

联吡啶钌修饰电极固相电致化学发光^{*}陶 颖¹ 林志杰¹ 陈晓梅¹ 陈 曦^{1,2,*}

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

2. 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门 361005)

摘 要 由于电致化学发光(ECL)的连续可测性、高灵敏度、稳定和方法简单,被广泛应用于分子生物学、药学、化学和环保等领域。而将可电化学再生的 ECL 试剂固定于电极表面,可获得 ECL 传感器,从而减少分析过程中试剂的消耗并简化实验装置。联吡啶钌及其衍生物在电极表面的固定化研究成为 ECL 研究的重要方向。本文综述了 2004 年以来联吡啶钌及其衍生物修饰电极的固相 ECL 的研究进展,并简要介绍了各种固定方法及其相关的应用情况。

关键词 固相电致化学发光 联吡啶钌 修饰电极

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2008)02/3-0362-06

Solid-State Electrochemiluminescence on Tris(2,2-bipyridine) ruthenium() Modified Electrode

Tao Ying¹ Lin Zhijie¹ Chen Xiaomei¹ Chen Xi^{1,2,*}

(1. Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Electrochemiluminescence (ECL) has been widely used in biological, pharmonic, chemical and environmental applications due to its continuance, sensitivity, reproducibility and relative easy to control. The ECL sensor can be assembled by immobilizing electrochemically reproducible ECL reagents on an electrode surface. This approach will reduce the reagents consuming and simplify the detection apparatus. Recently, the studies on the immobilization of tris(2,2-bipyridine) ruthenium() [Ru(bpy)₃²⁺] and its derivations have becoming an attractive research field. This review summaries the solid-state ECL development of Ru(bpy)₃²⁺ and its derivations since 2004. The approaches for reagent immobilizations as well as the related applications are also discussed.

Key words solid-state electrochemiluminescence; tris(2,2-bipyridine) ruthenium(); modified electrodes

1 引言

电致化学发光(electrochemiluminescence, ECL)反应经历电化学和化学发光反应两个过程。电化学反应过程提供了进行化学发光反应的中间体,这些中间体相互间或中间体与体系中其它组分之间发生

化学反应产生激发态的物质,激发态的物质返回基态时产生发光现象。ECL 是化学发光方法与电化学方法相互结合的产物^[1]。与化学发光反应相比, ECL 反应是在电化学激发信号作用下在电极表面附近发生的,因而可对反应进行控制。目前 ECL 是备受国内外化学发光研究者关注的研究课题之一。

收稿: 2007 年 4 月, 收修改稿: 2007 年 6 月

*教育部新世纪人才奖励计划和福建省科技项目(No. 2005-F030)资助

**通讯联系人 e-mail: xichen@xmu.edu.cn

根据 ECL 的反应原理,反应进行的空间区域是在电极表面固-液两相所组成的反应层中,固、液两相的性质都会影响 ECL 反应的进行。因此基于化学反应的电极修饰技术,可有效地实现对 ECL 反应的调控和修饰,从而改善 ECL 方法的特性。1975 年 Miller^[2]和 Murray^[3]分别报道了在电极表面进行化学修饰的研究,标志着化学修饰电极的问世,从而开创了从化学状态上人为控制电极表面结构的新领域。通过对电极表面的分子剪裁,按人们的意图赋予电极预定的功能,并有选择性地地进行所希望的反应,在分子水平上实现电极功能的设计^[4]。同时把测定方法的灵敏性和修饰剂化学反应的选择性相结合,成为分离、富集和选择性三者合而为一的理想体系,使该领域的研究显示出广阔的发展前景。化学修饰电极已经或者正在为化学和其它相关学科开拓一个具有创新和充满希望的研究领域。

