

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固相电致 化学发光研究进展*

易长青 陈曦**

(厦门大学化学化工学院现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

摘要:将可电化学再生的电致化学发光(ECL)试剂固定于电极表面,由此获得 ECL 传感器,从而减少分析过程中试剂的消耗和简化实验装置。本文综述了联吡啶钌及其衍生物的固相 ECL 近年来的研究进展,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 电极

Progress in Electrochemiluminescence Based on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ Immobilization

YI Changqing CHEN Xi

(Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education and
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract: Electrochemiluminescence based on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ immobilized modified electrode has attracted extensive attention in basic science and application studies. This review covers the principles, methods and applications of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ immobilization. Detail for some research work that encompasses the most recent developments has also be presented.

Key words: electrochemiluminescence, immobilization, electrode

1 引言

电致化学发光(Electrogenerated chemiluminescence or Electrochemiluminescence or ECL)主要是通过电化学手段,利用待测体系中的某些化合物在电化学反应中生成不稳定的电子激发中间态,当激发

态的该物质跃迁回基态时产生光辐射。这种电化学反应产生的光辐射强度可以被用以确定物质含量。由于 ECL 是利用电解技术在电极表面产生某些氧化还原物质而导致的化学发光,所以该方法具有装置简单、重现性好、可进行原位(in situ)检测以及高灵敏度和高选择性等特点,目前相关研究已引起人

*基金项目:国家自然科学基金项目(20375033)资助课题。

**通讯作者:陈曦。

们极大的兴趣。随着对 ECL 反应机理研究的日趋成熟, ECL 已广泛应用于分析化学各领域。

联吡啶钌 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 由于具有水溶性好, 化学性能稳定, 氧化还原可逆, 发光效率高, 应用的 pH 范围较宽, 可电化学再生和激发态寿命长等特点而广泛应用于 ECL 的研究中^[1,2]。但在流动体系的液相 ECL 检测应用中, 由于昂贵的 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 或相关衍生物作为流动反应试剂被大量消耗, 导致较高的分析成本, 从而限制了 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 电致化学发光的应用。为此人们提出利用电极修饰方法, 将 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 固定在电极上, 以减少试剂的消耗, 同时利用原位的试剂固定化技术, 避免柱后发光试剂的加入而导致的分离层流的扩散, 提高分离效率。目前, 文献上报道对 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 及其衍生物的固定化方法主要有四种类型, 即利用 Langmuir-Blodgett, 自组装, 离子交换聚合物薄膜和溶胶-凝胶 (sol-gel) 等技术进行固定化。

2 各种固定技术

2.1 Langmuir-Blodgett 技术

LB 膜的研究起始于本世纪 30 年代, 首先是由 Langmuir 及其学生 Blodgett 提出的^[3]。60 年代初期, Kuhn^[4] 首先用 LB 膜技术通过单分子膜的组装来构造分子有序体系, 并首次把具有光活性的二嗜性染料分子引入 LB 膜, 从而对 LB 膜研究的发展产生了重大影响。

LB 技术^[5] 是一种人为控制特殊吸附的方法, 将具有脂肪链疏水基团的双亲分子溶于挥发性溶剂中, 通过垒控制表面压, 溶质分子在气/液界面形成二维排列有序的单分子膜, 即 Langmuir 膜 (L 膜)。用膜天平将不溶物单分子膜转移到固体基板上, 组成单分子或多分子膜, 即 Langmuir-Blodgett 膜。其制备过程如图 1 所示。

LB 膜的特点可概括为^[6]: 1) 膜厚为分子级水平 (纳米级), 具有特殊的物理化学性质; 2) 可以一层一层累积起来, 形成多层分子层或各种超晶格结构; 3) 人为地选择各种不同高分子材料, 累积不同的分子层使之具有多种功能; 4) 可在常温常压下形成, 需要的生成能量小, 不破坏高分子结构; 5) 几乎所有的分子都能形成 LB 膜, 并且在次序上可以任意安排; 6) 可有效地利用 LB 膜分子自身的组织和

