

• 研究论文 •

## 聚乙烯吡咯烷酮/硫化镉量子点修饰电极的制备及其 对血红蛋白的测定研究

李 平 刘梅川 张成林 程欲晓 张 莉 金利通\*

(华东师范大学化学系 上海 200062)

**摘要** 制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面修饰的硫化镉(CdS)半导体纳米晶体(量子点), 并将其修饰玻碳电极, 用于血红蛋白(Hemoglobin, Hb)的电化学行为的研究. 实验结果表明, 血红蛋白在该修饰电极上有良好的电流响应, 流动注射分析结果进一步表明该修饰电极具有好的稳定性和重现性. 在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度范围内, 血红蛋白的浓度与其响应电流呈良好的线性关系, 线性相关系数为 0.9986, 检出限为  $5.0 \times 10^{-9}$  mol/L. 将该方法用于全血中血红蛋白的测定, 也获得了良好的结果.

**关键词** 硫化镉; 聚乙烯吡咯烷酮; 量子点; 血红蛋白

## Preparation of PVP-capped CdS Quantum Dot Modified Electrode and Its Application to the Determination of Hemoglobin

LI, Ping LIU, Mei-Chuan ZHANG, Cheng-Lin  
CHENG, Yu-Xiao ZHANG, Li JIN, Li-Tong\*

(Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062)

**Abstract** Polyvinylpyrrolidone (PVP)-capped CdS semiconductor nanocrystals (quantum dots, QDs) were prepared and used to modified glass carbon electrode. The electrochemical behaviors of hemoglobin on PVP/CdS QD modified electrode were studied. The results showed that hemoglobin exhibited good current responses to the electrode. In addition, the results of flow injection analysis further suggested high stability and reproducibility of PVP/CdS QD modified electrode. The peak currents were linear to the concentrations of hemoglobin ranging from  $1.0 \times 10^{-8}$  to  $2.0 \times 10^{-5}$  mol/L with the correlation coefficient of 0.9986 and the detection limit of  $5.0 \times 10^{-9}$  mol/L. The method was applied to the determination of hemoglobin of whole blood and satisfied results were also achieved.

**Keywords** cadmium sulfide; polyvinylpyrrolidone; quantum dot; hemoglobin

量子点(quantum dot, QD)是显示量子尺寸效应的半导体纳米晶体, 其尺寸小于其相应体相半导体的玻尔直径, 通常在 2~20 nm. 量子点随着晶体尺寸的减小, 半导体能级将愈来愈分离, 有效带隙增加, 可以获得独特的光学和电学性质<sup>[1~3]</sup>. 随着量子点的粒径减小, 大部分原子位于量子点的表面, 这些表面原子具有很高的活

性, 从而量子点可以获得更强的氧化或还原能力; 由于粒径的减小, 电子容易从粒子内部迁移到粒子表面, 扩散到体相表面的时间减短, 材料的催化活性变高; 另外量子点的比表面积随着粒径的减小而增大, 提高了接触面积, 增加了催化效率. 量子点技术已经成功地应用于生命科学领域中<sup>[4,5]</sup>, 例如用来标记 DNA 探针以实现

\* E-mail: ltjin@chem.ecnu.edu.cn; Fax: 86-021-62232627.

Received December 14, 2004; revised January 14, 2005; accepted February 22, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20175006, 20327001)和博士点基金(No. 20030269014)资助项目.

DNA 分子的识别和检测<sup>[6,7]</sup>.

