

综 述

纳米粒子毛细管电色谱技术及其应用

李 慧¹, 闫新焕¹, 丁国生², 唐安娜¹

(1. 南开大学 化学学院 分析科学研究中心, 天津 300071; 2. 天津大学 分析测试中心, 天津 300072)

摘 要: 纳米粒子以其较大的比表面积、良好的生物相容性而被广泛应用于分离科学领域。纳米粒子毛细管电色谱 (NPCEC) 是纳米材料技术与毛细管电泳/电色谱 (CE/CEC) 技术相结合的产物。NPCEC 技术是将不同基质的功能化纳米粒子加入电泳的运行缓冲液中, 纳米粒子不仅可以通过动态吸附于毛细管壁而改变 (或逆转) 电渗流, 还可作为准固定相 (PSPs) 参与样品在柱内的分配和保留, 从而提高柱效和改善分离的选择性。该技术因无需填充和柱塞制备等步骤而日益受到关注。此外, NPCEC 技术还可实现良好的柱更换, 避免了进行复杂样品分析时所造成的柱污染。该文重点讨论在 NPCEC 实验中常用的几种纳米粒子的合成及应用, 包括聚合物纳米粒子、二氧化硅纳米粒子、金纳米粒子、碳纳米管和树状聚合物, 并对其发展前景进行了展望。

关键词: 纳米粒子; 毛细管电色谱; 准固定相; 综述

中图分类号: O657.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957 (2010) 06 - 0638 - 07

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.06.023

Nanoparticle Capillary Electrochromatography and Its Applications

LI Hu¹, YAN Xin-huan¹, DING Guo-sheng², TANG An-na¹

(1. Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. Analysis Center, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Nanoparticles are widely used in separation science, due to their favorable surface-to-volume ratios as well as good biocompatibility. Nanoparticle capillary electrochromatography (NPCEC) is a hybrid of the nanomaterials technique and capillary electrophoresis/electrochromatography (CE/CEC). In NPCEC technique, different types of nanoparticles were added into the running buffer, which can be kinetically absorbed onto the inner surface of capillary to change (or reverse) EOF. As separation media, nanoparticles can also participate in the separation process acting as pseudostationary phase (PSP) to improve the separation efficiency and selectivity. NPCEC benefits from neither retaining frits nor complicated packing procedure, which attracted a considerable attention in separation science. Furthermore, the pollution by complex matrix can be efficiently avoided for one-time use of the stationary phase allowing fast regeneration of column, absence of stationary phase carry-over effects, and an easily exchanged column. In this review, the synthesis and applications of polymer nanoparticles, silica nanoparticles, gold nanoparticles, carbon nanotubes and dendrimers as PSPs will be discussed in detail.

Key words: nanoparticle; capillary electrochromatography; pseudostationary phase; review

纳米粒子 (Nanoparticles, NPs) 也称超微颗粒, 一般是指尺寸为 1~100 nm 的粒子, 其处在原子簇和宏观物体交界的过渡区域, 具有表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。毛细管电色谱 (Capillary electrochromatography, CEC) 是以电渗流 (Electroosmotic flow, EOF) 为驱动力的新型分离技术。CEC 集毛细管电泳 (Capillary electrophoresis, CE) 的高效性和液相色谱 (Liquid chromatography, LC) 的高

收稿日期: 2010 - 03 - 18; 修回日期: 2010 - 04 - 14

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (20505011)

第一作者: 李 慧 (1985 -), 女, 山西忻州人, 硕士研究生

通讯作者: 唐安娜, Tel: 022 - 23508849, E-mail: tanganna@nankai.edu.cn

选择性于一体, 具有快速、高效、高选择性、样品和化学试剂的消耗量少等优点, 已成为复杂体系中混合物分离最具潜力的技术之一。纳米粒子毛细管电色谱 (Nanoparticle capillary electrochromatography, NPCEC) 是纳米材料技术与 CE/CEC 技术相结合的产物。NPCEC 技术是将不同基质的功能化纳米粒子加入电泳的运行缓冲液中, 纳米粒子不仅可通过动态吸附于毛细管壁而改变 (或逆转) 电渗流, 还可作为准固定相 (Pseudostationary phases, PSPs) 参与样品在柱内的分配和保留, 从而提高柱效和改善分离的选择性^[1-2]。目前, NPCEC 技术已成功用于蛋白质、多肽、DNA、手性化合物、药物等的分离分析, 分离机理涉及离子交换、亲水、疏水、配位等作用方式。与常规的 CE 相比, NPCEC 技术不仅可以分离带电的离子化合物, 也可分离中性化合物。与常规的 CEC 技术相比, NPCEC 仅通过更换运行缓冲溶液中纳米粒子的种类即可实现同一根柱子分离模式的转换 (如从反相转换为离子交换, 从一般分离转换为手性拆分)。尽管与胶束电动色谱 (MEKC) 技术在使用上有很多相似之处, 但 NPCEC 技术由于不存在浓度和稳定性上的限制而更易操作; 另外, 当今不断发展的纳米材料制备技术又为其提供了诸多的可选用对象。因此, NPCEC 技术将会在今后得到长足的发展。依据材质的不同, 用作 NPCEC 的纳米粒子主要有聚合物纳米粒子、 SiO_2 纳米粒子、金纳米粒子、碳纳米管和树状聚合物等, 图 1 给出了各种纳米粒子在 NPCEC 技术中的应用情况^[3]。

