

Determination of Paeonol by SDS Sensitized Fluorescence Quenching Method of Cerium(III)*

Xili Du, Xiashi Zhu[#]

College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou
Email: [#]xszhu@yzu.edu.cn; zhuxiashi@sina.com

Received: Jun. 7th, 2013; revised: Jun. 30th, 2013; accepted: Jul. 9th, 2013

Copyright © 2013 Xili Du, Xiashi Zhu. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The fluorescence quenching effect of paeonol on the cerium(III) and sodium dodecyl sulfate (SDS) sensitization effect of system were investigated. A new method for paeonol analysis has been established based on the fluorescence intensity quenching of cerium(III) in SDS medium. With excitation and emission wavelengths at 258 nm and 361 nm, respectively, at pH 3.0, the linear range of calibration curve for the determination of paeonol was 0.50 µg/mL - 10.00 µg/mL with correlation coefficient of 0.9987. The detection limit was 0.09 µg/mL and RSD was 1.69% (n = 3, c = 2.50 µg/mL). The method has been applied for the determination of paeonol in real samples with satisfactory results. The recoveries of the samples ranged from 96.5% to 99.8%. Furthermore, the cerium(III) fluorescence quenching mechanism was discussed by Stern-Volmer equation and fluorescence quantum yield.

Keywords: Cerium(III); Paeonol; SDS; Sensitization; Fluorescence Quenching

SDS 增敏 Ce(III) 荧光猝灭法分析中药丹皮酚*

杜喜利, 朱霞石[#]

扬州大学化学化工学院, 扬州
Email: [#]xszhu@yzu.edu.cn; zhuxiashi@sina.com

收稿日期: 2013 年 6 月 7 日; 修回日期: 2013 年 6 月 30 日; 录用日期: 2013 年 7 月 9 日

摘要: 研究了丹皮酚对 Ce(III) 的荧光猝灭作用以及 SDS 对体系的增敏作用, 建立了 SDS 增敏 Ce(III) 荧光猝灭法测定中药丹皮酚含量的新方法。结果表明, $\lambda_{ex/em} = 258/361$ nm, pH = 3.0 的试验条件下, 丹皮酚含量在 0.50 µg/mL~10.00 µg/mL 范围内呈线性关系, 相关系数 R = 0.9987, 检出限(D.L)为 0.09 µg/mL, RSD 为 1.69% (n = 3, c = 2.50 µg/mL), 将本方法用于测定实际样品的丹皮酚含量, 加标回收率在 96.5%~99.8%, 结果令人满意。此外, 通过 Stern-Volmer 方程及荧光量子产率, 研究了 Ce(III) 荧光猝灭机理。

关键词: Ce(III); 丹皮酚; SDS; 增敏; 荧光猝灭

1. 引言

丹皮酚(2-羟基 4-甲氧基苯乙酮)又称芍药醇, 是中草药徐长卿和牡丹皮的主要活性成分。丹皮酚作为牡丹皮的主要药用成分, 近年来受到越来越多的关

*国家自然科学基金项目资助(项目编号 20875082, 21155001)。

[#]通讯作者。

注。丹皮及其主要有效成分丹皮酚具有抗菌消炎、抗过敏、增强细胞免疫功能、解热镇痛、抑制血小板聚集、抗动脉粥样硬化、清除自由基及保肝利尿等多种药理作用^[1-3]。最近的研究证明, 丹皮酚对人大肠癌细胞、肝癌细胞、结肠癌细胞等多种肿瘤细胞具有抑制其增殖的作用^[4,5]。此外, 丹皮酚对色斑、肌肉痛、皮

肤瘙痒、牛皮癣、带状疱疹、湿疹具有较好的治疗和保健效果^[6]。因此,需要建立方便、快速、灵敏、选择性高的分析丹皮酚的方法。

丹皮酚测定方法主要包括:紫外分光光度法^[7]、敏化荧光法^[8]、液相色谱法^[9]、毛细管电泳法^[10]、气/液色谱-质谱联用^[11,12]。荧光猝灭量子点方法测定药膏中的丹皮酚已有应用^[13],但使用稀土离子荧光探针测定丹皮酚的研究还未见报道。

