202
- [63] 李静红(Li J H), 于连生(Yu L S), 杜尧国(Du Y G). *东北电力学院学报(J. Northeast China Institute of Electric Power Engineering)*, 1995, 15(3): 91—94
- [64] Andrade E A, Vazque B E, Lopez M P, Muniategui L S, Prada R D. *Analyst*, 1998, 123: 2113—2117
- [65] Konstantianos D G, Iannou P C. *Analyst*, 1996, 121(7): 909—912
- [66] Sabry S M. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 351: 211—221
- [67] Aanchez F G, Blanco C C. *Talanta*, 1990, 37(6): 573—576
- [68] Lopez M J, Garcia-Falcon S, Lage-Yusty M A, Simal-Lozano J. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1995, 78: 495—500
- [69] Villaizan M J, Falcon M S, Gonzalez A S, Simal L J, Lage Y M A. *Talanta*, 1996, 43: 1405—1412
- [70] Lopez M J, Simal J, Lage M A. *Talanta*, 1995, 42: 967—970
- [71] Falcon S G, Amigo S G, Yusty M A L, Lopez M J, Lozano J S. *Talanta*, 1996, 43: 659—664
- [72] Panadero S A, Gomez-Hens A, Perez-Bendito D. *Talanta*, 1993, 40(2): 225—230
- [73] Inman E L, Winefordner J D. *Anal. Chem.*, 1982, 54: 2018—2022
- [74] Inman E L, Files L A, Winefordner J D. *Anal. Chem.*, 1986, 58: 2156—2160
- [75] Kerkhoff M J, Inman E L, Voigtman E, Hart L P, Winefordner J D. *Appl. Spectrosc.*, 1984, 38(2): 239—245
- [76] Kerkhoff M J, Lee T M, Allen E R, Lundgren D A, Winefordner J D. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19: 695—699
- [77] Files L A, Jones B T, Hanamura S, Winefordner J D. *Anal. Chem.*, 1986, 58: 1440—1443
- [78] Andre J C, Bouchy A, Jezequel J Y. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 185: 91—99
- [79] Inman E L, Winefordner J D. *Anal. Chim. Acta*, 1982, 141: 241—254
- [80] Kerkhoff M J, Files L A, Winefordner J D. *Anal. Chem.*, 1985, 57: 1673—1676
- [81] 何文琪(He W Q), 姚谓溪(Yao W X), 谢学鹏(Xie X P). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 1996, 16(4): 100—105
- [82] 李耀群(Li Y Q), 黄贤智(Huang X Z). *分析化学(Chinese J. Anal. Chem.)*, 1990, 18(9): 827—831
- [83] Kershaw J R, Sathe C, Hayashi J. *Energfuel*, 2000, 14(2): 476—482
- [84] Johnand P, Soutar I. *Anal. Chem.*, 1976, 48(3): 520—524
- [85] Miller J N. *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 1979, 16: 56—60
- [86] Vo-Dinh T. *Appl. Spectrosc.*, 1982, 36(5): 576—581
- [87] Blanco C C and Saanchez F G. *Anal. Chem.* 1984, 56: 2035—2038
- [88] Gutierrez C, Rubio S, Gomez-Hens A, Valcarcel M. *Anal. Chem.*, 1987, 59: 796—799
- [89] Valcarcel M, Rubio S. *Clin. Chem.*, 1985, 31: 1970—1974
- [90] 李耀群(Li Y Q), 黄贤智(Huang X Z). *厦门大学学报(Journal of Xiamen Universities)*, 1990, 29: 529
- [91] Li Y Q, Huang X Z, Xu J G, Chen G Z. *Anal. Chim. Acta*, 1992, 256: 285—291
- [92] 李耀群(Li Y Q), 时宁(Shi N), 钱方(Qian F). *高等学校化学学报(Chem. J. Chinese Universities)*, 1997, 418(4): 538—540
- [93] Pulgrin J A M, Molina A A. *Talanta*, 1994, 4: 21—30
- [94] Eiroa A A, Huckins S R, Blanco E V. *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54(10): 1534—1538
- [95] Eiroa A A, Blanco E V, Machia P L. *Analyst*, 2000, 125(7): 1321—1326
- [96] Eiroa A A, Blanco E V, Machia P L. *Talanta*, 2000, 51(4): 677—684.