CdS 是典型的 II~IV 族半导体, 本文采用溶胶-凝胶法制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面修饰的硫化镉(CdS)半导体纳米晶体(量子点, QD). PVP(图 1)是一种性能优异的非离子型高分子化合物, 化学性质稳定, 具有很好的配位性和表面活性, 良好的生物兼容性<sup>[8]</sup>, 故将其作为表面修饰剂, 制备 PVP/CdS 量子点. 近年来, 蛋白质的电化学性质研究引起了广泛的兴趣和注意<sup>[9~12]</sup>. 蛋白质是一种信息大分子, 在生命过程中起着重要作用, 因而研究蛋白质的电化学和电子转移过程对于揭示生命过程的本质有着重要意义. 血红蛋白(Hb)分子具有四级结构, 是由两条 $\alpha$ 和两条 $\beta$ 多肽链构成的四聚体, 每个链上各结合一个亚铁血红素基团. 血红蛋白在生命体内担负着传输氧、分解  $H_2O_2$ 、传递电子等重要作用, 是研究生命过程中电子转移的理想模型物. 由于血红蛋白具有扩展的三维结构, 电活性中心被包埋在多肽链中, 与一般的电极表面很难直接交换电子. 因此许多研究者都致力于用电子传递媒介体<sup>[13]</sup>、促进剂<sup>[14]</sup>和特殊电极材料<sup>[15]</sup>来活化血红蛋白的氧化还原中心, 加速电子的传递来实现血红蛋白的电化学响应. 本文首次用 PVP/CdS 量子点作为玻碳电极的修饰剂, 对血红蛋白的直接电化学行为进行了研究, 并建立了测定血红蛋白的方法, 检出限为  $5.0 \times 10^{-9}$  mol/L.

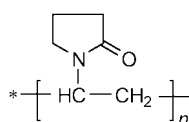


图 1 聚乙烯吡咯烷酮的结构式

Figure 1 Structure of PVP

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

CHI830 电化学分析仪(CHI 公司, 美国), 三电极工作体系: 工作电极为 PVP/CdS 量子点修饰电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂电极; 安培薄层电化学检测器(BSA 公司, 日本); LC-10AS 型泵和 20  $\mu$ L SIL-6B 型进样阀(岛津公司, 日本); 透射电子显微镜 TEM (JEOL JEM-100CX-II Electron Microscope, 日本); X 射线衍射仪 XRD (CuK $\alpha$ , 40 kV, Bruker 公司, 德国); Cary 50 紫外-可见分光光度计(Varian, 美国).

血红蛋白(Hb, 分子量为 68000, Sigma 公司), 牛血清白蛋白(BSA, 分子量为 67000, Sigma 公司), 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 上海源聚生物科技有限公司, 进口分装), 硫化钠( $Na_2S \cdot 9H_2O$ )、氯化镉( $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ )等试剂

均为分析纯, 所用水为二次蒸馏水; 缓冲溶液或流动相为 0.1 mol/L 的 pH 5.0 磷酸缓冲溶液.

实验在室温下进行, 所有溶液实验前均通氮除氧 20 min, 电化学测定在氮气氛围下完成.

### 1.2 纳米 PVP/CdS 量子点修饰电极的制备

#### 1.2.1 PVP/CdS 量子点的制备

将 0.1 mol/L 的  $CdCl_2$  溶液 1 mL 注入 40 mL 5% 的 PVP 溶液中, 通入高纯  $N_2$ , 在冰水浴中搅拌 30 min. 然后在搅拌下缓慢滴入 0.01 mol/L 的  $Na_2S$  溶液 5 mL. 溶液逐渐由无色变为淡黄色, 反应 30 min. 反应结束后, 向溶液中加入适量的丙酮, 溶液离心后取底部沉淀, 再用丙酮离心洗涤三次, 取沉淀自然晾干. 制得的粒子用透射电镜(TEM)进行观察.

#### 1.2.2 PVP/CdS 量子点修饰电极的制备

$\phi = 4$  mm 的玻碳电极用  $Al_2O_3$  粉末(0.05  $\mu$ m)在麂皮上打磨至光亮, 并依次在 1 mol/L 硝酸溶液、1 mol/L NaOH 溶液、丙酮以及二次蒸馏水中超声清洗 5 min.

