

doi: 103969/j. issn. 0490-6756. 2016. 03. 024

1,4,7-三氮杂环壬烷合钴与牛血清白蛋白的相互作用

祁娟, 王雯雯, 刘凡

(乐山师范学院化学学院, 乐山 614004)

摘要: 利用荧光光谱法研究了1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白的相互作用,实验结果表明1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)对牛血清白蛋白的荧光猝灭是静态猝灭,并得出在水溶液和胶束溶液中1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白作用的结合点位点、结合常数和热力学参数, $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$,其分子间的作用力主要表现为疏水作用力。

关键词: 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴; 牛血清白蛋白; 荧光光谱 结合点位点; 结合常数

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2016)02-0397-06

On the interaction of 1,4,7-triazacyclononan -Co(II) with bovine serum albumin

QI Juan, WANG Wen-Wen, LIU Fan

(College of Chemistry, Leshan Normal University, Leshan 614004, China)

Abstract: The interaction of 1,4,7-Triazacyclononan -Co(II) (Cyclen-Co(II)) with bovine serum albumin (BSA) has been investigated by fluorescence method. The results show that the Cyclen-Co(II) strongly quenched fluorescence of BSA. It was proved that the fluorescence quenching mechanism belonged to the static quenching by Stern-Volmer equation. According to Lineweaver-Burk equation and thermodynamics equation, the binding constants, binding sites and thermodynamics parameters were obtained at different temperatures in the aqueous solution and in the solutions of Brij35, CTAB, SDS. The hydrophobic interaction forces played a main role in the binding of Cyclen-Co(II) with BSA.

Key words: 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II); Bovine serum albumin; Fluorescence spectroscopy; Binding numbers; Binding constants

1 引言

血清白蛋白在血液中能够结合并转运脂肪酸、氨基酸、激素以及治疗药物分子等小分子化合物,还能够调节与维持血液的渗透压,抑制血小板聚集和抗凝血以及清除体内自由基等生理功能。人血清

白蛋白在医疗临床上可用于由于失血所需要的医学治疗以及提高人体免疫力的辅助治疗。1,4,7-三氮杂环壬烷及其衍生物与过渡金属离子 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 以及镧系和铜系离子 $\text{Ln}(\text{III})$ 形成金属配合物,其金属配合物能广泛用于仿酶催化、印染技术、分子发光等不同方面与领域的研究。因此研

收稿日期: 2014-12-04

基金项目: 乐山市科技计划项目(14NZD021)

作者简介: 祁娟(1992-),女,乐山师范学院化学学院 2011 级学生. E-mail:504017060@qq.com

通讯作者: 刘凡. E-mail:979631109@qq.com

究金属配合物与蛋白质的相互作用,可以了解小分子在生物体内运输过程、与血清蛋白质结合机理等方面都具有重要的理论和实际意义.例如,王翀之、郭惠等研究了在微酸性条件下 1,4,7-三氮杂环壬烷 Zn(II)/Cu(II)配合物对 DNA 的切割以及对羧酸酯、磷酸酯等的催化水解,为仿酶研究提供了新的金属配合物^[1-5];李改莉等研究了 1,4,7-三氮杂环壬烷及其衍生物的金属配合物催化过氧化氢在棉针织物低温漂白中的应用^[6-7];冯亚菲等研究了 1,4,7-三氮杂环壬烷的衍生物与镧系和铽金属生成的配合物,其芳香基氮杂大环配合物具有优良的发光性能^[8-9],黄新河等研究了秋水仙碱对血清白蛋白的猝灭作用为静态猝灭,得到了相互作用的结合位点数、结合常数^[10].而 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白的作用还未见报道.本文应用荧光光谱法研究了 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白的相互作用,得到了其在水溶液及胶束溶液中的结合常数、结合点位数以及热力学参数, $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ 表明其作用力主要为疏水作用力.

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Cary Eclipse 型荧光分光光度计(带恒温装置,美国 VARIAN 公司),easy 型实验室 pH 计(梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司).

1,4,7-三氮杂环壬烷(北京百灵威公司),牛血清白蛋白(BSA,上海伯奥生物科技有限责任公司),氯化钠、盐酸、三羟甲基氨基甲烷(Tris)均为分析纯,实验用水为超纯水.