反应能力, 形成新的化合物。

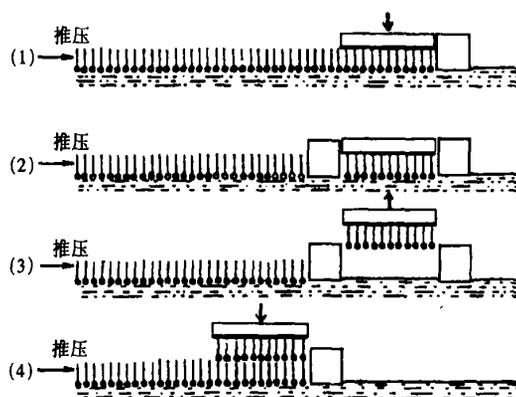
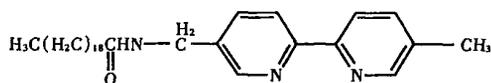


图 1 LB 膜的制备^[65]

Fig. 1 The Preparation of LB films



Scheme 1. bpy-C₁₉ 的结构图

Scheme 1. The Structure of bpy-C₁₉

Bard 等人首先报道了用 Langmuir-Blodgett 技术固定在固体电极表面单分子层联吡啶钌衍生物的 ECL^[7,8]。他们利用 Langmuir-Blodgett 技术将联吡啶钌的表面活性剂类衍生物 $Ru(bpy)_2(bpy-C_{19})^{2+}$ 固定在了半导体、Pt 和 Au 电极表面上, 把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。ECL 的最大发射波长为 680 nm, 相对 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 的 ECL 的最大发射波长 610 nm 红移了 70 nm。这一位移是表面活性剂分子间及表面活性剂和固体电极表面的相互作用造成的。沉积在 SnO_2 上的单分子层产生的 ECL 要比在 Pt 和 Au 电极上的强 $10^2 \sim 10^3$ 倍。单分子层中 $Ru(bpy)_3^{2+}$ ECL 与液相中 $Ru(bpy)_3^{2+}$ ECL 相比有许多不同点。单分子层中的 $Ru(bpy)_3^{2+}$ 激发态能更有效的通过能量和电子转移被导电基质猝灭。所以在 SnO_2 上单分子层的 ECL 比金属表面的强。Sawaguchi 等^[9] 设计成功了基于 LB 膜中 $Ru(bpy)_2(nda-bpy)^{2+}$ [$nda-bpy = 4, 4$ -dinonadecyl-2, 2'-bipyridine] ECL 测草酸的传感器。这也是为数不多的将 Langmuir-Blodgett 技术成功运用于基于固相电致化学发光的传感器研究。

Langmuir-Blodgett 膜提供了一种以很少的试剂得到高灵敏度 ECL 的方法, 因为在电极表面单分子层膜中有着比液相中高的多的有效浓度。但用

Langmuir-Blodgett 技术形成的单分子层仅仅是物理吸附于电极表面,被固定的 ECL 膜有时候会很不稳定,很容易被有机溶剂所破坏,使得利用 Langmuir-Blodgett 固定技术所获得的固相膜的使用寿命受到一定的限制。

2.2 自组装 (self-assembled) 技术

自 Sagiv^[10]等开创性地发现和研究了在固/液界面上,物质自然地“自组”成高度有序单分子层的方法以来,由于自组装单分子层 (self-assembled monolayers, SAMs) 膜技术结合了 LB 膜的分子有序性和化学吸附的稳定性,再加上其本身的一些特性(如针孔现象、离子门作用等),使其成为传感膜有独特的优势。

自组装膜是分子与分子在一定条件下依赖非共价键分子间作用力(氢键、范德华力、静电力、疏水作用力、-堆积作用、阳离子-吸附作用等)自发连接成结构稳定的分子聚集体的过程^[11]。其原理是利用分子与分子或分子中某一片段与另一片段之间的分子识别,相互通过非共价作用形成具有特定排列顺序的分子聚合物^[12]。其制备过程如图 2 所示。自组装膜之所以能引起研究者如此浓厚的兴趣,是