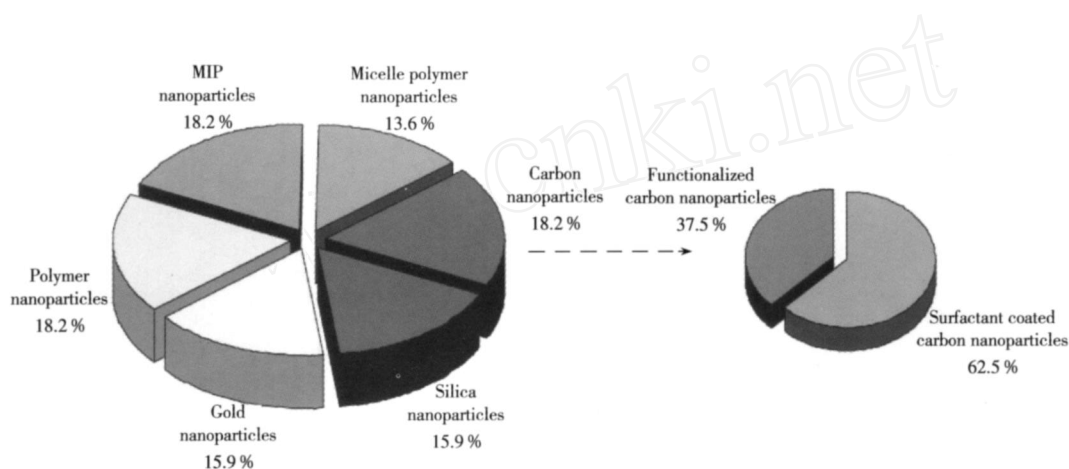


图 1 各种纳米粒子在 NPCEC 中的应用^[3]

Fig. 1 Application of different types of nanoparticles as PSPs in the NPCEC^[3]

1 NPs 在 NPCEC 中的应用

1.1 聚合物纳米粒子 (Polymer nanoparticle)

1989 年, Wallingford 等^[4]使用直径约 20 nm 的磺化聚合物纳米粒子作为 CE 的缓冲溶液添加剂成功分离了 5 种苯磷二酰胺类化合物, 这是纳米粒子首次应用在 NPCEC 技术中。1999 年, Breadmore 等^[5]基于被分析物和 PSPs 间的离子交换作用, 使用平均直径为 225 nm 的聚苯乙烯纳米粒子分离了数种无机阳离子。Viberg 等^[6]以甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯为功能单体, 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯为交联剂, 用沉淀聚合技术制备了粒径为 160 nm 的有机聚合物纳米粒子, 以正交接口设计的电喷雾离子化质谱 (ESIMS) 为检测手段, 在 NPCEC 模式下实现了去甲替林、羟甲叔丁肾上腺素等碱性药物的分离和测定。将葡聚糖通过化学衍生的方式包覆在聚合物纳米粒子上, 该研究组^[7]使用同样的装置实现了邻苯二甲酸酯类化合物的高效分离与检测, 理论塔板数最高可达 700 000 N/m。

NPCEC 技术也可用于手性化合物的分离。Na 等^[8]将平均直径为 15 nm 的聚苯乙烯纳米粒子和羟丙基 β -环糊精 (β -CD) 共同作为 PSPs 高效分离了手性药物普萘洛尔。手性分离是基于对映体和手性选择剂羟丙基 β -CD 的相互作用实现的, 由于羟丙基 β -CD 吸附在聚合物纳米粒子上使得这种相互作用加强。实验结果表明, 纳米粒子添加于运行缓冲溶液不但减少了羟丙基 β -CD 的使用量, 还改善了对映体的色谱峰形, 提高了分离效率。

在 CE/CEC 技术的重要应用领域——蛋白质分离方面, NPCEC 技术也展现出了独特优势^[9-12]。Kleindienst 等^[11]将二胺 (乙二胺或 1, 10-癸烷二胺) 衍生的聚苯乙烯纳米粒子 (粒径范围 40~140 nm) 涂