稀土离子因独特的电子跃迁特性及丰富能级已日益受到人们的关注^[14]。稀土荧光探针因其具有发射光谱窄而对称,光化学稳定,荧光寿命长,荧光量子产率高的特点^[15]。目前已有文献报道了稀土荧光探针与药物作用,包括稀土离子荧光探针,如 Tb(III)、Eu(III)、Y(III)等^[16,17];稀土络合物荧光探针,如 Eu-吡啶二酸络合物^[18];稀土纳米粒子荧光探针,如 Tb/乙酰丙酮/聚丙烯酰胺^[19]。

利用表面活性剂具有增敏、增溶、增稳、增速、增加对比度等特点。本课题组将表面活性剂用于光谱分析,研究了表面活性剂对分子光谱法(紫外可见光谱,荧光光谱)和原子光谱的增敏作用,并探讨了其增敏机理^[20-22]。

稀土元素 Ce(III)具有荧光性质,研究发现:在十二烷基磺酸钠(SDS)介质中,Ce(III)体系的荧光强度增强,Ce(III)-丹皮酚体系的荧光猝灭程度(ΔF)也增大,且荧光猝灭值 ΔF 与丹皮酚的浓度在一定范围内呈线性关系,据此建立了 SDS 增敏荧光猝灭法测定丹皮酚的新方法。本方法操作简单、快速和灵敏、检出限低,用于实际样品的测定,结果令人满意。

2. 实验部分

2.1. 主要仪器与试剂

F-4500 荧光分光光度计(日本日立公司); UV2550 紫外分光光度计(日本岛津公司); pH S-25 型 pH 计(上海精科雷磁厂)。

100.0 $\mu\text{g/mL}$ 丹皮酚标准品溶液:准确称取 0.0100 g 丹皮酚标准品,加入适量甲醇使其溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用甲醇稀释至刻度,摇匀备用,用时用去离子水稀释 100 倍。100.0 $\mu\text{g/mL}$ Ce(III)标准溶液。5.0%(w/v)十二烷基磺酸钠(SDS)溶液。pH = 3.0 醋酸-醋酸钠(HAc-NaAc)缓冲溶液。丹皮酚软膏(长春普华

制药)。试剂均为分析纯级。

2.2. 实验方法

2.2.1. 超声法处理样品

准确称取适量样品,置于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入甲醇 50 mL,密塞称重,超声提取 30 min,放冷,再称定重量,补足减失的重量,摇匀,滤过,收集滤液于 100 mL 容量瓶中,加甲醇至刻度,摇匀备用。

2.2.2. 荧光法

于 5 mL 带刻度的管中,依次加入 0.15 mL 100.0 $\mu\text{g/mL}$ Ce(III)标准溶液、1.00 mL pH = 3.0 HAc-NaAc 缓冲溶液、0.15 mL 5.0% SDS 和 1.25 mL 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 丹皮酚标准溶液,用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,静置 40 min。在 25°C 实验条件下,于 $\lambda_{\text{ex}} = 258 \text{ nm}$, 300 nm~450 nm 波长范围内分别测定空白溶液($F_{\text{Ce-SDS}}$ 体系)与待测溶液($F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$ 体系)荧光强度(F),并计算荧光猝灭值 ΔF ($\Delta F = F_{\text{Ce-SDS}} - F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$)。其中,F-4500 荧光分光光度计仪器条件如下,扫描模式:发射,数据模型:荧光强度,入射狭缝宽度:5.0 nm,出射狭缝宽度:5.0 nm,扫描速度:1200 nm/min。

2.2.3. 色谱法

色谱条件^[23]: Apollo C₁₈ 柱(150 × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: 甲醇-水(70: 30); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 室温; 检测波长: 274 nm; 进样量 10.0 μL 。柱效按照丹皮酚计算,理论塔板数不低于 2500。

2.2.4. 荧光猝灭类型、结合常数及结合比^[24]

荧光猝灭过程通常可以分为动态猝灭和静态猝灭。动态猝灭是猝灭剂和荧光物质的激发态分子之间的相互作用过程,其作用过程遵循 Stern-Volmer 方程

$$\frac{F_0}{F} = 1 + Kq\tau_0[c]_0 = K_{\text{sv}}[c]_0 \quad (1)$$

式中, F_0 是不加猝灭剂时体系荧光强度, F 是加入猝灭剂时体系荧光强度, $[c]_0$ 是猝灭剂的总浓度, K_{sv} 是 Stern-Volmer 猝灭常数, Kq 是由扩散过程控制的双分子动态猝灭速率常数, τ_0 为分子荧光寿命。