将 20 mg 上述制得的 PVP/CdS 量子点复合材料加入到 1 mL 二次蒸馏水中, 超声均匀后, 形成黄色透明溶液. 然后取 50  $\mu$ L 此溶液, 与 3  $\mu$ L Nafion 混合均匀成修饰液. 将 5  $\mu$ L 上述修饰液滴涂到处理好的玻碳电极表面, 静置, 自然晾干.

### 1.3 血样的处理

健康人体新鲜血样由华东师范大学校医院提供, 取 2 mL 肝素抗凝血, 离心, 吸去上层血浆, 用生理盐水将压积红细胞做 1:10 倍稀释(0.5 mL 红细胞压积+生理盐水 4.5 mL)混和, 离心(2000 r/min, 10 min), 吸出上清液, 如此洗涤 3~4 次, 除去血浆蛋白质, 最后加生理盐水补足 2 mL, 在 4  $^{\circ}C$  冰箱中储存备用.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PVP/CdS 量子点结构表征

#### 2.1.1 TEM

图 2 为制得的 PVP/CdS 量子点的透射电镜(TEM)图像. 从图中可以看出该 PVP/CdS 量子点为球形颗粒, 平均粒径为 2~4 nm.

#### 2.1.2 XRD

从图 3 可以看出 PVP/CdS 量子点在  $2\theta$  处的峰值很好地对应于立方晶型 CdS 的(111), (200), (311)三个晶面(JCPDS No. 10-454). X 衍射峰的展宽则显示该晶体为非常小的纳米晶体, 从 XRD 的峰宽可以计算出 CdS 颗粒的尺寸大约为 3.2 nm (Scherrer 公式:  $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ).

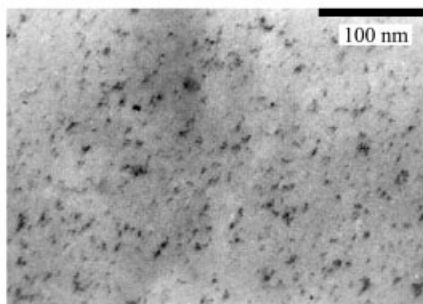


图2 PVP/CdS 量子点的 TEM 图

Figure 2 TEM image of PVP-capped CdS quantum dots

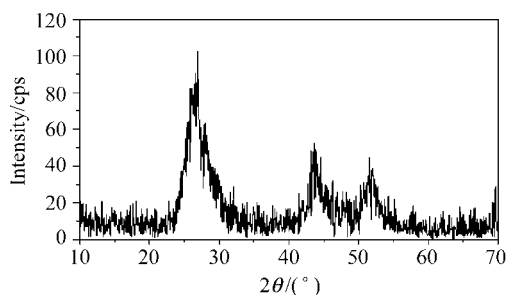


图3 CdS 量子点的 X 射线衍射图

Figure 3 XRD pattern of CdS quantum dots

## 2.2 PVP/CdS 量子点的生物兼容性

导致蛋白质变性的因素很多, 在适当的酸度下(pH 4.0~8.0)血红蛋白能保持其原始构象而不变性. 对于血红蛋白, 其在 408 nm 左右的 Soret 吸收峰位置可以作为血红蛋白是否变性的标志, 特别是它对于在血红素辅基附近的多肽链构象的改变十分敏感. 为了考察 PVP/CdS 量子点的生物兼容性, 采用了紫外-可见分光光度法. 试验结果表明, Hb 在 PBS 中(图 4a), 与含有 PVP/CdS 量子点的 PBS 中(图 4b)的 Soret 吸收带均在 405.05 nm, 表明在 PVP/CdS 量子点存在下 Hb 仍然保持其原始状态的二级结构. 在修饰电极的表面, 蛋白质和