近年来,ECL 的研究和应用日益受到人们的关注。联吡啶钌($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)及其衍生物在电极表面的固定化研究成为 ECL 研究的重要方向。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 检测技术具有灵敏度高、检测限低、线性范围宽及检测对象广泛等特点^[5]。但在流动体系的液相 ECL 检测应用中,较昂贵的联吡啶钌作为反应试剂被大量消耗,导致环境的污染和较高的分析成本。利用联吡啶钌在 ECL 反应中可循环再生的特性,进行 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在电极上的固相电致化学发光可节省试剂和简化实验装置,并易实现 ECL 仪器的小型化。目前已有大量文献报道了利用电极修饰方法进行联吡啶钌在电极表面的固定,并作为生物传感器、高效液相色谱和高效毛细管电泳等分离技术的便宜、高效和可再生的 ECL 检测器的研究和应用^[6-8]。本文对 2004 年以来联吡啶钌及其衍生物修饰电极的固相 ECL 的研究进展进行了综述,并简要介绍了各种固定方法及其相关的应用情况。

2 联吡啶修饰电极的制备方法

1980 年 Rubinstein 和 Bard^[9]首先报道了 Nafion 膜包埋 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰电极 ECL。目前文献报道的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰电极中,对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的固定方法主要有 4 种类型,即 Langmuir-Blodgett 技术、自组装技术、聚合物膜技术和溶胶-凝胶技术。以下简要介绍各种固定方法在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰电极 ECL 分析中的应用。

3 联吡啶修饰电极的 ECL 分析应用

3.1 Langmuir-Blodgett 技术

Bard 等^[10,11]首先报道了用 LB 技术固定在固体电极表面单分子层联吡啶钌衍生物的电致化学发光。他们利用 LB 技术将联吡啶钌的表面活性剂类衍生物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}-\text{C}_{19})^{2+}$ 固定在氧化铟锡 (ITO)、铂和金电极表面上,将用单分子层修饰过的电极置于装有草酸的电化学池中并施加一正电压即可产生 ECL。基于在电极表面的 LB 技术,Sawaguchi 等^[12]将 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ndbpy})^{2+}$ [$\text{ndbpy} = 4,4$ -dionadecyl-2,2-bipyridine] 固定在 SnO_2 电极表面上。此修饰电极用于草酸的测定,线性范围在 $1 \times 10^{-6} \rightarrow 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 之间。这也是为数不多的将 LB 技术成功运用于固相 ECL 传感器的研究。

LB 膜修饰电极一般只有一个或几个单分子层,电子或物质在膜内传输容易;另外修饰分子的紧密排列,也产生很好的电催化作用^[3],因此 LB 膜修饰提供了一种以很少的试剂得到高灵敏度 ECL 的方法。但是由于 LB 膜仅在电极表面物理吸附,所获得的 ECL 传感器的稳定性不尽人意,而且 LB 膜很容易被有机溶剂破坏,这些不足限制了 LB 技术在固相 ECL 中的应用。

3.2 自组装技术

Bard 等^[13]报道了利用自组装技术在固体电极表面,固定单分子层联吡啶钌衍生物的 ECL。该方法是用 C_{13} 硫醇基团修饰联吡啶钌分子中的一个吡啶环以得到两性分子 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bp}\hat{y})^{2+}$ [$\text{bp}\hat{y} = 4$ -methyl-4-(dodecyl-1-thiol)-2,2-bipyridine]; 然后通过自组装技术将其固定在 ITO 和金电极表面;将这些用 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bp}\hat{y})^{2+}$ 单分子层修饰过的电极置于含有草酸的电化学池中并施加一正电压可获得 ECL 信号。2004 年,董绍俊等^[14]报道了由带正电的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和带负电的 SiO_2 纳米球聚合物 (RuDS) 组成的自组装膜修饰 ITO 电极。随后他们又改进了制备 RuDS 的技术,并利用壳聚糖与 RuDS 形成稳定的氢键^[15]。碳纳米管 (CNT) 与 RuDS 强烈的疏水作用力^[16]将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在自组装复合膜修饰的 ITO 电极上。利用此类电极进行三丙胺 (TPA) 的 ECL 测定,显示了较好的灵敏度和稳定性,对 TPA 的检测限达 $2.8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 。汪尔康等^[17]利用 Stöber 法制备了 60 nm 大小的 RuDS 纳米颗粒,并将其自组装在聚二甲基二烯丙基铵修饰过的 ITO 电极