静态猝灭是猝灭剂和荧光物质在基态时生成不发光的配合物,从而导致荧光强度降低的过程,此过程可用下式描述:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s[c]_0 \quad (2)$$

式中, K_s 为静态猝灭常数(即配合物的缔合常数)。

一般情况下, 动态猝灭和静态猝灭可依据不同温度条件下的结果得以区别。对于动态猝灭, 温度的升高将增加有效碰撞和加剧电子转移过程, 使荧光猝灭常数随温度的升高而增大。若是静态猝灭, 则温度的升高将降低配合物的稳定性, 使猝灭常数减小。若为静态猝灭, 用静态猝灭公式:

$$\log\left(\frac{F_0 - F}{F}\right) = \log K_A + n \log [C_Q] \quad (3)$$

作 $\log\left(\frac{F_0 - F}{F}\right) \sim \log [C_Q]$ 的双对数图, 可根据截距和斜率求得结合常数 K_A 和结合位点 n 。

2.2.5. 荧光量子产率

在本试验中, 通过测量待测物质和参比物质的稀溶液在同一激发波长下的积分荧光强度和对该波长激发光的吸光度, 按下式计算待测物质的荧光量子产率^[25]:

$$Y_u = Y_s \times \frac{F_u}{F_s} \times \frac{A_s}{A_u} \quad (4)$$

式中, Y_s 和 Y_u 分别表示待测物质和参比物质的荧光量子产率, F_s 和 F_u 分别表示待测物质和参比物质的积分荧光强度, A_u 和 A_s 分别表示待测物质和参比物质对该波长激发光的吸光度。实验中, 要求参比物质与待测物质的光谱性质相似, 溶液吸光度不大于 0.05, 且本实验以 L-色氨酸在激发波长 280 nm 的荧光量子产率 0.14 为标准^[26]。

3. 结果与讨论

3.1. 介质选择

表面活性剂对光谱分析具有增敏作用^[20-22]。本文分别试验了不同表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), 十二烷基硫酸钠 (SDS), 辛基苯酚聚氧乙烯醚 (Triton X-100) 对丹皮酚-Ce(III) 体系的影响。结果表明, CTAB, SDS 均能使 ΔF 增大, 其中 SDS 的增敏效果最明显, 所以本试验体系选择 SDS 介质。

图 1 是在 SDS 介质与 H₂O 介质下的相关体系荧光光谱。曲线 1 是 Ce(III) 在 SDS 介质中的荧光光谱 ($F_{\text{Ce-SDS}}$), 曲线 2 是 Ce(III) 在 H₂O 介质中的荧光光谱 ($F_{\text{Ce-H}_2\text{O}}$)。由图 1 可见, SDS 介质使荧光强度大大增

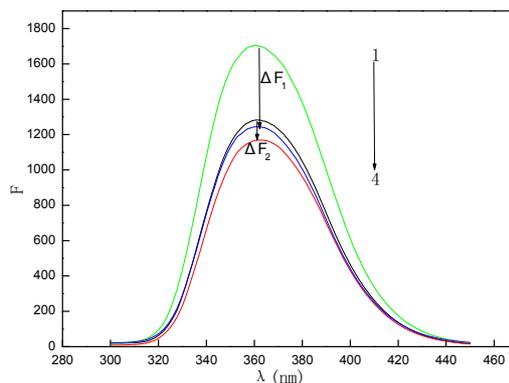


Figure 1. Fluorescence spectra of Ce(III) in SDS and H₂O media; 1. Ce(III)-SDS; 2. Ce(III)-H₂O; 3. Ce(III)-SDS-paeonol; 4. Ce(III)-H₂O-paeonol

图 1. 介质选择; 1. Ce(III)-SDS; 2. Ce(III)-H₂O; 3. Ce(III)-SDS-丹皮酚; 4. Ce(III)-H₂O-丹皮酚