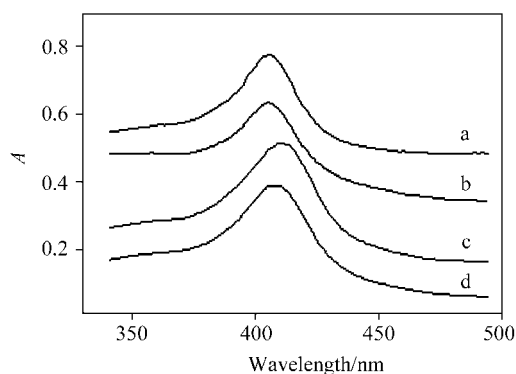


图4 不同状态的血红蛋白的紫外-可见光谱图

Figure 4 UV-visible spectra of Hb in PBS (a), PBS containing PVP/CdS QDs (b), film (c) and PVP/CdS QD film (d)

疏水基团界面之间的接触是导致蛋白质变性的主要原因. 图 4c 为涂布在载波片上的固态 Hb 的特征吸收, 与 Hb 在 PBS 中相比, 吸收峰的位置移至 409.96 nm, 而 PVP/CdS 量子点与 Hb 的混合膜中 Hb 的特征吸收(图 4d)移到 408.96 nm ( $< 409.96$  nm), 说明 PVP/CdS 量子点减小了血红蛋白由于失水产生的构象影响, 能更好地保持血红蛋白的二级结构, 这可能是由于 PVP/CdS 量子点能够为血红蛋白提供一个亲水的微环境, 从而有利于保持血红蛋白的生物活性.

## 2.3 血红蛋白在 PVP/CdS 量子点修饰电极上的电化学行为

### 2.3.1 循环伏安响应

PVP/CdS 量子点修饰电极在空白的 PBS 中没有氧化还原电流(图 5A a). 将 PVP/CdS 量子点修饰电极放入含有 Hb ( $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L) 的 PBS 中进行循环伏安扫描, 在  $-0.25$  V (vs. SCE) 附近出现了一个灵敏的还原峰(图 5A b), 而且随着 Hb 浓度的增加, 峰电流线性地增加(图

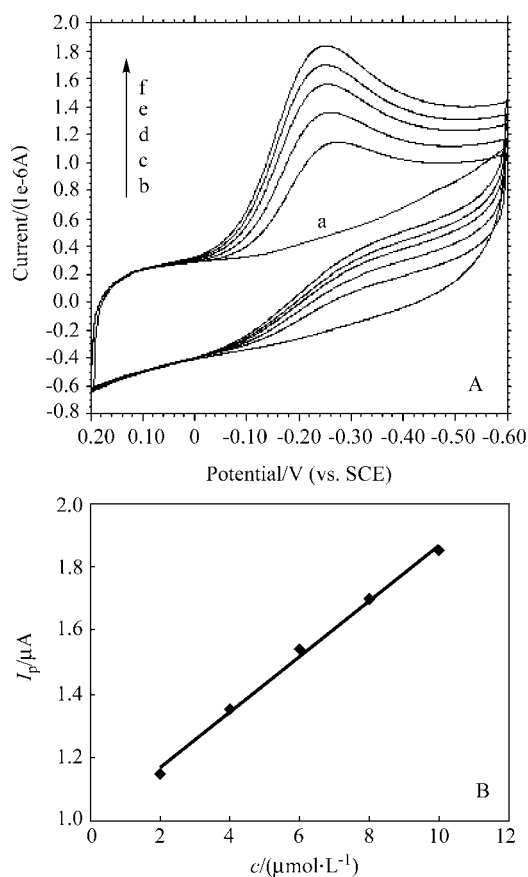


图5 (A) PVP/CdS 量子点修饰电极的循环伏安图和(B)图 A 中 Hb 的还原峰电流和浓度的线性图

Figure 5 (A) CVs of a PVP/CdS QD modified electrode in (a) PBS; (b)  $2.0 \times 10^{-6}$ , (c)  $4.0 \times 10^{-6}$ , (d)  $6.0 \times 10^{-6}$ , (e)  $8.0 \times 10^{-6}$ , (f)  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L Hb in PBS; scan rate:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . (B) Plot of peak current vs. concentration of Hb in Figure A