表面,该电极能用于检测 DNA 及其化学损伤。方禹之等^[18]则将 RuDS 官能团化,引入活性基团氨基,然后用偶联剂将寡核苷酸分子通过反应连接在 RuDS 上。该寡核苷酸如果能与预先固定在 Pt 电极上的目标 DNA 分子序列相匹配,则发生杂交反应并产生强烈的电致化学发光,对于序列不相匹配的 DNA 分子仅产生可以忽略的光强。董绍俊和汪尔康等^[19]还利用被柠檬酸根保护的纳米颗粒与 Ru(bpy)₃²⁺ 之间强烈的静电吸引而产生聚合物(Ru-AuNPs),金与硫又有极强的亲和性,Ru-AuNPs 能直接自组装固定在巯基衍生化的 ITO 电极表面上,得到结合牢固、排列有序、分布均匀的自组装膜。最近他们又报道了用此修饰电极固定酒精脱氢酶作为 ECL 酒精测定的传感器^[20]。在该研究中酒精被酒精脱氢酶氧化,同时伴随氧化型辅酶(NAD⁺)转化为还原型辅酶(NADH),NADH 则与被固定氧化后的 Ru(bpy)₃³⁺ 反应产生发光信号而被测定,检测限达 3.33 × 10⁻⁶ mol L⁻¹。该方法的灵敏度和稳定性均优于此前报道的将酒精脱氢酶和 Ru(bpy)₃²⁺ 固定在 SiO₂-Nafion 复合膜中的方法^[21]。随后董绍俊和汪尔康等^[22]将 H₂PtCl₆ 与 Ru(bpy)₃Cl₂ 在充分搅拌下直接等比例混合,制备了一种具有超分子微观结构的含钌物质,这种含有 Ru(bpy)₃²⁺ 成分的自组装膜显示出优异的 ECL 性能。

自组装膜分子排列和 LB 膜一样有序紧密,而且不会被水和有机溶剂溶解洗脱,且对酸、碱和离子渗透都有较强的抵抗能力,在超低温、超高真空条件下也保持稳定。自组装技术结合了化学吸附的稳定性和 LB 膜的有序性,通过变化头尾基团以及链的类型和长度可以控制和改变单层的结构和性质,通过选择适当的尾基可以赋予自组装膜外表面以特定的性质,并可为进一步组装提供活性结合点。

3.3 聚合物膜技术

目前聚合物膜大致可分为氧化还原型、离子交换型以及电子导电型 3 类。氧化还原型聚合物膜的特点是氧化还原体就是聚合物骨架的一部分。离子交换型聚合物薄膜具有离子交换性而本身是电非活性的,通常是借助薄膜的离子交换作用把要研究的某种离子吸引到薄膜上来而固着在电极表面。固定 Ru(bpy)₃²⁺ 只能用阳离子交换聚合物膜,重要的阳离子交换剂有 Nafion、Eastman AQ55D(AQ) 和磺化聚苯乙烯(PSS)。聚合物膜研究的另一方向是电子导电型聚合物,其中聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯是 3 种主