2.2 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)配合物的制备

将 1,4,7-三氮杂环壬烷 387mg 溶于 20mL 无水乙醇并转入三颈瓶中,缓慢的滴入浓度为 0.15mol/L 高氯酸钴无水乙醇溶液 20mL,65±1℃ 加热回流 2h,蒸馏去除约 30mL 乙醇,冰水浴冷却结晶,减压抽滤,固体再以低温无水乙醇洗涤、干燥,得到土黄色的 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)配合物.

2.3 实验方法

在石英比色皿中加入 0.30mL 2.50×10^{-5} mol·L⁻¹ 牛血清白蛋白溶液和 1.50mL 0.10mol/L Tris-HCl 缓冲溶液,并用水稀释至 3.00mL,恒

温约 10min,再加入 10μL 1.00×10^{-2} mol/L 的 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)溶液($\leq 80\mu\text{L}$),荧光激发波长 278 nm,激发狭缝和发射狭缝均为 5 nm,测定该系列溶液的最大荧光发射强度随 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)浓度的变化.

3 结果与讨论

3.1 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白作用的荧光发射光谱

牛血清白蛋白(BSA)中含有芳香族氨基酸残基而发射较强的内源荧光.在激发波长为 278 nm,BSA 的浓度一定时,随着溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)浓度的递增,而牛血清白蛋白溶液荧光发射光谱强度呈递减的趋势(346 nm)(如图 1).在胶束溶液中由于胶束与牛血清白蛋白的相互作用,芳香族氨基酸的基团被胶束包裹或屏蔽,牛血清白蛋白的荧光强度和位置都发生了较为显著的变化(如图 2),最大发射峰的位置显著蓝移.

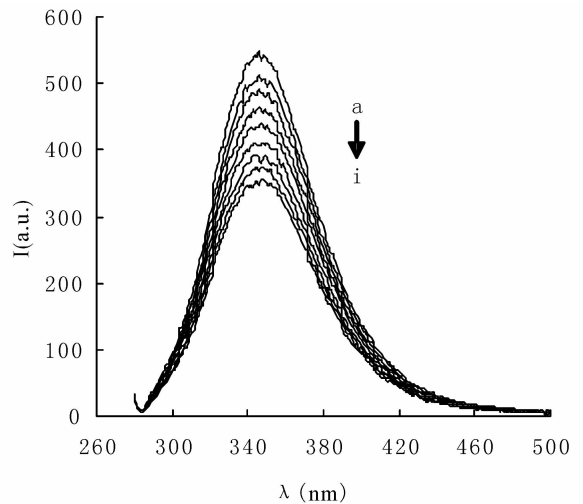


图 1 303K 时水溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)对牛血清白蛋白荧光光谱的影响

Fig. 1 Influence of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) on fluorescence intensities of BSA at 303K in aqueous solutions
 $[BSA] = 2.50 \times 10^{-6}$ mol·L⁻¹, pH=7.00
 $[1,4,7\text{-Triazacyclononan-Co(II)}] = 0, 3, 3.6, 7, 10, 13.3, 16.7, 20, 23.3, 26.7$ ($\times 10^{-5}$ mol·L⁻¹) (303K)

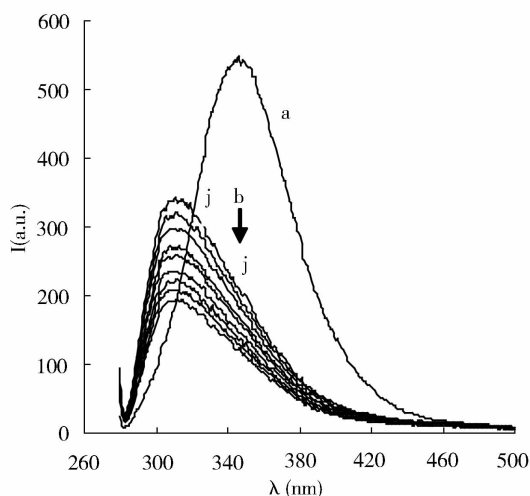


图 2 303K 时 SDS 胶束溶液 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)对牛血清白蛋白荧光光谱的影响

Fig. 2 Influence of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) on fluorescence intensities of BSA at 303K in the solutions of micell

[BSA] = 2.50×10^{-6} mol·L⁻¹, pH = 7.00,

[SDS] = 0.02 mol/L

[1,4,7-Triazacyclononan-Co(II)] = 0,

3.3, 6.7, 10.0, 13.3, 16.7, 20.0, 23.3, 26.7 ($\times 10^{-5}$ mol·L⁻¹) (303K) (b-j)