加 ($F_{\text{Ce-SDS}} > F_{\text{Ce-H}_2\text{O}}$); 曲线 3 和 4 分别是 Ce(III)-SDS 和 Ce(III)-H₂O 体系中加入丹皮酚 (2.5 μg/mL) 的荧光光谱 ($F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$, $F_{\text{Ce-H}_2\text{O-丹皮酚}}$), 可见丹皮酚的加入均使体系荧光强度降低, 产生荧光猝灭值 ($\Delta F_2 = F_{\text{Ce-H}_2\text{O}} - F_{\text{Ce-H}_2\text{O-丹皮酚}}$)。结果表明, 丹皮酚对 Ce(III) 有荧光猝灭作用; 且在 SDS 介质下, 丹皮酚-Ce(III) 体系荧光猝灭值 ($\Delta F_1 = F_{\text{Ce-SDS}} - F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$) 明显增加, 即 SDS 对丹皮酚的测定具有增敏作用。

同时, 考察了 SDS 介质中不同浓度丹皮酚对 Ce(III) 荧光猝灭影响 (图 2)。由图 2 可知。随着丹皮酚加入量增多, Ce(III)-SDS 荧光猝灭值 ΔF 增大 (曲线 1~5), 据此建立测定丹皮酚的新方法。

3.2. 条件优化

3.2.1. pH 值选择

按照实验方法, 改变溶液酸度, 考查其对 Ce(III)-SDS-丹皮酚体系荧光猝灭值 ΔF 影响 (图 3)。由图 3 可知, 随着 pH 增大, ΔF 也增大, 在 pH = 3.0 时 ΔF 出现了最大值, 但当 pH > 3.5, pH 继续增加, ΔF 急剧减小。为了进一步解释这一现象, 本实验分别考察了 pH 值对 Ce(III)-SDS 体系与 Ce(III)-SDS-丹皮酚 (过量) 体系荧光强度的影响 (如副图 3), 结果表明: pH 值对 Ce(III)-SDS 体系荧光强度 F 也表现出同样的变化趋势。这是由于 Ce(III) 的荧光随 pH 的变化十分明显。在 pH 较低时, Ce(III) 的荧光很强, 随着 pH 增大, 荧光强度下降, 到 pH = 7.0 时荧光强度下降至最低, Ce(III) 荧光随溶液 pH 的这种变化, 与 Ce(III) 在高 pH 时的水解有关。所以本实验选用 pH = 3.0 的 HAc-

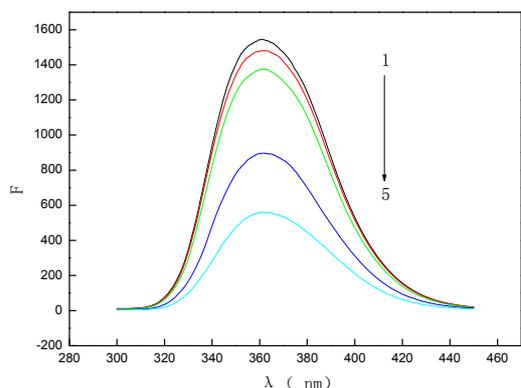


Figure 2. Ce(III)-SDS with different concentration of paeonol;
Curve 1-5: paeonol: 0.0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g/mL}$
图 2. 不同量丹皮酚对 Ce(III)-SDS 荧光猝灭; 曲线 1~5: 丹皮酚:
0.0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 $\mu\text{g/mL}$