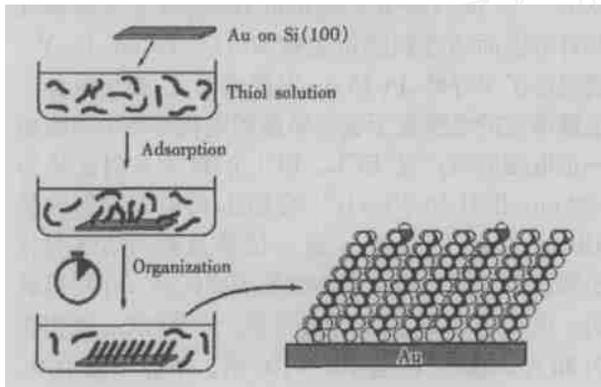
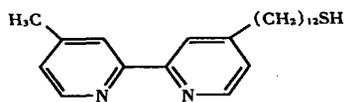


图 2 自组装膜的制备^[12]

Fig. 2 The Preparation of SAMs



Scheme 2. bpy 的结构图

Scheme 2. The structure of bpy

因为这类膜具有以下的优越性:原位自发形成,热力学稳定,制作方便简单;无论基底材料形状如何,都可以形成均匀一致的、分子排列有序的、高密堆积和低缺陷的覆盖层;同时可人为地通过有机合成来设计分子结构和进行分子剪裁以期获得预期的、物理

和化学性质优异的界面。

Bard 等人首先报道了用自组装技术固定在固体电极表面单分子层联吡啶衍生物的 ECL。他们用 C₁₃硫醇基团修饰联吡啶分子中的一个吡啶环以得到两性分子 Ru(bpy)₂(bpy)²⁺ [bpy = 4-methyl-4-(dodecyl-1-thiol)-2,2'-bipyridine], 然后将其固定在了 ITO 和 Au 电极表面上,将这些用 Ru(bpy)₂(bpy)²⁺ 单分子层修饰过的电极置于有草酸的电化学池中并施加一正电压即产生了 ECL。ECL 的最大发射波长为 650 nm,其强度与乙腈中 10⁻⁸ mol L⁻¹ Ru(bpy)₃²⁺ ECL 强度相同^[13]。Uosaki 等人^[14]用自组装技术将 Ru(bpy)₂(bpy-SH)²⁺ 固定在 ITO 和 Au 电极表面上,该修饰电极在 C₂O₄²⁻ 存在下可产生 ECL,而且发现 ITO 电极上单分子层的 Ru(bpy)₂(bpy-SH)²⁺ 充当了溶液中 C₂O₄²⁻ 氧化的介质。Forster 等人把 Ru(bpy)₂(PVP)₁₀²⁺ 和 DNA 共组装在厚 10 nm 的膜中用以修饰热解石墨电极,该电极能用于检测 DNA 的化学损伤^[15]。董绍俊等人成功将自组装技术固定 Ru(bpy)₃²⁺ 运用于分析化学中^[16~18]。他们最早是利用静电作用将 Ru(bpy)₃²⁺ 固定在共价键合于玻碳电极上的苯磺酸单分子层上,被固定于玻碳电极表面的 Ru(bpy)₃²⁺ 能与三丙胺(TPA)反应产生 ECL,此修饰电极可用以检测 TPA,其浓度与光信号响应在 5 μmol L⁻¹ 到 1 mmol L⁻¹ 范围内有良好的线性,检测限达到 1 μmol L⁻¹^[16]。随后他们制备了由 Ru(bpy)₃²⁺ 和 W-10 组成的自组装膜修饰的 ITO 电极,该电极和 TPA 亦能产生 ECL,且 ECL 响应与自组装膜的层数成正比^[17]。最近他们又报道了由带正电的 Ru(bpy)₃²⁺ 和带负电的 SiO₂ 纳米颗粒组成的自组装膜修饰的 ITO 电极,此电极测定 TPA 时有灵敏度高和重现性好的优点^[18]。