- [97] Li Y Q, Qian F, Li Z. *Chem. J. Internet*, 2000, 2(6): 026030pe
- [98] Li Y Q, Huang X Z, Xu J G. *J. Fluoresc.*, 1999, 9(3): 173—179
- [99] Li Y Q, Huang X Z, Xu J G, Chen G Z. *Talanta*, 1994, 41(5): 695—701
- [100] 李耀群(Li Y Q), 蔡丹群(Cai D Q), 黄贤智(Huang X Z). *分析化学(Chinese J. Anal. Chem.)*, 1993, 21(12): 1420—1422
- [101] 李耀群(Li Y Q), 黄贤智(Huang X Z), 许金钩(Xu J G). *应用化学(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, 1995, 12(6): 74—76
- [102] Li Y Q, Huang X Z. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357: 1072—1075
- [103] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 319: 361—368
- [104] Sanchez F G, Gutierrez A F, Blanco C C. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 306: 313—321

- [105] Murillo-Pulgarin J A, Bermejo L F G. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 373: 119—129
- [106] Capitan-Vallvey L F, Olmo del M, Avidad R, Navalon A. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 302: 193—200
- [107] Hernandez J A, Cladera A, Esteal J M, Lopez de A P L, Cerda V. *Analyst*, 1998, 123: 2235—2241
- [108] Nevado J J B, Murillo-Pulgarin J A, Hernandez J A, Gomez M A. *Analyst*, 1998, 123: 483—488
- [109] Murillo-Pulgarin J A, Bermejo L F G. *Anal. Biochem.*, 1998, 265: 331—339
- [110] 雍克岚(Yong KL), 吕敬慈(Lu J C), 吕蔚(Lu W). *化学世界(Chemistry World)*, 2000, 11: 601—605
- [111] Sanchez F G, Cedazo M, Lovillo J, Diaz A N. *Talanta*, 1996, 43: 1327—1333
- [112] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A. *Anal. Chim. Acta*, 1994, 296: 87—97
- [113] Green G L, O'Haver T C. *Anal. Chem.*, 1974, 46: 2191—2196
- [114] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 317: 359—364
- [115] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A, Lopez P F. *Analyst*, 1997, 122: 247—252
- [116] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A, Lopez P F. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 326: 117—126
- [117] Nevado J J B, Murillo-Pulgarin J A, Laguna M A G. *Analyst*, 1995, 120: 171—174
- [118] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A. *Analyst*, 1994, 119: 1915—1919
- [119] Hofstraat J W, Janser H J M, Hoornweg G P H. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1985, 21: 299—332
- [120] 睦蔚(Sui W), 吴春(Wu C), 李耀群(Li Y Q), 温卫华(Wen W H). *分析化学(Chinese J. Anal. Chem.)*, 2001, 29(3): 320—322
- [121] Li Y Q, Sui W, Wu C, Yu L J. *Anal. Sci.*, 2001, 17: 167—170
- [122] Hofstraat J W, Freniks I L, De Vreeze M E J, Gooijer C, Velthorst N H. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 184—190
- [123] Vo-Dinh T, Martinez P R. *Anal. Chim. Acta*, 1981, 125: 13—19
- [124] Hofstraat J W, Wild U P. *J. Fluoresc.*, 1998, 8(4): 319—324
- [125] Inman E L Jr., Winefordner J D. *Anal. Chim. Acta*, 1982, 141: 241—245
- [126] 於立军(Yu L J), 李耀群(Li Y Q), 睦蔚(Sui W). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 2002, 22(5): 819—821
- [127] Murillo-Pulgarin J A, Molina A A, Lopez P F, Munoz de la Pena A, Espinosa-Mansilla A. *Analyst*, 1998, 123(5): 1073—1077
- [128] 唐波(Tang B), 杜鸣(Du M), 何锡文(He X W). *分析测试学报(Journal Instrumental Analysis)*, 1997, 16(5): 28—31
- [129] 唐波(Tang B), 何锡文(He X W), 沈含熙(Shen H X). *分析试验室(Analysis Laboratory)*, 1997, 6(3): 18—22
- [130] 唐波(Tang B), 何锡文(He X W), 沈含熙(Shen H X). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 1998, 18(1): 21—26
- [131] 唐波(Tang B), 李文华(Li W H), 何锡文(He X W). *药学报(Acta Pharmaceutical Sinica)*, 1996, 31(9): 700—705
- [132] 鄢远(Yan Y), 彭学军(Peng X J), 许金钩(Xu J G). *分析测试学报(J. Instru. Anal.)*, 1995, 14(1): 1—4
- [133] 张志德(Zhang Z D), 赵德华(Zhao D H), 唐波(Tang B). *山东师大学报(J. Shandong Normal Univ.)*, 1997, 12(1): 109—111
- [134] Patra D, Mishra A K. *Anal. Lett.*, 2000, 33(11): 2293—2304
- [135] Patra D, Mishra A K. *Talanta*, 2001, 55: 143—153
- [136] Beltran J L, Ferrer R, Guiteras J. *Anal. Chim. Acta*, 1998, 373: 311—319
- [137] Huang X Z, Shen S, Li Y Q. *Chin. Chem. Lett.*, 1991, 2: 155—156
- [138] Li Y Q, Qian F, Huang X Z. *Chin. Chem. Lett.*, 2000, 11(7): 613—614
- [139] 张勇(Zhang Y), 黄贤智(Huang X Z), 许金钩(Xu J G). *分析测试学报(J. Instru. Anal.)*, 1995, 14(3): 10—14
- [140] 张勇(Zhang Y), 黄贤智(Huang X Z), 许金钩(Xu J G). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 1994, 14(4): 23—26
- [141] 杨天红(Yang T H), 秦中会(Qian Z H), 于连香(Yu L X). *物探和化探(Geophysical and Geochemical Exploration)*, 1997, 21(5): 399—400
- [142] 何家俊(He J J), 任英(Ren Y). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 1994, 14(4): 123—127
- [143] 蒋淑艳(Jiang S Y). *光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, 1997, 17(4): 120—123
- [144] Li Y Q, Xu J J, Wang R T, Yu L J, Li Z. *Chin. Chem. Lett.*, 2002, 13(6): 571—572
- [145] Ayala J H, Afonso A M, Gonzalez V. *Talanta*, 1997, 44: 257—267
- [146] Patra D. *Luminescence*, 2003, 18: 97—102
- [147] Rodriguez J J S, Ferrera Z S, Perera A A, Diaz V G. *Talanta*, 1992, 39: 1611—1617
- [148] Lazaro E, San A M P, Vera S. *Anal. Chim. Acta*, 2000, 413: 159—166