要的导电聚合物。

Rubinstein 和 Bard^[19,23]早在 20 世纪 80 年代初就将 Ru(bpy)₃²⁺ 通过 Nafion 膜固定于电极表面并观察到了膜中 Ru(bpy)₃²⁺ 的 ECL 现象。他们利用此现象进行了 Nafion 膜中 Ru(bpy)₃²⁺ 的电化学行为如电荷转移^[9]和传质过程^[23]的研究。使用 Nafion 膜制造的 ECL 传感器普遍存在一个问题就是其长期稳定性得不到保证。Lee^[24]和章竹君等^[25]分别将纳米 Fe₃O₄、纳米 TiO₂ 掺杂在 Nafion 膜中,从而有效阻止 Ru(bpy)₃²⁺ 扩散到 Nafion 膜电非活性的疏水区域,延长了修饰电极的使用寿命。董绍俊等^[26,27]将单壁碳纳米管(SWNTs)掺杂入 Nafion 膜修饰玻碳(GC)电极中,不仅增强了 ECL 传感器的稳定性,而且利用单壁碳纳米管优异的导电性能和对联吡啶的强吸附作用,提高了修饰电极的灵敏度,该修饰电极对被测物的 ECL 响应如表 1 所示^[26,27]。

表 1 CNT-Nafion-Ru(bpy)₃²⁺ 玻碳修饰电极的 ECL 响应^[26,27]

Table 1 ECL responses obtained with CNT-Nafion-Ru(bpy)₃²⁺ modified GC electrodes^[26,27]

compound	linear range (mol L ⁻¹)	detection limit (S/N = 3) (mol L ⁻¹)
TPA	3 × 10 ⁻⁹ — 1 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻⁹
oxalate	5 × 10 ⁻⁸ — 9 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁸
dopamine	1.6 × 10 ⁻⁹ — 3.2 × 10 ⁻⁵	6 × 10 ⁻¹⁰
epinephrine	5 × 10 ⁻⁸ — 6 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁸

鞠熷先等^[28]则使用多壁碳纳米管(MWNTs)掺杂的 Nafion 膜修饰电极检测 NADH,线性范围在 1 × 10⁻⁶ — 1.6 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ 之间,检测限为 8.2 × 10⁻⁷ mol L⁻¹。董绍俊等^[29]还将 MWNTs 掺杂入 AQ 聚合膜固定 Ru(bpy)₃²⁺。由于 AQ 聚合膜比 Nafion 膜的亲水性更强,通过离子交换 Ru(bpy)₃²⁺ 被更强烈地吸附在聚合膜上,且不会扩散到电非活性的疏水区域,保持了良好的电荷传递能力,对 TPA 的检测限比 SWNTs-Nafion-Ru(bpy)₃²⁺ 修饰电极低了 2 个数量级。汪尔康等^[30]制备了一种新颖的铂纳米(PtNPs)/AQ/Ru(bpy)₃²⁺ 胶状物质,用这种胶状物质修饰的玻碳电极显示出极优异的 ECL 性能,对 TPA 检测限达到 1 × 10⁻¹⁵ mol L⁻¹。

董绍俊和汪尔康等^[31]将被 3-噻吩丙二酸保护的铂纳米颗粒与 Ru(bpy)₃²⁺ 聚合后滴涂在 ITO 电极表面,再通过电化学将噻吩聚合成膜,该修饰电极表现出良好的稳定性和 ECL 性能。鞠熷先等^[32]用 Y

型沸石分子筛通过离子交换将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在超笼结构内,再与石墨粉和石蜡油混合,得到的糊状物填充于 Teflon 管中制成碳糊电极。此电极被用于流动注射体系 (FIA) 测定海洛因,检测限达到 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$,线性范围为 $2 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 。徐国宝等^[33]用陶瓷/碳电极固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$,为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰电极开辟了一条新的路径。他们用石墨粉、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Nafion 混合液,三甲氧基硅烷和溶剂混和,得到的混合物装入玻璃管中,干燥后即得到陶瓷/碳电极。将其运用于实际尿样的检测中,对克咳敏的检测限达到 $1.4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$,线性范围为 $5.0 \times 10^{-9} - 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,显示出极好的 ECL 选择性。