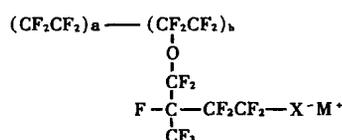
自组装膜修饰电极在酸性、碱性和有机介质中比 LB 膜修饰电极稳定,但它在施加扫描电压时稳定性欠佳,尤其是电极在正电位扫描时,自组装膜较容易从电极表面脱落,这限制了自组装技术在 ECL 传感器中的实际应用。

2.3 离子交换聚合物膜

离子交换聚合物膜具有离子交换性而本身是非活性的,通常是借助薄膜的离子交换作用(即静电结合)把要研究的某种离子(主要是电活性的)吸引到薄膜上来而固着在电极表面^[19]。这个方法首先

由 Oyama 和 Anson 提出^[20],因其制备手续简单,而且还附加了由 Donnan 排斥作用带来的对溶液质点有渗透选择性的优点,所以很快得到广泛的应用。按离子交换的性质可分为阴离子交换聚合物膜和阳离子交换聚合物膜两种。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 是阳离子,故固定它只能用阳离子交换聚合物膜。研究和应用最广的阳离子交换剂是 Nafion^[21~24],还有 Eastman AQ^[25~27]以及磺化聚苯乙烯及类似物^[28,29]。

Nafion 是阳离子交换剂的典型代表。由于 Nafion 非常稳定,不溶于水,而且在适当条件下可溶于有机溶剂,因此能浇铸在电极表面形成修饰膜。Nafion 是一种含电离基团的全氟化聚合物,其磺酸基伸出聚合物骨架之外,结构如 Scheme 3 所示。由图可见,在 Nafion 中分为憎水畴和亲水畴两个部分,前者相当于聚四氟乙烯的氟碳骨架,后者相当于离子化的磺酸基,它为 Nafion 起离子交换作用的基



Scheme 3. Nafion 的结构图

Scheme 3. The Structure of Nafion

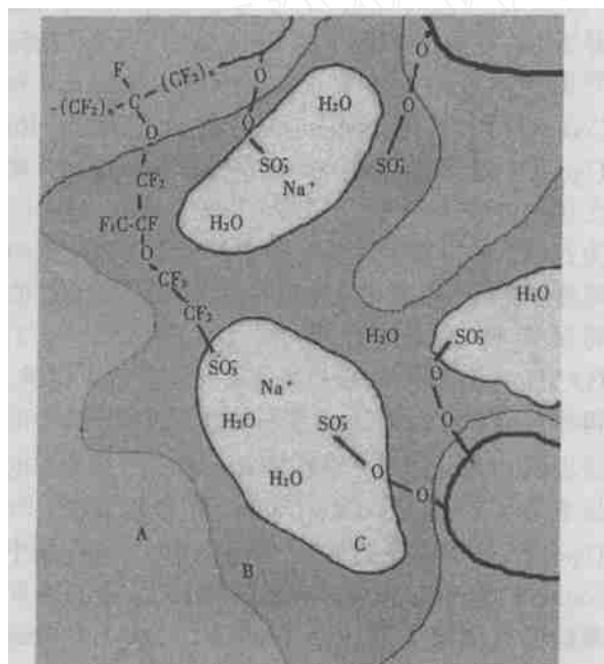


图3 Nafion 的三相模型

Fig. 3 The 3 Phase Model of Nafion

A, 碳氟化合物 (fluorocarbon); B, 分界区 (interfacial zone);

C, 离子簇 (ionic clusters)

团^[19]。Nafion 的化学稳定性高,耐热性好,而且对

有机阳离子,特别是大的有机金属阳离子(如 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{terpy})_3^{2+}$)等的交换选择系数大,例如 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 相对于 Na^+ 的选择系数高达 $5.7 \times 10^{6[30]}$ 。因此即使溶液中存在大量的支持电解质(无机阳离子),被交换物也不会自 Nafion 膜中脱落出来,而且修饰电极的制备十分简单,只需将电极浸入溶有 Nafion 的乙醇溶液,待乙醇挥发后,再将电极浸入 5 mmol L^{-1} 酸性 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液中大约 30 分钟即可。用这种方法制备的电极呈现出深桔红色,由于聚合物膜固定了大量的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ^[19]。正是 Nafion 膜的这些特点使其成为了固定联吡啶钉最有前景的方法之一。