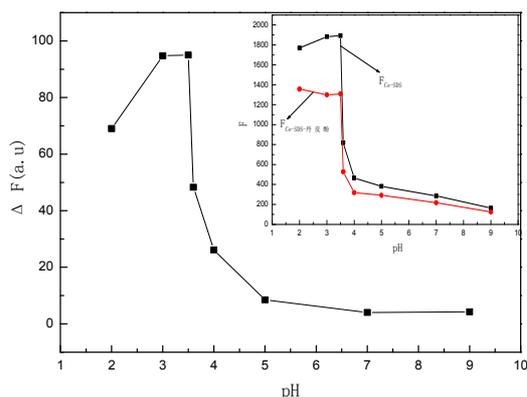


Figure 3. Effect of pH on fluorescence quenching value
图 3. pH 值的影响

NaAc 缓冲溶液控制体系酸度, 用量为 1.0 mL。

3.2.2. Ce(III) 用量选择

按照实验方法, 改变体系中 Ce(III) 的用量, 考查其对 Ce(III)-SDS-丹皮酚体系荧光猝灭值 ΔF 影响(图 4)。由图 4 可知, 随着 Ce(III) 用量的增加, ΔF 也增大, 在 Ce(III) 用量 0.15 mL 时 ΔF 达到最大值, 但当 SDS 用量继续增加, ΔF 减小。这是由于随着 Ce(III) 用量的增加, $F_{\text{Ce-SDS}}$, $F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$ 同时增大, 但 $F_{\text{Ce-SDS}}$ 增加更快, 所以 ΔF 增加(如副图 4)。但 Ce(III) 用量超过 0.15 mL 时, Ce(III) 浓度过高, 从而引起 Ce(III) 分子荧光自猝灭, $F_{\text{Ce-SDS}}$ 基本保持不变, $F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$ 继续增大, 致使 ΔF ($F_{\text{Ce-SDS}} - F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$) 减小。因此本实验选择 Ce(III) 的体积为 0.15 mL。

3.2.3. SDS 用量选择

按照实验方法, 改变体系中 SDS 的用量, 考查其对 Ce(III)-SDS-丹皮酚体系荧光猝灭值 ΔF 影响(图 5)。

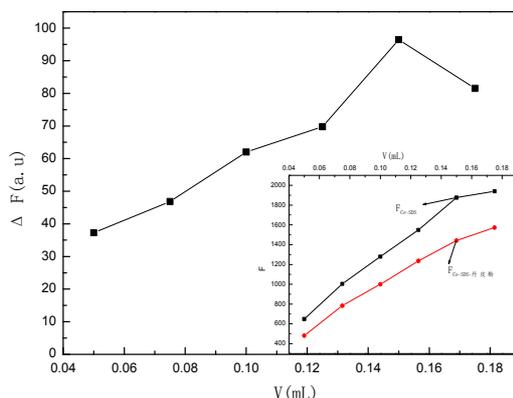


Figure 4. Effect of the amount of Ce on fluorescence quenching value
图 4. Ce 用量的影响

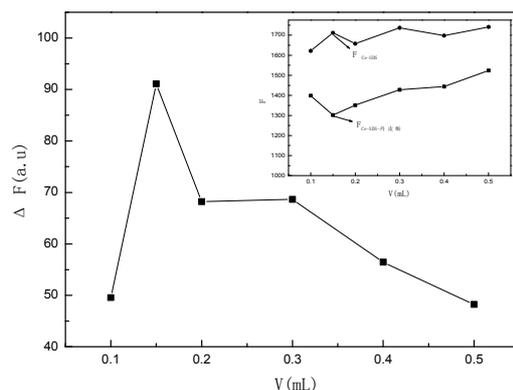


Figure 5. Effect of the amount of SDS on fluorescence quenching value
图 5. SDS 用量影响

由图 5 可知, 随 SDS 用量的增加, ΔF 也增大, 在 SDS 用量 0.15 mL 时 ΔF 达到了最大值, 但当 SDS 用量继续增加, ΔF 减小。这是由于在 SDS 用量 0.15 mL 时, $F_{\text{Ce-SDS}}$ 达到了最大, $F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$ 最小, 从而使 ΔF 最大, 之后, $F_{\text{Ce-SDS}}$ 基本保持不变, $F_{\text{Ce-SDS-丹皮酚}}$ 增大, 使 ΔF 减小(如副图 5)。所以本实验选择加入 0.15 mL 5.0%(w/v) SDS。

3.3. 测定时间和温度的影响

按照实验方法, 考察了稳定时间对 Ce(III)-SDS-丹皮酚体系荧光猝灭值 ΔF 影响(图 6)。结果表明, 随着静置时间的增加, ΔF 随之增加, 在 25 min 时体系荧光猝灭值 ΔF 最大, 之后随着静置时间的增加, ΔF 随之减小, 在 40~60 min 内体系荧光猝灭值 ΔF 基本保持不变, 所以选择在 40~60 min 内测定体系荧光强度。同时, 考察了不同温度对体系荧光猝灭值 ΔF 影响。结果表明: 体系 ΔF 在 10~50 $^{\circ}\text{C}$ 内基本保持稳定, 所以本