3.4 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶 (sol-gel) 技术因为具有其它一些传统的无机材料制备方法无法比拟的优点而越来越受到人们的关注:(1)操作温度远低于玻璃熔融温度,使得材料制备过程易于控制,并且可制得一些传统方法难以得到的材料,如无机/有机杂化材料、生物活性陶瓷、各种复合材料等;(2)从溶液反应开始,使得制备的材料能在分子水平上达到高度均匀,同时可通过准确控制反应物成分比而严格控制材料的组成,这对于控制材料的物理化学性质是至关重要的;(3)可制备块状、棒状、管状、粒状、纤维和膜等各种形状材料,显示方法应用的灵活性;(4)制备的气凝胶是一种结构可控的新型轻质纳米多孔非晶固态材料,具有许多特殊性质,因而具有广阔的应用前景。

Dvorak 等^[34]首先将 sol-gel 技术运用到 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固相 ECL 上。他们以四甲氧基硅烷为前驱体,乙醇为互溶剂,在 0.01 mol L^{-1} 盐酸催化下将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 包埋在溶胶中,并将此溶胶用以修饰 Pt 和 ITO 电极。固定在凝胶中的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 基本上保留了其光电化学性质,但固定在溶胶-凝胶膜中的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 仍会扩散到溶液中。为解决这一问题,陈洪渊等^[35]用腐殖酸 (HA) 和聚乙烯醇 (PVA) 来改善 SiO_2 溶胶-凝胶的缺陷:HA 使 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 被更牢固地吸附;PVA 阻止了膜在干燥过程中的破裂,增强了复合膜的稳定性。陈曦等^[8]采用有机改性溶胶-凝胶技术,以四甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷为共前驱体包埋聚 PSS,通过离子交换成功地将联吡啶衍生物固定在玻碳电极表面。有机改性溶胶-凝胶材料由于利用含烷基的硅氧烷进行有机改性,减少了可聚合的羟基,改变了膜的极性,从而不需要加入

Triton X-100 来防止膜在干燥过程中的破裂,而且膜制备时间大大缩短。在 FIA 体系中对甲基安非他明的检测限为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$,线性范围 $5.0 \times 10^{-7} - 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 。Wiles 等^[36]合成了如图 1a 所示的联吡啶衍生物 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy})\text{Cl}_2$,以四甲氧基硅烷和此化合物为前驱体,通过 sol-gel 过程成功将联吡啶衍生物连接到 Si-O 网络中并用以修饰玻碳电极。据报道该化合物在空气中的稳定性要更优于 Lee 等^[7]用 $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基团修饰吡啶环制备的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ (如图 1b)。

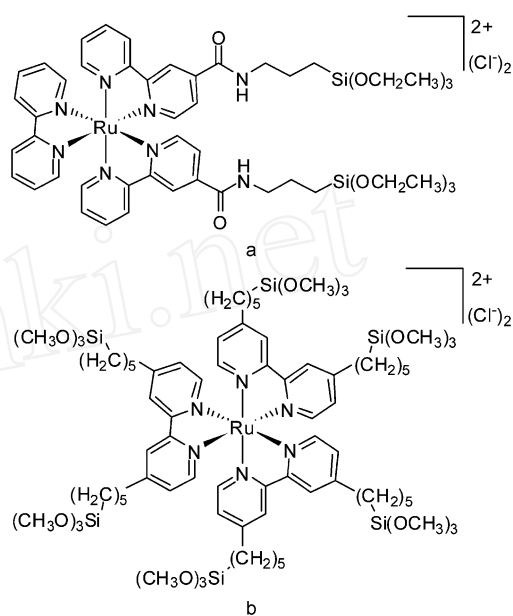


图 1 (a) $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy})\text{Cl}_2$ 和 (b) $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ 的分子结构^[7,36]

Fig. 1 Structures of (a) $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy})\text{Cl}_2$ and (b) $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ^[7,36]