覆在毛细管内壁形成稳定的不可逆吸附层,在优化实验条件下对碱性和酸性蛋白质进行了高效、快速的分离,分离柱效最高可达 1 900 000 N/m。该研究组^[12]使用相同的纳米粒子,采用 CE-ESIMS 装置的在线全扫描模式分离和鉴定了真实样品中 fmol 水平的蛋白质。

分子印迹聚合物(MIPs)作为一种功能化的聚合物材料,对模板分子具有确定的选择性。1997年,Walsh等^[13]将 MIPs 作为缓冲溶液添加剂用于手性化合物的分离,但由于所用的粒子是将整体材料研碎后得到的,粒径约 20~30 μm ,在运行缓冲溶液中有聚沉现象,实验效果不理想。Nilsson等^[14-15]以 S 普萘洛尔为烙印分子,采用沉淀聚合法制备了粒径约 300 nm 的分子烙印聚合物纳米微球,在优化实验条件下对普萘洛尔进行了快速拆分。为消除分离过程中聚合物纳米微球对光度检测产生的干扰,研究采用了区段灌注技术(Partial filling technique, PF)。随后,该研究组^[16]又同时以 S 普萘洛尔和(S)-罗哌卡因(S-propivacaine)为烙印分子,制备了复合型分子烙印纳米微球,并将其作为电泳添加剂对这两种物质的外消旋体同时进行了拆分。de Boer等^[17]分别以甲基丙烯酸和 1,1,1-三(羟甲基)丙烷三甲基丙烯酸酯为功能单体和交联剂,采用热引发的沉淀聚合方法合成了粒径为 100~200 nm 的(+)麻黄碱((+)-ephedrine)烙印纳米球,在优化实验条件下对麻黄碱及其结构类似物沙丁胺醇的外消旋体同时进行了拆分。在分子印迹材料中普遍存在印迹位点结合能力不均一、色谱拖尾严重等问题,最近,Nilsson等^[18]针对该问题,建立了细乳液聚合方法,制备了具有“单克隆”识别能力的纳米分子印迹材料(30~150 nm),在交联纳米材料内核的外围形成印迹位点,并统一为放射形朝向。结果表明,手性分离没有发生明显的拖尾,且柱效达 25 000~60 000 N/m。Nilsson等^[19]综述了不同类型的 MIPs 在 CEC 中的应用,认为分子印迹聚合物作为缓冲溶液添加剂的 CEC 模式能有效避免复杂基体对柱造成的污染,特别适合生化样品的分析。

1.2 SiO_2 纳米粒子(Silica nanoparticle)

硅胶基质的纳米粒子因具有丰富的可供衍生的硅羟基、耐有机溶剂、良好的机械强度及生物兼容性等优点在近几年得到重视^[20-25]。目前,应用于 NPCEC 技术的 SiO_2 纳米粒子大多使用 Stöber 法^[26]合成。1994年,Bäcchmann^[27]将 1.5 μm 的反相硅胶粒子加入电泳的运行缓冲溶液中,在 CEC 模式下分离了 9 种苯酚类衍生物。该实验为解决粒子在缓冲溶液中的聚沉问题,使用加有一定浓度表面活性剂的运行缓冲溶液;为解决粒子对 UV-Vis 检测的干扰,分离过程采用区段灌注技术。1997年,该研究组^[28]又使用表面为羧基所修饰的小粒径硅胶粒子(~ 500 nm),在没有表面活性剂存在的情况下分离了多环芳烃类化合物。

Neman等^[29]以含有不同有机基团的硅烷基化试剂为前体,采用溶胶-凝胶法制备了 3 种不同性质的纳米级有机硅溶胶,以有机酸、酚类和硝基苯为对象,考察了 3 种硅溶胶加入运行缓冲溶液后对分离的影响。结果表明,在运行缓冲溶液中加入有机硅溶胶可明显改善分离效果和色谱峰形;同时分离的效果与被分离对象能否与有机硅溶胶上的有机基团发生作用以及作用的类型密切相关。最近,Wang等^[30]将平均粒径 30 nm 的 SiO_2 纳米粒子用于 NPCEC 实验中,在优化实验条件下高效分离了 7 种喹诺酮类物质。Kuo^[31]等首次将 SiO_2 纳米粒子用于分离具有生物活性的胺类物质。为消除分析物和毛细管内壁的相互作用,实验先在毛细管内壁动态涂覆了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚环氧乙烷(PEO)。研究发现将纳米粒子添加到运行缓冲溶液中可增大体系的电渗流(EOF),同时由于 SiO_2 纳米粒子和 PEO 通过氢键相互作用,使得疏水性成为影响分离效率的主要因素。Qin等^[32]使用商品化 SiO_2 纳米粒子(平均粒径 20 nm),在 NPCEC 模式下分离了 5 种蛋白质(16~66 ku),分离效果明显优于不加纳米粒子的传统 CZE 模式。本课题组在硅胶纳米粒子上键合 C_8 和酰胺基团,将其用于酸性、碱性及中性化合物的分离;依据本课题组的前期工作^[33-34],制备了具有手性识别能力的纳米粒子用于手性对映体的分离。