Rubinstein 和 Bard 在八十年代初就将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 通过 Nafion 膜固定于电极表面并观察到了膜中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 现象^[31,32]。他们利用 Nafion 膜中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 进行了 Nafion 膜中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电化学行为如电荷转移^[31]和传质过程^[32]的研究。随后,Downey 和 Nieman 利用此方法固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 于电极表面,并将该修饰电极进行草酸、烷基胺和 NADH 的测定,检测限分别达到 $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 10 nmol L^{-1} 和 $1 \mu\text{mol L}^{-1}$,线性范围达 4 个数级,而且在 pH 值 3.0 ~ 10.0 范围内灵敏度保持不变^[33]。在此研究的基础上 Martin 和 Nieman 用固定的葡萄糖脱氢酶反应器和将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在 Nafion 膜中 ECL 的传感器测定了葡萄糖,在该研究中葡萄糖被葡萄糖脱氢酶氧化,同时伴随 NAD^+ 转化为 NADH, NADH 则与被固定的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反应产生发光信号而被测定,检测限达 $10 \mu\text{mol L}^{-1}$,该方法选择性高,重现性好^[34]。Nieman 等人还尝试了用聚吡咯衍生物固定 tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)disulfonic acid) ruthenium (RuBPS)于电极表面,并观察到了此电极在草酸和胺类溶液中的 ECL^[35]。Egashira 等人则利用此方法成功制成了测定 TPA 气体的传感器,用来判断海产品是否新鲜,该方法的线性范围从 10 ppb 到 310 ppb,检测限达 3 ppb^[36]。Egashira 等人还报道了这种可再生传感器的另一独特的应用。他们将通过 Nafion 膜固定了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的电极作为光电化学探针,使用光纤来收集 ECL 发射,此探针测定草酸溶液的检测限达 $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ^[37]。最近 Cui 等人用 Nafion 膜固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 于石墨氧化物电

快的响应、较高的灵敏度和较好的稳定性,但它必须储存在高湿度环境中,而且仍然有部分 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 会进入 Nafion 膜的疏水区域而影响其长期稳定性。Dong 等人则用疏水性更弱的 Eastman-AQ55D^[46] 和 poly-(p-styrenesulfonate) (PSS)^[47,48] 等聚电解质来掺杂 sol-gel 膜。他们利用 Eastman-AQ55D-Silica 复合膜固定联吡啶修饰电极在流动注射体系中检测草酸、TPA 和氯丙嗪检测限分别为 1、0.1 和 0.1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 线性范围分别为 0.05 到 5 mmol L^{-1} 、0.02 到 1 mmol L^{-1} 和 1 到 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 。用 PSS-Silica 复合膜固定联吡啶修饰电极在流动注射体系中检测草酸、TPA 和 NADH 检测限分别为 0.1、0.1 和 0.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 线性范围都是从 0.001 到 1 mmol L^{-1} 。Wang 等人^[49] 将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在 PSS-Silica (PVA-g-PVP) 复合膜内以修饰 Pt 电极, 建立了基于此修饰电极 ECL 的传感器, 并将 ECL 传感器作为 CE 检测器实现了对 TPA 和脯氨酸的检测, 检测限分别达 0.002 和 2.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 线性范围分别为 0.005 到 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 和 5 到 10 mmol L^{-1} 。

Michel 等人^[50] 另辟蹊径, 他们以 TMOS 和 MTMOS 为共前驱体, 乙醇为互溶剂, 在盐酸催化下成功包埋了 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 。他们把得到的干凝胶碾成粉末, 然后将用筛子选出的直径小于 100 μm 的颗粒包埋于 polyHEMA 膜中。将此膜用来修饰 C-IDA 电极从而得到基于联吡啶 ECL 的传感器(如图 4)。这个传感器能检测标准品和药品中的可待因, 检测限达 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 线性范围从 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 到 2 mmol L^{-1} 。