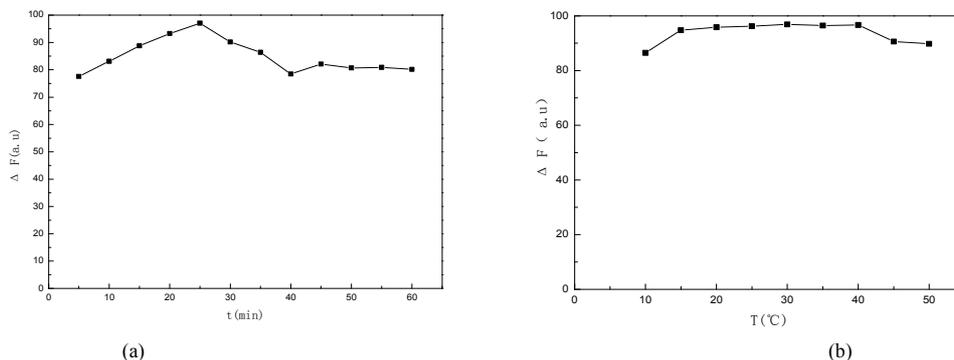


Figure 6. Influences of time and temperature; (a) Effect of time on fluorescence quenching value; (b) Effect of temperature on fluorescence quenching value

图 6 时间和温度影响; (a) 时间影响; (b) 温度的影响

实验选择在室温下进行。

3.4. 干扰实验

按实验方法, 当丹皮酚浓度为 2.50 μg/mL 时, 研究了干扰物质对测定的影响(表 1)。表 1 为在相对误差为 ±5% 内, 常见金属离子及药物中的一些辅料允许存在的倍数。实际样品中常见金属离子和辅料存在量不会超过其允许存在的倍数。可见本法选择性较好, 该方法可用于测定实际样品中的丹皮酚。

Table 1. Tolerance limit of interference ions

表 1. 干扰物质影响

共存物质	共存物质 /丹皮酚(w/w)	共存物质	共存物质 /丹皮酚(w/w)
Cu ²⁺	1	Mg ²⁺	10
Ca ²⁺	2	K ⁺	16
Al ³⁺	2	Zn ²⁺	20
Ba ²⁺	2	芍药苷	20
Fe ³⁺	2	三乙醇胺	50
Co ²⁺	10	甘油	80

3.5. 分析性能

根据实验方法, 改变 Ce(III)-SDS-丹皮酚体系中丹皮酚的浓度绘制校准曲线(图 7)。其线性方程及相关系数分别为: $\Delta F = 35.87 + 132.38c$ (μg/mL), $R = 0.9987$; 线性范围是 0.50 μg/mL~10.00 μg/mL; 对 11 份空白试样进行测定, 测得检出限(D.L)为 0.09 μg/mL, 相对标准偏差(RSD)为 1.69% (n = 3, c = 2.50 μg/mL)。

3.6. 样品测定

测定丹皮酚软膏中丹皮酚的含量并做加标回收实验, 回收率在 96.5%~99.8%, 结果见表 2。采用本方法测得丹皮酚软膏中丹皮酚的含量, 结果为 49.07 mg/g, 采用中国药典高效液相色谱法测得值为 50.23 mg/g, 在置信度 90% 时, 经 t 检验法检验, 两方法结果无显著性差异。

3.7. 机理探讨

3.7.1. 丹皮酚与 Ce(III)的荧光猝灭类型、结合比及结合常数

考查体系温度对 Stern-Volmer 常数影响。对于动

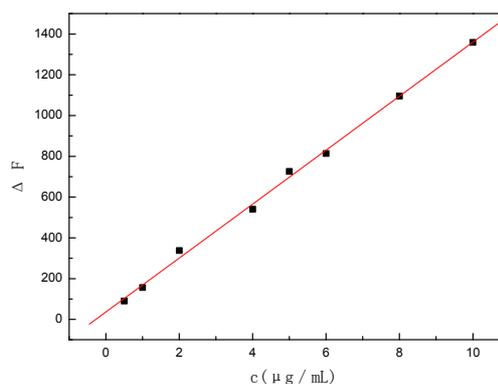


Figure 7. Calibration curve

图 7. 校准曲线

Table 2. Results of recovery studies by standard addition method

表 2. 加标回收率测定结果

样品	标准加入量(mg/g)	测得值(mg/g)	回收率(%)
丹皮酚软膏	0.00	49.07	
	46.51	93.95	96.5%
	93.02	140.00	97.8%
	139.53	188.37	99.8%