综上,当 SiO_2 纳米粒子粒径较小时,会加快传质速度,提高分离效率;另外,也会降低纳米粒子对 UV-Vis 检测所产生的干扰。然而,依据传统溶胶凝胶法所合成的 SiO_2 纳米粒子粒径通常在数百纳米,很难达到 50 nm 以下。通过其它方法(如沉淀法、水热法等)所制备的商品化纳米粒子尽管粒径可以达到 50 nm 以下,但在粒径分布和外形均整方面还不能令人满意。因此,采用新的制备工艺^[35],合成单分散的适合于 NPCEC 的小粒径 SiO_2 纳米粒子,将是今后的一个重要研究方向。

1.3 金纳米粒子 (Gold nanoparticle)

由于独特的物理化学性质以及表面化学性质, 金纳米粒子引起了研究者的关注。当其表面存在官能团时, 金纳米粒子是最稳定存在的纳米粒子类型。在生化分析领域, 金纳米粒子 (表面涂覆 PEO) 主要用来分离双链 DNA^[36-39]以及蛋白质^[40]。Chang等^[36]使用含有金纳米粒子的 PEO 溶液高效分离了双链 DNA, 相比于传统的无胶筛分介质, 这种新的筛分介质因具有较低的粘度而更易注入毛细管, 所以可与自动化的毛细管阵列电泳 (CAE) 相兼容, 用于单核苷酸多态性 (SNP) 等领域的研究。在分析金纳米粒子的大小对分离效率和分离速率的影响时, Chang^[37]考察了粒径为 3.5~56 nm 的金纳米粒子。对于粒径为 56 nm 的金纳米粒子, 分离 8~2 176 bp 范围的 dDNA 仅需 5 min, 而对于 3.5、32 nm 的金纳米粒子, 分离 5~40 kbp 的 dDNA 时需 25 min, 这说明在分离 DNA 时并不是纳米粒子的粒径越小越好, 最佳实验条件还需通过实验确定。该研究组^[38]使用 56 nm 的 PEO-金纳米粒子在 7 min 内分离了 21 bp~23 kbp 范围的 dDNA, 当增加纳米粒子浓度时分离的重复性提高, 这可能是由于纳米粒子吸附在毛细管内壁上, 减少了 DNA-毛细管内壁的相互作用。此后几年, 这种新的筛分介质又被用于不同来源 DNA 的分析, 其低粘度、高效、快速的特点多次得到了验证^[39-40]。

金纳米粒子也有应用于其它方面的报道^[41-45]。O Mahoney等^[44]将十二烷硫醇化金纳米粒子固定在 3-氨基三甲氧基硅烷 (APTMS) 或 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTMS) 衍生化的熔融石英毛细管上, 在开管电色谱模式 (OT-CEC) 下, 基于反相色谱作用机理高效分离了硫脲、二苯 (甲) 酮和联苯混合物。Lin等^[45]以金纳米粒子-牛血清白蛋白结合物来涂覆经 (3-巯丙基) 三甲氧基硅烷修饰的石英芯片微通道, 在开管电色谱模式下同时拆分了异硫氰酸荧光素 (FITC) 衍生的麻黄碱和去甲麻黄碱外消旋体。研究表明, 由于金纳米微球具有很大的比表面, 牛血清白蛋白在毛细管壁的固载量成倍提高, 因而大大提高了系统的手性分离能力。

1.4 碳纳米管 (Carbon nanotubes)

碳纳米管 (CNTs) 又称巴基管, 是由碳六元环构成的类石墨平面卷曲而成的纳米级中空管, 由日本科学家 Iijima^[46]发现。CNTs 主要有单壁碳纳米管 (SWNTs) 和多壁碳纳米管 (MWNTs) 2 类。碳纳米管具有独特的机械强度、电化学性质、热力学性质和磁传导性质等优点, 在很多方面都有应用, 如用作传感器、电子显微镜的探头等。由于 CNTs 的强疏水性, 导致其很难分散到水溶液和有机溶剂中, 所以要将 CNTs 用于 NPCEC 常需对其表面进行修饰, 如通过混酸 (硝酸和硫酸的混合物) 氧化在其表面修饰上羧基, 或通过衍生的方式在其表面负载上核酸^[47]、聚合物^[48]等。