5A b→f, 图 5B). 所以产生这一电化学行为, 我们认为这是由于 PVP/CdS 量子点促进了血红蛋白与电极之间的电子传递, 使原来在裸玻碳电极上难以观察到的血红蛋白电化学响应成为可能. 因为: (1) 在 pH 5.0 的 PBS 中, 带正电的血红蛋白(等电点 pH 6.7)与带负电的 CdS 量子点(等电点 pH 1.0~2.0)通过静电作用相互结合, 促进了血红蛋白与电极之间的直接电子传递; (2) CdS 量子点由于粒径的大大减小, 获得了高的比表面积, 极大地增加了与血红蛋白的直接表面接触, 提高了电子传递的效率; (3) 由于 CdS 量子点在 PVP 膜内均匀分布形成一个空间点阵, 并且由于 CdS 量子点的立方晶型三维空间结构, 很好地促进电子的迅速高效的传递.

为了进一步了解电极反应的过程, 考察了峰电流大小与扫描速率的关系. 在扫速  $50 \sim 500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  范围内还原峰电流与扫速成正比(见图 6), 线性关系良好. 说明电极反应是受吸附控制的过程.

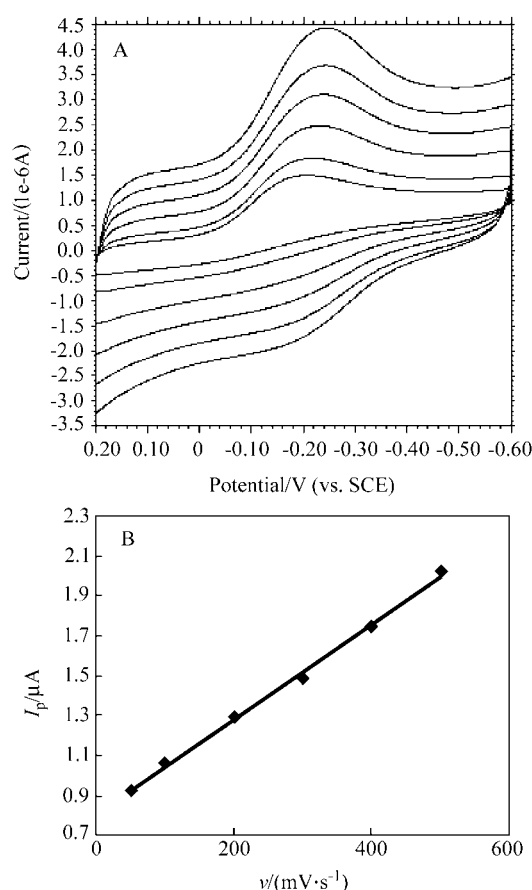


图 6 (A) PVP/CdS 量子点修饰电极在 Hb ( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的 PBS 中的 CV 扫速图和(B)图 A 中还原峰电流和扫速的线性图

Figure 6 (A) CVs of a PVP/CdS QD modified electrode in a PBS containing Hb ( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ); scan rates from inner cycle to outer cycle are 50, 100, 200, 300, 400, 500  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  respectively. (B) Plot of peak current vs. scan rate in Figure A

### 2.3.2 DPV 响应和 $i-t$ 响应

图 7 为不同浓度的血红蛋白在 PVP/CdS 量子点修饰电极上的 DPV 响应图. 与修饰电极在空白 PBS 中的响应曲线(图 7a)相比, Hb 在电位  $-0.15 \text{ V}$  附近的还原峰随着 Hb 浓度的增加, 峰电流也相应增加(图 7 b→f), 且峰电流与 Hb 浓度呈现良好的线性关系. 采用计时电流 ( $i-t$ )法继续考察了 PVP/CdS 量子点修饰电极在  $-0.15 \text{ V}$  电位下对血红蛋白的响应: 在溶液中每增加  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  的 Hb, 随着 Hb 浓度的增大同样获得明显的还原电流响应(图 8), 得到与图 7 类似的结果.