态猝灭, 升高温度会提高猝灭常数, 而静态猝灭与之相反。本文分别测定了 pH = 3.0 时 15℃、25℃和 40℃时丹皮酚对 Ce(III)-SDS 体系的荧光猝灭情况, 结果表明在 pH = 3.0 时猝灭常数随着温度的升高而减小, 由此可得丹皮酚猝灭 Ce(III)荧光的过程为静态猝灭过程。

因为静态荧光猝灭作用是导致丹皮酚对 Ce(III)荧光猝灭的主要原因。试验中以 $\log\left(\frac{F_0 - F}{F}\right)$ 对 $\log[C_e]$ 作图, 得出线性方程斜率为 $n = 1.15$, 截距为 $\log K_A = -0.97$, $R = 0.9965$ 。由此得出, 丹皮酚与 Ce(III)可形成 1 个结合位点, 即丹皮酚与 Ce(III)的结合比为 1:1, 由截距求得结合常数 $K = 17755.7 \text{ L/mol}$, 结合常数较大, 说明此络合物较稳定。

3.7.2. 表面活性剂增敏

在荧光分析中, 表面活性剂对荧光反应的增敏作用因素较多, 最终影响荧光体的是荧光量子产率。本文主要从介质对荧光量子产率的影响来初步探讨增敏作用机理。

荧光量子产率定义为荧光物质吸光后发射的光子数与所吸收的激发光的光子数之比, 是物质将吸收的光能转变成荧光的能力。荧光猝灭值 $\Delta F = F_{Ce} - F_{Ce-丹皮酚}$, 若 Ce(III)的荧光量子产率增加, 必定会使荧光猝灭值 ΔF 增加。因此, 本试验中我们考察了 Ce(III)分别在 H₂O 和 5.0% SDS 介质中的荧光量子产率 Y_u 。Ce(III)在 5.0% SDS 介质中的荧光量子产率 ($Y_u = 0.2134$)是其在 H₂O 中 ($Y_u = 0.1423$)的 1.5 倍左右。这是因为表面活性剂的存在改变了“溶剂”的微观性质, 提供了对物质激发单重态的一种保护性环境。这种保护性环境降低了 Ce(III)荧光质点自身的溶剂猝灭以及外部猝灭剂的猝灭作用, 大大降低了激发单重态非辐射去活化的速率常数, 从而提高了 Ce(III)的 Y_u , 即 SDS 发生对 Ce(III)的增敏作用, 进而增加丹皮酚对 Ce(III)的荧光猝灭值 ΔF 。

4. 结论

本工作研究了丹皮酚在一定实验条件下对 Ce(III)有荧光猝灭作用, 且表面活性剂 SDS 对其荧光光谱法测定微量丹皮酚有增敏作用, 从而建立了 SDS 增敏荧光猝灭法测定丹皮酚的新方法。同时从温度变化对

Stern-Volmer 常数 K_{sv} 影响判断猝灭类型, 根据静态猝灭方程做曲线求得 Ce(III)与丹皮酚结合比与结合常数。此方法操作简便, 灵敏度高, 检出限低, 将此法用于试样中丹皮酚的测定, 回收率高, 结果令人满意。

参考文献 (References)