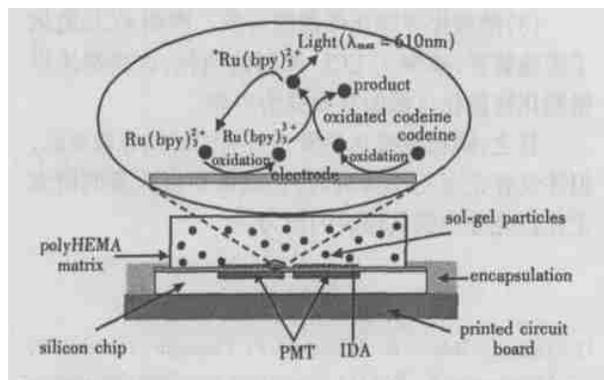
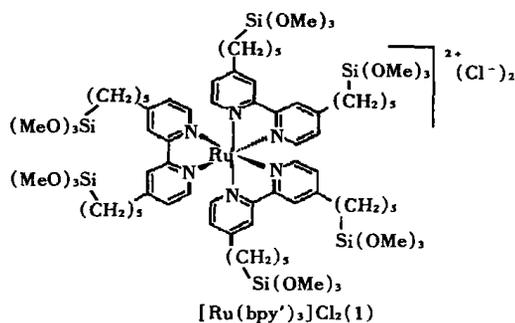


图 4 ECL 传感器示意图^[50]

Fig. 4 Schematic representation of the ECL sensor

Collinson 等人则用 sol-gel 技术包埋 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰微电极^[51~53]。他们用 TMOS 为前驱体, 在 0.1 mol L^{-1} 盐酸催化下将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 包埋

在了溶胶中, 然后将溶胶移入装有微电极 (Pt 工作电极和 Ag/AgCl 参比电极) 的硅烷化试管, 再向试管内加入 TPA 即获得固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 TPA 的微电极。他们以此微电极研究了被包埋在 sol-gel 内的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -TPA 体系和 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 体系的 ECL 性质, 发现包埋在凝胶中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -TPA 体系 ECL 强度仅为溶液中的 3%~6%, 而包埋在凝胶中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 体系的 ECL 强度为溶液中的 65%~75%。这是因为硅酸盐基质带净负电荷且本身还有大量未反应的硅烷醇, 而草酸离子也带负电, 从而与基质相互排斥不被基质吸收, 也不会与孔壁反应, 因此可以在 gel 中自由扩散; 胺类化合物能形成氢键或与硅氧烷骨架反应而降低了其活动性。此微电极 ECL 能稳定较长时间, 由于微电极体积小从而消耗的试剂少, 但反复使用其 ECL 响应仍会下降。另外, Collinson 等人^[54,55] 还用电沉积的方法将溶有 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的溶胶沉积在玻碳电极上, 从而将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在电极上, 用这种方法得到的膜的厚度可以通过改变电极电压来控制。他们还用原子力显微镜 (AFM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征方法对沉积在电极表面的膜进行了表征, 结果表明 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 确实是固定在了 sol-gel 膜中, 而不仅仅是简单的吸附在 sol-gel 膜中。



Scheme 5. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ 的结构图

Scheme 5. The structure of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

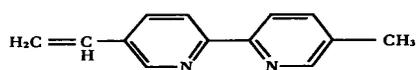
Zhao 等人曾报道了^[56,57] 利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰的聚氨基葡萄糖和 sol-gel 一起修饰 Pt 电极, 铺有双层膜的 Pt 电极在 pH 6.8 的时候对草酸的 ECL 响应大幅上升, 而三甲基胺、脯氨酸和 4-羟基脯氨酸的 ECL 响应受到抑制, 从而提高了对草酸的选择性。此电极用于检测草酸的检测限为 0.03 mmol L^{-1} , 线性范围从 0.1 到 10 mmol L^{-1} 。Sykora 等人^[58] 通过溶胶-凝胶过程成功将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰的聚苯乙烯固定在 ITO 电极上, 此修饰电极在草酸存