Wang等^[49]首次将单壁碳纳米管用于 NPCEC 中, 实验证明, 表面羧基化的 SWNTs (直径 1.2~1.4 nm, 长约 500~600 nm) 在分离咖啡因和可可碱时能改善分离度, 在分离邻苯二酚和对苯二酚时能改善峰形。分离过程可能涉及以下机理: 样品分子与 SWNTs 表面的官能团通过氢键作用结合; SWNTs 的网络结构起到了固定相的作用, 不同大小的孔体现了不同的筛分特征, 样品在分离过程中会穿插浸入 SWNTs 的孔中。研究还发现, SWNTs 表面的电荷会抑制电扩散和分析物在毛细管壁的吸附。后来, 人们发现 MWNTs 的使用更有利于提高分离度, 改善峰形^[50-53]。Xin等^[52]使用强酸和超声处理直径在 8~15 nm 范围内的 MWNTs, 使其表面羧基化从而大大增加了其在运行缓冲溶液中的溶解性。在尝试分离酵母 RNA 核糖核酸中 7 种嘌呤和嘧啶碱类物质时, 仅用 16 min 即实现了基线分离。实验还发现当缓冲溶液中含有 MWNTs 时, 可以实现腺嘌呤和胸腺碱的分离, 反之则无法实现分离, 这一分离性能的提高主要来源于 MWNTs 的管状结构及其表面的羧基官能团。Xu等^[53]将表面羧基化的 MWNTs 用于不同长度 DNA 的分离, 分离过程约需 30 min。针对这一分离体系, 研究者比较了非接触式电导检测器 (CCD) 与常规的紫外检测器 (UV), 结果发现 CCD 检测可提供更平的基线、更好的分辨率以及较高的信噪比。

1.5 树枝状聚合物 (Dendrimers)

Dendrimer 由于结构的高度对称性、表面极高的官能团密度和分子大小、形状等参数在合成过程中的可控性, 引起了众多领域科学家的广泛关注。Dendrimer 具有最高的支化度, 当其达到一定的分子代数后表面会产生大量功能性端基, 这样既可提供对内部空间的保护, 也可对外部物质起到重要的分子识别作用。1992 年, Tanaka^[54]首次将 Dendrimers 作为缓冲溶液的载体, 用于毛细管电动色谱中分离一

些芳香类化合物, 作者认为其大小和带电荷的多少以及电解液的组成会影响分离。张志胜等^[55]将一种树枝状聚合物-聚酰胺-胺(PAMAM)逐步键合到毛细管中, 制得了一种高效稳定且寿命长的毛细管柱, 成功地分离了精氨酸、丙氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸和组氨酸。该研究组^[56]在随后的工作中, 以戊二醛为偶联剂, 在 PAMAM 端基键合手性选择剂牛血清白蛋白, 在开管电色谱模式下成功地分离了 D, L 色氨酸。Gray 等^[57]用磺酸基改性的第二代 PAMAM 树枝状聚合物作为电动色谱准固定相, 分离苯酚类化合物, 结果发现, 与一般的表面活性剂相比, 其柱效较高, 峰形较佳, 且对缓冲溶液的浓度、pH 值、有机溶剂的敏感性减弱。

2 NPs 在微流控系统中的应用

随着化学、药学和生物科学等领域的发展, 对分析技术不断提出更高的要求, 分析单元微型化和集成化已成为今后的发展趋势。微全分析系统(μ -TAS)的概念是在 20 世纪 80 年代末期提出的, 其目的是将传统的多步手工、间歇操作, 如样品预处理、分离、衍生及检测等集成在一块几平方厘米的微流控芯片上。过去的 30 年间, 这一领域取得了巨大发展。目前, 这一技术已应用于生物、临床、工业和环境监测中多物种的分析。