3.2 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴配合物与牛血清白蛋白的荧光猝灭机理

小分子对牛血清白蛋白的荧光猝灭主要的两种形式: 猝灭剂与发光物质的激发态分子之间的相互作用的动态猝灭和猝灭剂与发光分子形成不发光的基态络合物的静态猝灭。如果两者之间的荧光猝灭为动态猝灭, 即符合 Stern-Volmer 方程:

$$\frac{F_0 - F}{F} = F_{sv}[D_i] = K_q \tau_0 [D_i] \quad (1)$$

式中 F 和 F_0 分别为加入和未加入猝灭剂的荧光强度, K_{sv} 为动态猝灭常数, D_i 为猝灭剂的浓度, K_q 为散射碰撞猝灭速率常数, τ_0 为没有猝灭剂存在下荧光分子平均寿命 ($\times 10^{-8}$ s)。以 $\frac{F_0 - F}{F}$ 对 D_i 拟合而得到回归方程, $R^2 \geq 0.9800$, 表 1 显示了 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)对牛血清白蛋白荧光猝灭的 K_{sv} 及 K_q 。

由表 1 可见, 在不同的反应温度和 pH 值溶液中 $K_q (\times 10^{11} \text{ L/mol} \cdot \text{s}) \gg 2.0 \times 10^{10} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ (最大散射碰撞猝灭速率常数), 这表明猝灭剂 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)对牛血清白蛋白不是动态的荧光猝灭, 而是 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白结合形成不发光的基态络合物所引起的静态荧光猝灭。

表 1 水溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白的动态猝灭常数 (K_{sv}) 和散射碰撞猝灭速率常数 (K_q)

Tab. 1 Dynamic quenching constants and scattering collision quenching rate constants of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) with BSA in aqueous solution

pH	298K		308K		315K	
	$K_{sv} (\times 10^3)$	$K_q (\times 10^{11})$	$K_{sv} (\times 10^3)$	$K_q (\times 10^{11})$	$K_{sv} (\times 10^3)$	$K_q (\times 10^{11})$
6.50	2.82	2.82	2.19	2.19	2.23	2.23
7.00	1.85	1.85	1.75	1.75	2.25	2.25
7.50	2.51	2.51	2.11	2.11	2.08	2.08
8.50	2.39	2.39	1.98	1.98	2.68	2.68
9.00	2.62	2.62	2.44	2.44	3.09	3.09

conditions: [1,4,7-Triazacyclononan-Co(II)] = 0, 3.3, 6.7, 10.0, 13.3, 16.7, 20.0, 23.3, 26.7 ($\times 10^{-5}$ mol/L), [BSA] = 2.50×10^{-6} (mol/L)

3.3 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)与牛血清白蛋白作用的结合常数、结合位点数与热力学参数

1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)对牛血清白蛋白为静态荧光猝灭时, 即遵循 Lineweaver-Burk 方程:

$$\ln \frac{F_0 - F}{F} = \ln K_a + n \ln [D_i] \quad (2)$$

式中 n 和 K_a 为 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合位点数和结合常数, 作 $\ln \frac{F_0 - F}{F} \sim \ln [D_i]$ 图得到 Lineweaver-Burk 双对数曲线 (如图 3) ($r \geq 0.9950$), 通过拟合方程即可得到结合位点数 n 和结合常数 K_a (表 2)。

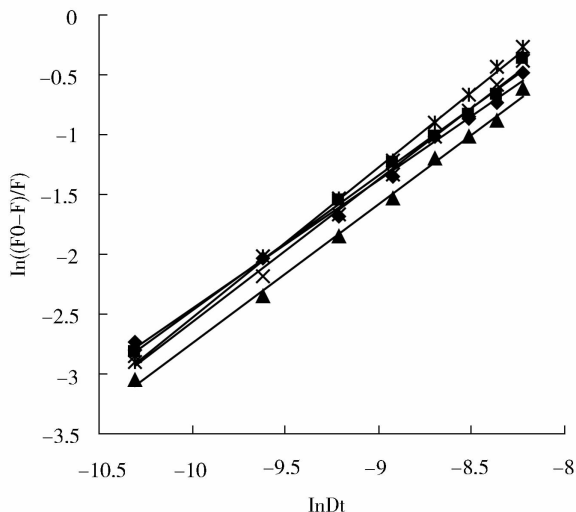


图 3 303K 水溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白作用的双对数曲线

Fig. 3 Double logarithm curve of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) with BSA in the aqueous solutions at 315K