在下产生很强的 ECL。

Lee 等人^[59]用一种新颖的方法固定了 Ru(bpy)₃²⁺。他们用 -Si(OCH₃)₃ 基团修饰吡啶环,得到如 Scheme 5 所示的化合物。以此化合物为前驱体,通过溶胶-凝胶过程成功将 Ru(bpy)₃²⁺ 连接到 sol-gel 膜的 Si-O 网络中并用以修饰 ITO 电极。用这种方式修饰的 ITO 电极对 TPA 的检测限达 1.0 μmol L⁻¹,线性范围为 0.001 到 1.0 mmol L⁻¹,其稳定性好,室温下存储六个月其 ECL 强度仅下降 10%,连续工作 8 小时其 ECL 强度也只下降 10%,而且不会溶于有机溶剂,能方便的和 HPLC 等分离方法联用。研究结果表明该方法将是未来制作固相 ECL 传感器最有潜力的方法之一。

2.5 其他固定方法

Egashira 等人^[60]用碳糊电极固定了钌发光试剂,为钌化合物的固相电致化学发光开辟了一条新的路径。他们用石墨粉、2% (w/w) bis(2,2'-bipyridine)-(4,4'-dinonadecyl-2,2'-bipyridine) ruthenium (II)、矿物油和溶剂混和。在完全混和后将溶剂蒸发掉,得到的糊状物填充于玻璃试管内制成碳糊电极。此电极作为光纤 ECL 传感器的组成部分被用来测定草酸离子。由于钌配合物上的烷基长链提供的疏水环境,此 ECL 传感器的选择性得到了很大的提高。但是此传感器在仅仅连续运行 10 分钟后,其 ECL 响应即开始衰退,这可能是由于配合物的分解。因此在再次使用前,必须先将试管内的电极材料移走后重新填充新的电极材料。



Scheme 6. v-bpy 的结构图

Scheme 6. The Structure of v-bpy

Abruna 等人^[61]还报道了基于 tris(4-vinyl-4-methyl-2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) (Ru(v-bpy)₃²⁺) 发光聚合物的 ECL。聚合物通过电引发乙腈溶液中的 Ru(v-bpy)₃²⁺ 的发生聚合后附着在 Pt 电极表面,当施加一介于 +1.5 V 到 -1.5 V (vs SCE) 之间的频率为 0.5 Hz 的电压即可观察到 ECL。Murray 等人^[62]则电聚合 Ru(v-bpy)₃²⁺ 于 Pt-IDA 电极上。Elliott 等人^[63]电聚合吡啶环上有酯基取代的 Ru(bpy)₃²⁺ 于 ITO 电极和 Au 电极上。但这一方法在分析中的应用仍然受到限制,因为 Ru(bpy)₃²⁺ 的 ECL 强度会随着聚合物膜的分解而逐

渐下降,其 ECL 仅能维持 20 分钟。Forster 等人^[64]直接用金属聚合物 [Ru(bpy)₂PVP₁₀]²⁺ 修饰玻碳电极。修饰电极上的聚阳离子膜对质子化的胺类有静电排斥作用,能防止胺类物质的干扰,所以对草酸离子有很好的选择性。他们同时测定电流和光信号,对草酸的检测限达 0.2 μmol L⁻¹,线性范围有四个数量级。但由于聚阳离子膜会光解,从而影响了修饰电极的长期稳定性,该方法在分析中的应用仍然受到限制。

3 结论与展望

目前固相 ECL 已经取得了一些进展,但修饰电极的使用寿命普遍较短,相对溶液状态下的 ECL 其灵敏度仍偏低。因此,固相 ECL 将来的发展方向将是围绕以下几个方面:

(1) 由于 Langmuir-Blodgett 膜、自组装膜和 Nafion 膜本身难以克服的缺点,未来固相 ECL 的研究将主要集中在利用 sol-gel 方法或 sol-gel 与其它固定化方法结合对钌试剂进行固定,以提高固相 ECL 的灵敏度和修饰电极的寿命。

(2) 新型高效 Ru(bpy)₃²⁺ 衍生物的开发。由于 Ru(bpy)₃²⁺ 可电化学再生,可以对其进行修饰以获得具有特殊功能的衍生物。例如可以合成对某些分子具有分子识别能力的 Ru(bpy)₃²⁺ 衍生物,以实现某些分子的选择性测定,从而提高修饰电极的选择性。另外也可以用一些可聚合的基团修饰 Ru(bpy)₃²⁺ 分子中的吡啶环以获得可聚合的 Ru(bpy)₃²⁺ 衍生物,从而提高修饰电极的寿命。