鞠焱先等^[37]将一定量的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液滴涂到玻碳电极上,在密闭瓶中 35°C 下,将电极垂直置于 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ 溶液上方 2 h, $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ 蒸气在电极表面缓慢水解形成 TiO_2 溶胶-凝胶成功地将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在电极表面。该修饰电极对草酸和脯氨酸的检测限分别达 $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 。Lee 等^[38]则以 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ 为前驱体,在盐酸催化下形成 TiO_2 溶胶,再将 Nafion 加入 TiO_2 溶胶形成复合膜铺于玻碳电极表面,然后通过离子交换将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在电极表面。在基于 TiO_2 -Nafion 溶胶-凝胶复合膜固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰电极的 ECL 传感器中,当复合膜中 Nafion 的含量在 50% 时产生最强的 ECL。他们将此 ECL 传感器用作高效液相色谱

谱(HPLC)的检测器,成功地检测出被 HPLC 分离的 5 种吩噻嗪衍生物(普马嗪、氯丙嗪、三氟丙嗪、甲硫哒嗪、三氟啦嗪),作为 HPLC 检测器对尿样和血浆中的红霉素检测限为 $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$,线性范围 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 。随后他们^[39]又将 MWNTs 掺杂入 TiO₂-Nafion 复合膜,借助 MWNTs 独特的性能,使修饰电极的 ECL 灵敏度更优异。Lee 等^[40]还研究了将 Nafion 加入 V₂O₅ 溶胶形成的复合膜的性能,与 TiO₂-Nafion 溶胶-凝胶复合膜有所不同的是 V₂O₅-Nafion 溶胶-凝胶复合膜中 Nafion 的含量在 80 % 时有最强的 ECL 响应。陈洪渊等^[41,42]则制备了基于 ZrO₂-Nafion 溶胶-凝胶复合膜固定 Ru(bpy)₃²⁺ 修饰电极的 ECL 传感器,并实现了与毛细管电泳(CE)的联用,对于被 CE 分离的样品 ECL 响应如表 2 所示。

表 2 ZrO₂-Nafion-Ru(bpy)₃²⁺ 溶胶-凝胶修饰电极对被 CE 分离样品的 ECL 响应^[41,42]

Table 2 ECL responses obtained with sol-gel derived ZrO₂-Nafion-Ru(bpy)₃²⁺ modified GC electrodes^[41,42]

compound	linear range (mol L ⁻¹)	detection limit (S/N = 3) (mol L ⁻¹)
TPA	$1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	5×10^{-9}
lidocaine	$5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5}$	1×10^{-8}
proline	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	5×10^{-6}
tramadol	$5.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-3}$	2.5×10^{-5}
ofloxacin	$1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	1×10^{-5}

4 展望

修饰电极与 ECL 方法的结合大大拓宽了 ECL 分析的应用范围,发光试剂联吡啶钌及其衍生物在修饰层可进行高浓度的包埋或修饰,在提高选择性和可控性方面具有独特的优越性。ECL 电极上固定发光试剂的方法简化了实验装置,减少了试剂的消耗,并将使微型化智能化 ECL 仪器的开发成为可能。通过电极修饰提高对生物样品活性保护,使 ECL 适用于 DNA 和酶的测定以及免疫分析,扩展了联吡啶钌的 ECL 在生物化学领域的应用。虽然已有的方法能有效进行联吡啶钌在电极表面的固定,而且有些方法已展示了良好的应用前景,但研究具有更高灵敏度、稳定性及反应活性的修饰方法和材料,使固相 ECL 方法更趋于实用化将是今后的发展方向。