($[BSA]=2.50 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$)

(\blacklozenge -pH6.50, \blacksquare -pH7.00, \blacktriangle -pH7.50, \times -pH8.50)

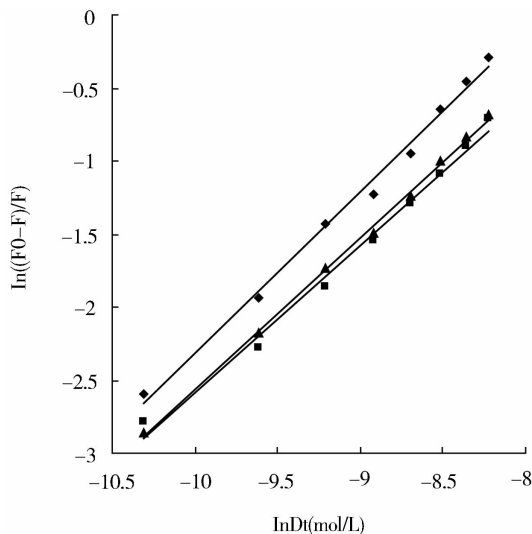


图 4 313K 胶束溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白作用的双对数曲线

Fig. 4 Double logarithm curve of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) with BSA in the micellar solutions at 308K

($[BSA]=2.50 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$, pH=7.00)

(\blacktriangle -Brij35, \blacksquare -CTAB, \blacklozenge -SDS)

* -pH9.00

表 2 水溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合位点数、结合常数及热力学参数

Tab. 2 Binding numbers, binding constants and thermodynamic parameters of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) with BSA in aqueous solutions

T/K	pH	n	$\ln K_a$	$-\Delta G/\text{KJ/mol}$	$\Delta H/\text{KJ/mol}$	$T\Delta S/\text{KJ/mol}$
298		0.95	7.49	18.56	35.81	54.37
308	6.50	1.06	8.13	20.82		56.63
315		1.07	8.27	21.64		57.45
298		1.08	8.10	20.07	22.49	42.56
308	7.00	1.13	8.39	21.48		43.97
315		1.10	8.59	22.56		45.05
298		1.08	8.49	21.03	17.90	38.93
308	7.50	1.13	8.68	22.23		40.13
315		1.16	8.88	23.26		41.16
298		1.11	8.61	21.33	35.35	56.68
308	8.50	1.20	9.17	23.48		58.83
315		1.19	9.38	24.56		59.91
298		1.12	8.85	21.93	55.09	77.02
308	9.00	1.23	9.64	24.68		79.77
315		1.26	10.05	26.32		81.41

conditions: $[1,4,7\text{-Triazacyclononan-Co(II)}] = 0, 3, 3.6, 7, 10, 0.13, 3, 16, 7, 20, 0, 23, 3, 26, 7 (\times 10^{-5} \text{ mol/L})$, $[BSA]=2.50 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$

1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合常数 K_a 在 $1.12 \times 10^3 \sim 2.31 \times 10^4$ 之间, 说明两者之间有较强的作用力. Co^{2+} 的空轨道可以接受 1,4,7-三氮杂环壬烷中的 3 个氮原子的孤

对电子而形成配位键, 而 Co^{2+} 余下的空轨道还可以接受牛血清白蛋白中的 O 或 N 原子的孤对电子形成配位键, 从而使得 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白结合较为紧密.

根据不同温度下作用体系的结合常数可以计算得到其热力学参数, 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白结合后的 ΔG , ΔH 及 ΔS 的计算结果如表 2 所示.

对于不同小分子物质与血清白蛋白结合力的类型有疏水作用力、Van der Waals、氢键、静电引力. Ross 等总结出了判断小分子与生物大分子结合力性质的热力学规律^[11-12]: $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ 为疏水作用力; $\Delta S < 0$, $\Delta H < 0$ 为氢键和范德华力; $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$ 为静电引力. 从表 2 可见, $\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$, 因此 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合是一个自由能降低并且熵增加的自发过程; 而 $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合可以认为其分子间主要表现为疏水作用力.