- [1] 王祝举, 唐力英, 赫炎. 牡丹皮的化学成分和药理作用[J]. 国外医药·植物药分册, 2006, 21(4): 155-159.
- [2] 吕成明, 刘海燕. 丹皮酚的药理作用研究进展[J]. 医药导报, 2005, 24(2): 142-143.
- [3] 杨正生, 彭振辉, 姚青海, 李扬. 丹皮酚的药理作用研究进展[J]. 中国药物与临床, 2011, 11(5): 545-547.
- [4] 孙国平, 沈玉仙, 张玲玲, 周爱武, 魏伟, 徐叔云. 丹皮酚对 HepA 荷瘤小鼠免疫调节和抑瘤作用研究[J]. 中国药理学通报, 2003, 19(2): 160-162.
- [5] 齐锦生, 李恩, 王芳. 丹皮酚对过氧亚硝基阴离子致成骨细胞增殖抑制的影响[J]. 中国中西医结合杂志, 2003, 23(2): 132-134.
- [6] 周金黄, 王筠默. 中药药理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 72-73.
- [7] 高锦红, 张学英, 朱海燕. 徐长卿中药中丹皮酚含量的测定[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 1207-1209.
- [8] F. Yang, C. G. Liu and Y. J. Wei. Fluorimetric analysis of paeonol in Chinese herbal medicine *Cynanchi Paniculati Radix* by aluminum ion-sensitized fluorescence. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2012, 2(3): 294-299.
- [9] 周欣, 杨文业. 高效液相色谱法测定丹桅逍遥丸中桅子昔、芍药昔、丹皮酚和甘草酸含量[J]. 药物分析杂志, 2005, 25(7): 784-787.
- [10] 翟海云, 徐健君, 陈缙光, 卢少兰, 蔡沛祥, 莫金垣. 牡丹皮中有效成分丹皮酚的毛细管电泳快速检测新方法[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 83-86.
- [11] C. H. Deng, N. Yao, B. Wang and X. M. Zhang. Development of microwave-assisted extraction followed by headspace single-drop microextraction for fast determination of paeonol in traditional Chinese medicines. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1103(1): 15-21.
- [12] R. H. Jin, L. Fan and X. N. An. Microwave assisted ionic liquid pretreatment of medicinal plants for fast solvent extraction of active ingredients. *Separation and Purification Technology*, 2011, 83(1): 45-49.
- [13] W. Dong, H. B. Shen, X. H. Liu, M. J. Li and L. S. Li. CdSe/ZnS quantum dots based fluorescence quenching method for determination of paeonol. *Spectrochimica Acta Part A*, 2011, 78(1): 537-542.
- [14] 高希宝. 蛋白质-金属纳米粒子体系荧光增强效应及其分析应用[D]. 山东大学, 2007.
- [15] L. Wang, B. B. Qian, H. Q. Chen, Y. Liu and A. N. Liang. A novel terbium composite nanoparticles: Preparation and selective fluorescence determination of chromium(VI). *Journal of Luminescence*, 2008, 128: 1952-1956.
- [16] 吴淑清, 曹秋娥, 赵云昆, 张五卷, 陈兴国, 胡之德. 钽—环丙沙星体系的荧光特性及环丙沙星的测定[J]. 分析化学, 2000, 28(12): 1462-1466.
- [17] 苗延虹. 以钪离子为荧光探针测定痕量环丙沙星[J]. 稀土, 2012, 33(6): 47-52.
- [18] S. M. Wabaidur, Z. A. Alothman and M. Naushad. Determination of dopamine in pharmaceutical formulation using enhanced luminescence from europium complex. *Spectrochimica Acta Part A*, 2012, 93: 331-334.
- [19] T. K. Nguyen, T. Luke and A. W. Green. Functionalisation of

- nanoparticles for biomedical application. *Nano Today*, 2010, 5: 213-230.
- [20] X. S. Zhu, L. Bao, R. Guo and J. Wu. Determination of aluminum(III) in water samples in a microemulsion system by spectrofluorimetry. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 523: 43-48.
- [21] 包莉, 朱霞石, 郭荣. 微乳液增敏双波长分光光度法同时测定微量钴和镍[J]. *分析仪器*, 2006, (2): 34-38.
- [22] 吴俊, 顾颖, 朱霞石. β -环糊精增敏紫外可见光谱法测定稀土元素镧[J]. *分析仪器*, 2008, (3): 47-51.
- [23] 罗国辉. 高效液相色谱法测定六味地黄丸(浓缩丸)中丹皮酚的含量[J]. *临床和实验医学杂志*, 2011, 11(21): 1694-1696.
- [24] 杨轲, 胡志军, 王梦禅, 于涛, 陈建秋. 荧光光谱法研究拉贝洛尔与牛血清白蛋白相互作用特征[J]. *分析试验室*, 2011, 30(4): 39-44.
- [25] 赵晶, 魏永巨. 曲通 X-100 的荧光光谱与荧光量子产率[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 26 (8): 1523-1525.
- [26] 张玉平, 魏永巨, 李娜, 秦身钧. 人血清白蛋白和牛血清白蛋白荧光量子产率的测量[J]. *分析化学*, 2004, 32(6): 779-782.