参 考 文 献

- [1] Tokel N E, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94: 2862—2863
- [2] Watkins B F, Behling J R, Kariv E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97: 3549—3550
- [3] Moses P R, Wier L, Murray R W. *Anal. Chem.*, 1975, 47: 1882—1886
- [4] 董绍俊 (Dong S J), 车广礼 (Che G L), 谢远武 (Xie Y W). 化学修饰电极 (Chemically Modified Electrode). 北京 (Beijing): 科学出版社 (Science Press), 1995. 1—43
- [5] Balzani V, Juris A, Venturi M, et al. *Chem. Rev.*, 1996, 96: 759—783
- [6] Dennany L, Forster R J, Rusling J F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 5213—5218
- [7] Lee J K, Lee S H, Kim M, et al. *Chem. Commun.*, 2003, 1602—1603
- [8] Yi C Q, Tao Y, Wang B, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 541: 75—83
- [9] Rubinstein I, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 6641—6642
- [10] Zhang X, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 5566—5569
- [11] Miller C J, McGord P, Bard A J. *Langmuir*, 1991, 7: 2781—2787
- [12] Sawaguchi T, Ishio A, Matsue T, et al. *Denki Kagaku*, 1989, 57: 1209—1210
- [13] Obeng Y S, Bard A J. *Langmuir*, 1991, 7: 195—201
- [14] Guo Z H, Shen Y, Wang M K, et al. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 184—191
- [15] Zhang L H, Dong S J. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 5119—5123
- [16] Zhang L H, Dong S J. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8: 1687—1691
- [17] Wei H, Wang E K. *Chem. Lett.*, 2007, 36: 210—211
- [18] Chang Z, Zhou J M, Zhao K, et al. *Electrochim. Acta*, 2006, 52: 575—580
- [19] Sun X P, Du Y, Dong S J, et al. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 8166—8169
- [20] Zhang L H, Xu Z A, Sun X P, et al. *Biosens. Bioelectron.*, 2007, 22: 1097—1100
- [21] Xu Z A, Guo Z H, Dong S J. *Biosens. Bioelectron.*, 2005, 21: 455—461
- [22] Sun X P, Du Y, Zhang L X, et al. *Anal. Chem.*, 2007, 79: 2588—2592
- [23] Rubinstein I, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103: 5007—5013
- [24] Kim D J, Lyu Y K, Choi H N, et al. *Chem. Commun.*, 2005, 2966—2968
- [25] Song H J, Zhang Z J, Wang F. *Electroanal.*, 2006, 18: 1838—1841
- [26] Guo Z H, Dong S J. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 2683—2688
- [27] Guo Z H, Dong S J. *Electroanal.*, 2005, 17: 607—612
- [28] Zhuang Y F, Ju H X. *Anal. Lett.*, 2005, 38: 2077—2088
- [29] Zhang L H, Guo Z H, Xu Z A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, 592: 63—67

- [30] Du Y, Qi B, Yang X R, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 21662—21666
- [31] Sun X P, Du Y, Zhang L X, et al. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 6674—6677
- [32] Zhuang Y F, Zhang D M, Ju H X. *Analyst*, 2005, 130: 534—540
- [33] Shi L H, Liu X Q, Li H J, et al. *Anal. Chem.*, 2006, 78: 7330—7334
- [34] Dvorak O, de Armond KM. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97: 2646—2648
- [35] Ding S N, Xu J J, Chen H Y. *Electroanal.*, 2005, 17: 1517—1522
- [36] Greenway GM, Greenwood A, Watts P, et al. *Chem. Commun.*, 2006, 85—87
- [37] Zhuang Y F, Ju H X. *Electroanal.*, 2004, 16: 1401—1405
- [38] Choi H N, Cho S H, Park Y J, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 541: 47—54
- [39] Choi H N, Lee J Y, Lyu Y K, et al. *Anal. Chim. Acta*, 2006, 565: 48—55
- [40] Choi H N, Lyu Y K, Lee W Y. *Electroanal.*, 2006, 18: 275—281
- [41] Ding S N, Xu J J, Chen H Y. *Electrophoresis*, 2005, 26: 1737—1744
- [42] Ding S N, Xu J J, Zhang W J, et al. *Talanta*, 2006, 70: 572—577

www.cnki.net