3.4 表面活性剂胶束溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的作用

表面活性剂胶束通过静电效应、局部浓度效应、笼效应、极性效应等特有性质而影响化学反应的进行, 并且胶束与细胞膜在结构上也有一定的相似之处, 胶束能在有限的程度上模拟生物集合体,

因此对 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白在表面活性剂胶束溶液中的相互作用进行了探讨. 在表面活性剂溶液中, 得到的 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白作用的双对数曲线(如图 4)($r \geq 0.9950$), 比较胶束溶液和水溶液中两者的结合位点数、结合常数与热力学参数都有一定的变化. 对于 CTAB 和 Brij35 胶束由于其局部浓度效应使牛血清白蛋白增溶于胶束中, 使得表面活性剂胶束屏蔽或包裹了牛血清白蛋白的芳香族氨基酸残基, 阻碍了 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合而导致了结合常数、结合位点数的下降(如表 3). 而对于 SDS 胶束带负电荷, 其能吸引带正电荷的 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)配合物, 使其局部浓度增大, 并可降低两者结合的反应活化能, 促进两者的结合, 在 SDS 胶束溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合常数较水溶液中的大. 从表 2、3 可见, 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合都是一个自由能降低的自发过程, 两者分子间的作用力主要表现为疏水作用力.

表 3 胶束溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合常数、结合位点数及热力学常数

Tab. 3 Binding numbers, binding constants and thermodynamic parameters of 1,4,7-Triazacyclononan-Co(II) with BSA in the solutions of micells

	T/K	<i>n</i>	<i>lnK_a</i>	$-\Delta G/\text{KJ/mol}$	$\Delta H/\text{KJ/mol}$	$T\Delta S/\text{KJ/mol}$
H ₂ O	298	1.08	8.10	20.07	22.49	42.56
	308	1.13	8.39	21.48		43.97
CTAB	298	0.88	6.75	16.72	57.99	74.62
	308	1.04	7.51	19.23		77.22
SDS	298	1.08	8.49	21.03	22.13	43.16
	308	1.12	8.78	22.48		44.61
Brij35	298	0.96	7.10	17.59	59.52	77.11
	308	1.04	7.88	20.18		79.70

conditions: [Cyclen-Co(II)] = 0, 3, 3, 6, 7, 10, 0, 13, 3, 16, 7, 20, 0, 23, 3, 26.7 ($\times 10^{-5}$ mol/L), [BSA] = 2.50×10^{-6} (mol/L), [CTAB] = 0.01 mol/L, [SDS] = 0.05 mol/L, [Brij35] = 0.001 mol/L

3.5 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白作用的同步荧光

简化光谱, 窄化谱带、提高选择性和减小光散射干扰是同步荧光检测所具有的优点^[13], $\Delta\lambda = 60$ nm 和 $\Delta\lambda = 15$ nm 所作同步荧光光谱分别显示牛血清白蛋白中色氨酸残基及酪氨酸残基的光谱特征和微环境的改变^[12](图 5~6). 在牛血清白蛋白浓度恒定 2.50×10^{-6} mol/L 的实验条件下, 比较图 5 和图 6, 随着 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)浓度的逐渐递增,

色氨酸残基或酪氨酸残基的特征荧光峰强度逐渐降低并且红移, 这说明氨基酸残基所处的微环境的亲水性降低, 疏水性增加. 并且 $I_{\text{色氨酸}} \gg I_{\text{酪氨酸}}$, 在加入 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)后, $\Delta I_{\text{色氨酸残基}} > \Delta I_{\text{酪氨酸残基}}$, 这说明色氨酸残基是牛血清白蛋白的荧光主要提供者, 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)主要与牛血清白蛋白中的色氨酸残基形成了复合物, 而 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合位点更接近于色氨酸残基.

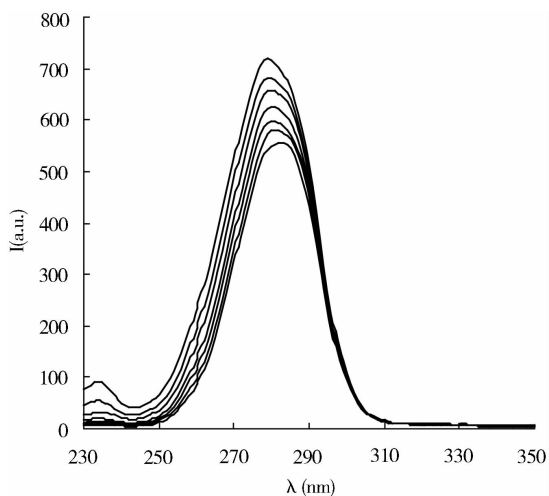


图 5 水溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白作用的同步荧光光谱

Fig. 5 Synchronous fluorescence spectra of BSA at different concentrations of Cyclen-Co(II) in the aqueous solution