在生化领域, 微芯片分析系统主要用于生物大分子分析, 特别是 DNA、低聚核苷酸、蛋白质和酶的分析, 同时也可用作许多免疫反应的平台。当前, 设计和制造用于芯片 CE/CEC 或芯片 LC 的微米/纳米通道是该领域具有挑战性的课题。由于较大的粒径和填充时需要极高压力, 传统的 LC 填料显然不适合填充于芯片的微通道内作为分离介质。与此相比, 在微通道内使用纳米粒子作为准固定相无疑是一种比较好的选择。Pumera 等^[58]报道了采用金纳米粒子与芯片电泳相结合的方法: 首先在微流控装置的微通道壁上涂覆一层聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDADMAC), 然后在其上沉积柠檬酸稳定的金纳米粒子(10 nm)。对氨基苯酚的 3 种异构体分离的结果表明, 当金纳米粒子存在时, 分离的选择性大大提高, 分离度和塔板数分别是未加纳米粒子前的 2 倍。Lin 等^[59]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材质芯片的微通道上依次涂覆 PVP、PEO 和金纳米粒子后, 对双链 DNA 进行了很好的分离。研究发现, 在微通道上涂覆金纳米粒子对提高 DNA 的分离度以及分析结果的重现性十分有效。Doyle 等^[60]将磁性纳米粒子悬浮于缓冲溶液中。当有外部磁场存在时, 粒子从无序状态变为沿着磁场方向排列成线, 形成致密的“柱”, 从而可用于 DNA 的分离。Wang 等^[61]依据静电吸附自组装原理, 在聚二甲基硅氧烷(PDMS)微分离通道上依次涂覆上聚乙烯亚胺涂层和柠檬酸根稳定的金纳米粒子, 在 100 s 内快速分离了多巴胺和肾上腺素。Ohno 等^[62]使用 20~140 nm 的 SiO_2 纳米粒子在 150 s 内分离了 100~1 500 bp 范围内的 DNA。Weng 等^[63]将键合有牛血清蛋白的 SWNTs 用作手性选择剂成功分离了 D, L 色氨酸。

3 展 望

自 1989 年 Wallingford 和 Ewing 首次将纳米粒子用作 CE 运行缓冲溶液添加剂以来, NPCEC 技术目前已得到了越来越多的关注, 相关报道日益增多。尽管 NPCEC 技术已成功应用于蛋白质、多肽、DNA、手性化合物、药物等的分离分析, 但这一技术在继续发展的过程中仍需要解决一些问题^[64]。检测问题是比较突出的问题, 由于纳米粒子加入运行缓冲溶液后会产生不同程度的光散射现象, 导致在用紫外-可见检测时基线波动严重, 检测灵敏度大幅降低。虽然可通过区段灌注技术以及使用 MS、荧光检测器或者电化学检测避免(或降低)这一现象的干扰, 但在通用性和操作成本方面尚不能尽如人意。在材料的选择和使用上, 虽然目前文献所使用的粒子粒径范围较宽(从几纳米到几百纳米, 甚至达到微米级), 但为获得高效的分离和良好的分析重现性, 真正意义上的纳米粒子(1~100 nm)会得到日益广泛的使用。此外, 对材料的均一性以及表面电荷密度也会提出更高的要求。在高选择性分离方面, 当前所报道的分子烙印纳米粒子大多是有机聚合物基质, 合成过程也是借鉴传统的有机基质整体柱制备工艺, 由于材料的传质问题导致 NPCEC 分离过程柱效较低、耗时较长, 因此合成具有表面分子印迹的核壳型结构纳米粒子将会是今后一个重要的发展方向。

参考文献:

- [1] NILSSON C, NILSSON S [J]. Electrophoresis, 2006, 27(1): 76 - 83

- [2] GU HEN E, GLENNON J D. [J]. *Anal Lett*, 2003, 36(15): 3309 - 3336
- [3] YOLANDA M M, SOLEDAD C, BARTOLOME M, VALCÁRCEL M. [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(1): 169 - 175
- [4] WALL NGFORD R A, EW NG A G. [J]. *Adv Chromatogr*, 1989, 29(1): 1 - 76
- [5] BREADMORE M C, MACKA M, HADDAD P R. [J]. *Electrophoresis*, 1999, 20(10): 1987 - 1992
- [6] V BERG P, JORNTEN K M, PETERSSON P, SPEGEL P, NILSSON S. [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(18): 4595 - 4601
- [7] NILSSON C, V BERG P, SPÉGEL P, JOERTEN - KARLSSON M, PETERSSON P, NILSSON S. [J]. *Anal Chem*, 2006, 78(17): 6088 - 6095
- [8] NA N, HU Yuping, OUYANG Jin, BAEYENS W R G, DELANGHE J R, DE BEER T. [J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 527(2): 139 - 147
- [9] CAKMAK S, GUMUSDEREL D GLU M. [J]. *Reactive Functional Polymers*, 2009, 69(8): 586 - 593
- [10] Q N WEDONG, TURSEN J. [J]. *Anal Sci*, 2009, 25(3): 333 - 337
- [11] KLEND IENST G, HUBBER C G, GJERDR D T, LEON Y, GÜNTHER K B. [J]. *Electrophoresis*, 1998, 19(13): 262 - 269
- [12] HUBER C G, PEREMSTALLER A, KLEND IENST G. [J]. *J Chromatogr: A*, 1999, 849(1): 175 - 189
- [13] WALSH E M, GARCIA E, HOWARTH J, SMYTH M R, KELLY, MARY T. [J]. *Anal Commun*, 1997, 34(4): 119 - 121
- [14] SCHWEITZ L, SPÉGEL P, NILSSON S. [J]. *Analyst*, 2000, 125(11): 1899 - 1901
- [15] SPÉGEL P, SCHWEITZ L, NILSSON S. [J]. *Electrophoresis*, 2001, 22(17): 3833 - 3841
- [16] SPÉGEL P, SCHWEITZ L, NILSSON S. [J]. *Anal Chem*, 2003, 75(23): 6608 - 6613
- [17] DE BOER T, MOL R, DE ZEEUW R A, DE JONG G J, SHERRINGTON D C, CORMACK P A G, ENSING K. [J]. *Electrophoresis*, 2002, 23(9): 1296 - 1300
- [18] PRIEGO - CAPOTE F, YE L, SHAKL S, SHAMSISA, NILSSON S. [J]. *Anal Chem*, 2008, 80(8): 2881 - 2887
- [19] NILSSON J, SPÉGEL P, NILSSON S. [J]. *J Chromatogr: B*, 2004, 804(1): 3 - 12
- [20] TIAN Ruijun, SUN Junming, ZHANG He, YE Mingliang, XIE Chuanhui, DONG Jin, HU Jiwei, MA Ding, BAO Xinhe, ZOU Hanfa. [J]. *Electrophoresis*, 2006, 27(4): 742 - 748
- [21] HUANG Yufen, CHANG Chengkang, L N Yangwei, L U Kungtien, HU Chochen, BAIR Mingjong, CHANG Huan-tung. [J]. *Electrophoresis*, 2008, 29(9): 1942 - 1951
- [22] CHEN J L. [J]. *J Chromatogr: A*, 2010, 1217(5): 715 - 721
- [23] WANG Wenjun, ZHANG Sichun, L U Chenghui, LU Lingzhao, WANG Shidong, ZHANG Xinrong. [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(17): 3092 - 3098
- [24] D ÓRLYE F, VARENNE A, GEORGE N T, SAUGUE J M, TESTE B, DESCROIX S, GAREL P. [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(14): 2572 - 2582
- [25] PAIK P, GEDANKEN A, MASTAI Y. [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(8): 1834 - 1842
- [26] STÖBER W, FINKA, BOHN E. [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1968, 26(1): 62 - 69
- [27] BÄCHMANN K, GÖTLICHER B, HAAG I, HAN KY, HENSEL W, MANKA A. [J]. *J Chromatogr: A*, 1994, 688(1/2): 283 - 292
- [28] BÄCHMANN K, GÖTLICHER B. [J]. *Chromatographia*, 1997, 45(S): 249 - 254
- [29] NEMAN B, GRUSHKA E, GUN J, LEV O. [J]. *Anal Chem*, 2002, 74(14): 3484 - 3491
- [30] WANG Yanqing, BAEYENS W R G, HUANG Changgang, FEI Guangtao, OUYANG Jin. [J]. *Talanta*, 2009, 77(5): 1667 - 1674
- [31] KUO I T, HUANG Y F, CHANG H T. [J]. *Electrophoresis*, 2005, 26(13): 2643 - 2651
- [32] Q N Weidong. [J]. *Electrophoresis*, 2007, 28(17): 3017 - 3023
- [33] TANG Anna, WANG Xiaonan, DING Guosheng, YAN Xiuping. [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(4): 682 - 688
- [34] DING Guosheng, TANG Anna. [J]. *J Chromatogr: A*, 2008, 1208(1/2): 232 - 238
- [35] TOSHIMUKI Y, YASUHIRO S, TAKASHI T. [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(42): 13664 - 13665
- [36] HUANG M F, HUANG C C, CHANG H T. [J]. *Electrophoresis*, 2003, 24(17): 2896 - 2902
- [37] HUANG M F, KUO Y C, HUANG C C, CHANG H T. [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(1): 192 - 196
- [38] CHU D S H, HUANG M F, CHANG H T. [J]. *Electrophoresis*, 2004, 25(14): 2186 - 2191
- [39] TSENG W L, HUANG M F, HUANG Y F, CHANG H T. [J]. *Electrophoresis*, 2005, 26(16): 3069 - 3075
- [40] ZHOU Dan, WANG Yanmei, YANG Runmiao, ZHANG Wenlong, SHI Ronghua. [J]. *Electrophoresis*, 2007, 28(18): 2998 - 3007
- [41] QU Qishu, ZHANG Xinxin, SHEN Ming, L U Yin, HU Xiaoya, YANG Gongjun, WANG Chengyin, ZHANG Yukui, YAN Chao. [J]. *Electrophoresis*, 2008, 29(4): 901 - 909
- [42] NEMAN B, GRUSHKA E, LEV O. [J]. *Anal Chem*, 2001, 73(21): 5220 - 5227
- [43] L U F K, HSU Y T, WU C H. [J]. *J Chromatogr: A*, 2005, 1083(1/2): 205 - 214
- [44] O'MAHONY T, OWENS V P, MURPHY J P. [J]. *J Chromatogr: A*, 2003, 1004(1/2): 181 - 193
- [45] LI Haifang, ZENG Huijie, CHEN Zhifeng, L N Jiming. [J]. *Electrophoresis*, 2009, 30(6): 1022 - 1029