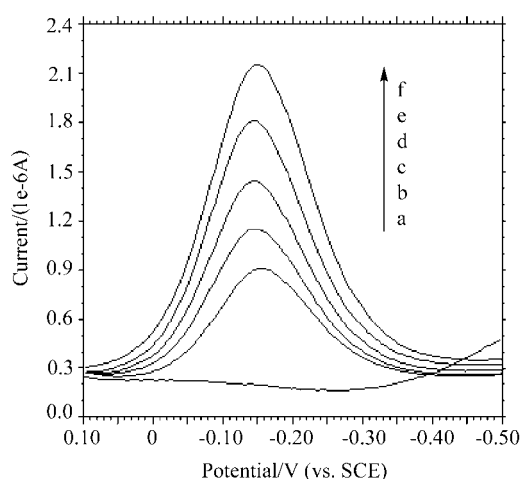


图 7 Hb 在 PVP/CdS 量子点修饰电极上的 DPV 图  
Figure 7 DPV responses of a PVP/CdS QD modified electrode in (a) PBS; (b)  $2.0 \times 10^{-6}$ , (c)  $4.0 \times 10^{-6}$ , (d)  $6.0 \times 10^{-6}$ , (e)  $8.0 \times 10^{-6}$ , (f)  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  Hb in PBS

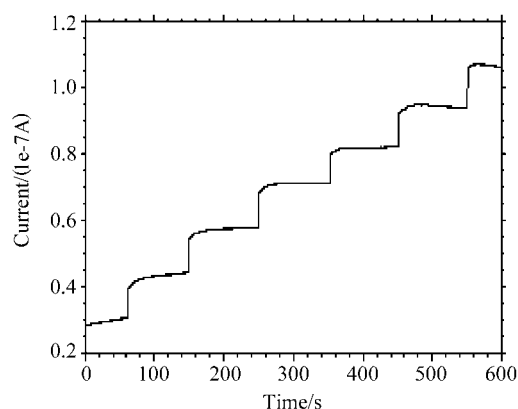


图 8 Hb 在 PVP/CdS 量子点修饰电极上的  $i-t$  曲线  
Figure 8 Amperometric  $i-t$  current of a PVP/CdS QD modified electrode response to the continual addition of Hb to PBS at a given potential of  $-0.15 \text{ V}$  (with each addition of  $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$  Hb)

## 2.4 流动注射分析

### 2.4.1 工作电位的选择

为了进一步进行定量分析, 采用流动注射法, 研究

了血红蛋白在 PVP/CdS 量子点修饰电极上的直接电化行为. 在  $+0.2 \sim -0.5$  V 电位范围内, 以 PBS 作为流动相, 流速为  $1.0$  mL/min, 进样为  $20 \mu\text{L}$  的  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L Hb 标准溶液, 血红蛋白在该修饰电极上的流体伏安图如图 9b 所示. 随着所加电位越来越负, 血红蛋白的电流响应越来越大, 在  $-0.10 \sim -0.15$  V, 电流有一个突跃. 但是基底电流随着负电位的增加也越来越大(图 9a), 为得到最佳的信噪比, 选择工作电位为  $-0.20$  V.

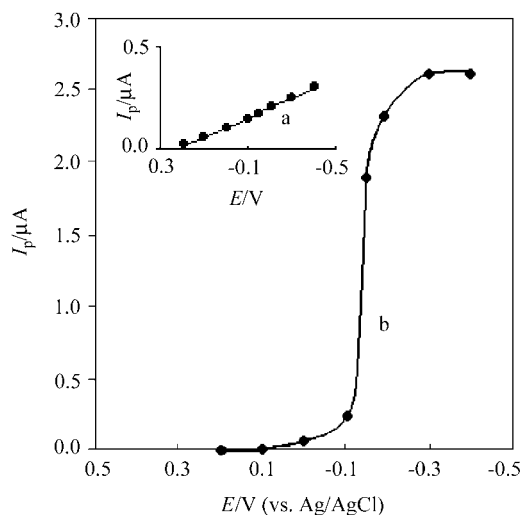


图 9 流体伏安图

a—基底电流-电位曲线; b—Hb 的流体伏安图

**Figure 9** (a) Background current vs. potential; (b) Hydrodynamic voltammogram of Hb on a PVP/CdS QD modified electrode