($\Delta\lambda=60$ nm)

($[\text{Cyclen-Co(II)}]=0, 3, 3, 6, 7, 10, 0, 13, 3, 16, 7, 20, 0$ ($\times 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$),

$[\text{BSA}]=2.50 \times 10^{-6}$ mol. L $^{-1}$, 3 pH=7.00, 303K)

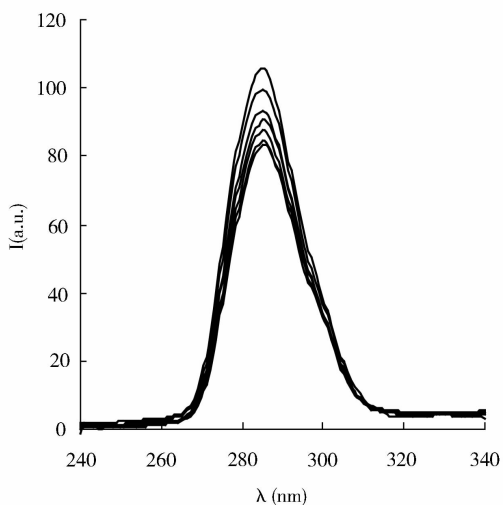


图 6 水溶液中 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)牛血清白蛋白作用的同步荧光光谱

Fig. 6 Synchronous fluorescence spectra of BSA at different concentrations of Cyclen-Co(II) in the aqueous solution

($\Delta\lambda=15$ nm)

($[\text{Cyclen-Co(II)}]=0, 3, 3, 6, 7, 10, 0, 13, 3, 16, 7, 20, 0$ ($\times 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$),

$[\text{BSA}]=2.50 \times 10^{-6}$ mol. L $^{-1}$, pH=7.00, 303K)

4 结 论

在实验条件下,研究表明在水溶液及胶束溶液中

1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合是一个自由能降低的自发过程,两者分子间主要表现为疏水作用力,牛血清白蛋白的荧光强度主要由色氨酸残基所贡献,而 1,4,7-三氮杂环壬烷合钴(II)和牛血清白蛋白的结合位点更接近于色氨酸残基。

参考文献:

- [1] 王翀之,冯喜梅,侍孟璐. 1,4,7-三氮杂环壬烷衍生物铜、锌配合物切割 DNA 及催化对硝基苯磷酸单酯水解[J]. 无机化学学报, 2012, 28(4): 839.
- [2] 郭惠,王晓莉,李璐,等. 大环三胺铜(II)配合物催化羧酸酯水解动力学研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(1): 37.
- [3] 郭惠,李璐,张逢星. 大环三胺 1,4,7-三氮杂环癸烷锌(II)配合物催化水解作用研究[J]. 化学研究, 2010, 21(4): 62.
- [4] Subat M, Woinaroschy K, Gerstl C, *et al.* 1,4,7,10-tetraazacyclododecane metal complexes as potent promoters of phosphodiester hydrolysis under physiological conditions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47 (10): 4661.
- [5] Subat M, Woinaroschy K, Anthofer S, *et al.* 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane metal complexes as potent promoters of carboxyester hydrolysis under physiological conditions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(10): 4336.
- [6] 李改莉. 环多胺型仿酶催化剂的制备及其催化双氧水漂白棉织物的性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [7] 秦新波. 大环三胺仿酶金属配合物的合成及其在双氧水低温漂白棉织物中的研究[D]. 上海: 东华大学, 2012.
- [8] 李改莉,张琳萍,宋敏,等. 环多胺型仿酶金属配合物的制备与应用[J], 东华大学学报: 自然科学版, 2012, 38(2): 208.
- [9] Feng Y, Wang X, Gao J, *et al.* Fluorometric determination of terbium by aromatic armed 1,4,7-triaza-cyclononane[J], *Rare Metals*, 2000, 19(1): 11.
- [10] 黄新河,刘鑫,李佳,等. 秋水仙碱与牛血清白蛋白相互作用的光谱性质研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2005, 42(2): 377.
- [11] Ross P D, Submmanian S. Thermodynamic of protein association reactions: forces contributing to stability[J]. *Biochem* 1981, 20(11): 3096.
- [12] 刘敏,孙德志,林瑞森. 人血清白蛋白与季铵盐双子表面活性剂的相互作用[J], 化学学报, 2007, 65(2): 123.
- [13] 许金钧,王尊本. 荧光分析法[M]. 3 版. 北京: 科学出版社, 2006.