- [46] IJIMA S [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56 - 58
- [47] HIRSCH A. [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2002, 41(11): 1853 - 1859
- [48] RIGGS J E, GUO Zhixin, CARROL D L, SUN Yaping [J]. J Am Chem Soc, 2000, 122(24): 5879 - 5880
- [49] WANG Zonghua, LUO Guoan, CHEN Jianfang, XIAO Sufang, WANG Yining [J]. Electrophoresis, 2003, 24(24): 4181 - 4188
- [50] SUAREZ B, SMONET B M, CARDENAS S [J]. Electrophoresis, 2007, 28(11): 1714 - 1722
- [51] NAN, HU Yuping, OUYANG Jin, BAEYENSW R G, DELANGHE J R, TAES Y E C, XIE Mengxia, CHEN Huying, YANG Yiping [J]. Talanta, 2006, 69(4): 866 - 872
- [52] XIONG Xin, OUYANG Jin, BAEYENSW R G, DELANGHE J R, SHEN Xiumin, YANG Yiping [J]. Electrophoresis, 2006, 27(16): 3243 - 3253
- [53] XU Yan, SAM S F Y. [J]. Electrophoresis, 2006, 27(20): 4025 - 4028
- [54] TANAKA N, TANIGAWA T, HOSOYA K, KMATA K, ARAKI T, TERABE S [J]. Chem Lett, 1992, 21(6): 959 - 962
- [55] 张志胜, 杨乾. [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 47 - 51
- [56] 郭宝晶, 杨乾, 苏萍. [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(7): 1267 - 1269
- [57] GRAYAL, HSU J T [J]. J Chromatogr A, 1998, 824(1): 119 - 124
- [58] PUMERA M, WANG J, GRUSHKA E, POLSKY R [J]. Anal Chem, 2001, 73(22): 5625 - 5628
- [59] LIN Yangwei, HUANG M J, CHANG H T [J]. J Chromatogr A, 2003, 1014(1/2): 47 - 55
- [60] DOYLE P S, BETTE J, BANCUD A, V D V Y J L [J]. Science, 2002, 295(5563): 2237
- [61] WANG Aijiu, XU Jingjuan, ZHANG Qing, CHEN Hongyuan [J]. Talanta, 2006, 69(1): 210 - 215
- [62] OHNO T, MATSUDA T, SUZUKI, FUJIMOTO M. [J]. Adv Powder Technol, 2006, 17(2): 167 - 179
- [63] WENG Xuexiang, B I Hongyan, L U Baohong, KONG Jilie [J]. Electrophoresis, 2006, 27(15): 3129 - 3135

仪器信息网喜迎第 100 万名个人注册用户

2010 年 5 月 12 日, 仪器信息网 (www. instrument. com. cn) 迎来了第 100 万名个人注册用户: zhangyong0505。对于仪器信息网来说, 100 万不仅仅是个数字, 它也是一个历史性的时刻, 它代表着网站被更多业内人士所接受和喜爱。

仪器信息网为这位幸运的第 100 万名用户发放了虚拟及实物大奖。同时, 为了庆祝第 100 万名个人用户的诞生, 仪器信息网特别举办了“庆祝 VIP 用户突破 100 万系列活动”, 活动共设置了总额超过 1 万元人民币的礼品, 欢迎广大用户积极参与, 活动网址: <http://www.instrument.com.cn/100wan>。

仪器信息网 (www. instrument. com. cn) 是中国分析测试协会和中国仪器仪表学会分析仪器分会唯一指定专业门户网站, 自 1999 年开通以来, 一直致力于为科学仪器行业提供专业化的信息服务和网络应用技术服务, 开设的特色栏目有: “网上仪器展”、“耗材配件”、“仪器论坛”、“人才频道”、“培训中心”、“资讯中心”、“资料中心”、“市场研究”等, 并编辑发行印刷版的直投杂志《仪器快讯》。目前仪器信息网已成为国内最大的科学仪器门户网站, 每天近 8 万人访问, 10 000 余家厂商在仪器信息网展示自己的品牌和产品, 已成为科学仪器厂商首选的信息发布平台。在注册用户历史性的突破了 100 万大关之后, 在众多专家和庞大用户群的支持下, 仪器信息网将不断完善和改进网站平台, 与相关单位开展广泛合作, 继续为科学仪器及分析测试行业的专业用户提供更多更好的服务。