Injection concentration of Hb:  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L; injection volume:  $20 \mu\text{L}$

#### 2.4.2 线性范围、检出限和重现性

在所选定的流动注射分析条件下, 峰电流随着血红蛋白的浓度增大而增大(如图 10 所示). 在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-5}$  mol/L 浓度范围内呈良好线性关系, 线性方程为  $y = 1.0841x + 2 \times 10^{-7}$ ,  $y$  为峰电流(A),  $x$  为 Hb 浓度(mol/L), 相关系数为 0.9986, 检测限为  $5.0 \times 10^{-9}$  mol/L. 在相同条件下连续进样 9 次, 相对标准偏差(RSD)为 1.2%, 说明所制备的 PVP/CdS 量子点修饰电极具有很好的重现性. 另外, 该修饰电极在 PBS 溶液中  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  下保存 10 d, 其峰电流仅下降 5% 左右, 说明该 PVP/CdS 量子点修饰电极是稳定的.

#### 2.4.3 回收率试验和血样的测定

我们进一步进行了回收率的实验, 在 PVP/CdS 量子点修饰电极上试验了三种混合样品, 含有不同的牛血清白蛋白( $\approx 28, 14, 7$  mg)和血红蛋白( $\approx 13$  mg)的样品分别溶解在  $100$  mL 的 PBS 中, 测定结果见表 1. 实验结果表明该方法的回收率是令人满意的, 而且 2 倍牛血清

白蛋白不干扰  $2.0 \times 10^{-6}$  mol/L 血红蛋白的测定. 另外, 大部分共存物质如常见氨基酸、碱基以及一些金属离子, 均没有产生明显的干扰, 引起的误差都小于 5%.

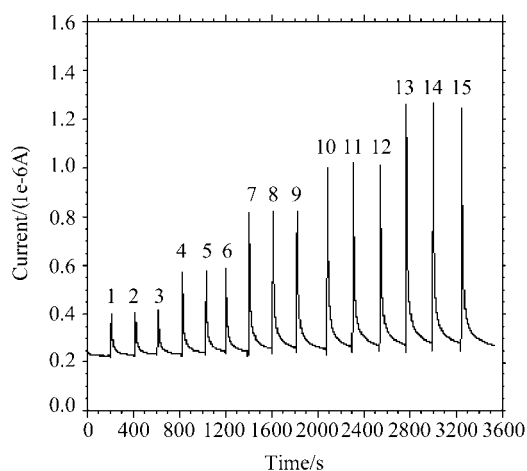


图 10 Hb 在 PVP/CdS 量子点修饰电极上的流动注射(FIA)图  
**Figure 10** Flow injection analysis of Hb on a PVP/CdS QD modified electrode

Potential:  $-0.20$  V; injection concentration of Hb: 1~3:  $2.0 \times 10^{-7}$ , 4~6:  $4.0 \times 10^{-7}$ , 7~9:  $6.0 \times 10^{-7}$ , 10~12:  $8.0 \times 10^{-7}$ , 13~15:  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/L; injection volume:  $20 \mu\text{L}$

表 1 血红蛋白在人工混合样品中的回收率测定

**Table 1** Recovery determination of hemoglobin in synthetic samples

样品	1 号	2 号	3 号
血红蛋白含量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	2.05	1.96	2.08
牛血清白蛋白含量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	4.03	2.08	1.11
血红蛋白加入量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	2.00	2.00	2.00
血红蛋白测定总量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	4.02	3.92	4.06
回收率/%	98.5	98.0	99.0

将华东师范大学校医院提供的血样经前处理(见 1.3)后, 用 PBS 稀释 1000 倍, 在相同条件下连续进样 5 次, 平均峰电流值为  $2.69 \times 10^{-6}$  A, RSD 为 1.9%, 计算得出血样中血红蛋白的浓度为  $2.3$  mmol/L, 约为  $156$  mg/mL. 本血样采用标准分光光度法测得结果为  $158$  mg/mL, 正常人体血样中血红蛋白的含量为  $150 \sim 180$  mg/mL. 试验结果表明, 本文所建立的方法能应用于实际血样中血红蛋白的分析检测.

## 3 结论

本文首次以 PVP/CdS 量子点修饰电极作为工作电极, 对血红蛋白的电化学行为进行了研究. PVP/CdS 量子点不仅保持了血红蛋白的生物构象, 而且通过它与血红蛋

白的静电作用及其量子尺寸效应, 实现了血红蛋白与电极之间的直接电子转移. 该修饰电极对血红蛋白有很好的电化学响应, 用于血红蛋白的检测, 方法简便、有较低的检出限. 该法成功地检测了血液中的血红蛋白含量, 是一种有发展前途的蛋白质电化学测定方法.

## References

- 1 Lent, C. S.; Isaksen, B.; Lieberman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1056.
- 2 Oosterkamp, T. H.; Fujisawa, T.; Wiel, W. G.; Ishibashi, K.; Hijman, R. V.; Tarucha, S.; Kouwenhoven, L. P. *Nature* **1998**, *395*, 873.
- 3 Sasaki, S.; Franceschi, S. D.; Elzerman, J. M.; Wiel, W. G.; Eto, M.; Tarucha, S.; Kouwenhoven, L. P. *Nature* **2000**, *405*, 764.
- 4 Wu, X.-Y.; Liu, H.-J.; Liu, J.-Q.; Haley, K. N.; Treadway, J. A.; Larson, J. P.; Ge, N.-F.; Peale, F.; Bruchez, M. P. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 41.
- 5 Jaiswal, J. K.; Mattoussi, H.; Mauro, J. M.; Simon, S. M. *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 47.
- 6 Zhu, N.-N.; Zhang, A.-P.; He, P.-G.; Fang, Y.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1682 (in Chinese).
- (祝宁宁, 张爱平, 何品刚, 方禹之, 化学学报, **2003**, *61*, 1682.)
- 7 Han, M.-Y.; Gao, X.-H.; Su, J.-Z.; Nie, S.-M. *Nat. Biotechnol.* **2001**, *19*, 631.
- 8 Kaneda, Y.; Tsutsumi, Y.; Yoshioka, Y.; Kamada, H.; Yamamoto, Y.; Kodaira, H.; Tsunoda, S.; Okamoto, T.; Mukai, Y.; Shibata, H.; Nakagawa, S.; Mayumi, T. *Biomaterials* **2004**, *25*, 3259.
- 9 Buleandra, M.; Radu, G. L.; Tanase, I. *Roum. Biotechnol. Lett.* **2000**, *5*, 423.
- 10 Zhu, Y.-C.; Cheng, G.-J.; Dong, S.-J. *Biophys. Chem.* **2002**, *97*, 129.
- 11 Huang, H.; Hu, N.-F.; Zeng, Y.-H.; Zhou, G. *Anal. Biochem.* **2002**, *308*, 141.
- 12 Wang, Q.-L.; Liu, Z.-H.; Cai, R.-X.; Lü, G.-X. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 34 (in Chinese).  
(王全林, 刘志洪, 蔡汝秀, 吕功煊, 化学学报, **2003**, *61*, 34.)
- 13 Chen, H.-Y.; Ju, H.-X.; Xun, Y.-Q. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4538.
- 14 Topoglidis, E.; Astuti, Y.; Duriaux, F.; Gratzel, M.; Durrant, J. R. *Langmuir* **2003**, *19*, 6894.
- 15 Fan, C.-H.; Li, G.-X.; Zhuang, Y.; Zhu, J.-Q.; Zhu, D.-X. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 205.

(A0412141 CHENG, B.)