(3) 微型化智能化仪器的开发。固相 ECL 简化了实验装置,减少了 ECL 试剂的消耗,这些都使得微型化智能化仪器的开发成为可能。

总之,固相电致化学发光目前的研究非常活跃,但还没有完全发挥其潜力,仍然需要做大量的研究工作以充分发掘其固有的能力。

参考文献

- [1] Juris A, Balzani B, Barigelletti F, Campagna S, Belser P, Vonzelewsky A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* 1988, 84: 85
- [2] Wallace W L, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence. 35. Temperature-dependence of the ECL efficiency of Ru(bpy)₃²⁺ in acetonitrile and evidence for very high excited-state yields from electron-transfer reactions. *J. Phys. Chem.* 1979, 83: 1350 ~

- 1357
- [3] Blodgett K B, Langmuir I. Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties. *Phys. Rev.*, 1937, 51: 964 ~ 982
- [4] Kuhn H, Mobius A. Systems of Monomolecular Layers-Assembling and Physico-Chemical Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1971, 10: 620 ~ 637
- [5] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997, 68
- [6] 杨得全, 范垂祯. LB膜及其在气体传感器中的应用(一). *真空与低温*, 1997, 3(2): 93 ~ 99
- [7] Zhang X, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence emission from an organized (L-B) monolayer of a Ru(bpy)₃²⁺-based surfactant on semiconductor and metal-electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 5566 ~ 5569
- [8] Miller C J, McCord P, Bard A J. Study of langmuir monolayers of ruthenium complexes and their aggregation by electrogenerated chemiluminescence. *Langmuir*, 1991, 7: 2781 ~ 2787
- [9] Sawaguchi T, Ishio A, Matsue T, et al. Electrogenerated chemiluminescence from Ru(bpy)₂(ndbpy) LB monolayer and its application to oxalate sensor. *Denki Kagaku*, 1989, 57: 1209 ~ 1210
- [10] Sagiv J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 92 ~ 98
- [11] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular self-assembly and nanochemistry - A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*, 1991, 254: 1312 ~ 1319
- [12] 任怨. 膜受体与传感器. 北京: 科学出版社, 1996, 66
- [13] Obeng Y S, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence. 53. Electrochemistry and emission from absorbed monolayers of a tris (bipyridyl) Ruthenium (II)-based surfactant on gold and tin oxide electrodes. *Langmuir*, 1991, 7: 195 ~ 201
- [14] Sato Y, Uosaki K. Electrochemical and electrogenerated chemiluminescence properties of tris (2,2'-bipyridine) Ruthenium (II)-tridecanethiol derivative on ITO and gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 384: 57 ~ 66
- [15] Dennany L, Forster R J, Rusling J F. Simultaneous direct electrochemiluminescence and catalytic voltammetry detection of DNA in ultrathin films. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 5213 ~ 5218
- [16] Wang H Y, Xu G B, Dong S J. Electrochemistry and electrochemiluminescence of stable tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) monolayer assembled on benzene sulfonic acid modified glassy carbon electrode. *Talanta*, 2001, 55: 61 ~ 67
- [17] Bi L H, Wang H Y, Shen Y, Wang E K, Dong S J. Multifunctional organic-inorganic multilayer films of tris (2,2'-bipyridine) ruthenium and decatungstate. *Electrochem. Comm.*, 2003, 5: 913 ~ 918
- [18] Guo Z H, Shen Y, Wang M K, Zhao F, Dong S J. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of SiO₂ nanoparticles/tris (2,2'-bipyridyl) ruthenium (II) multilayer films on indium tin oxide electrodes. *Anal. Chem.*, 2004, 76: 184 ~ 191
- [19] 董绍俊, 车广礼, 谢远武. 化学修饰电极. 北京: 科学出版社, 1995, 310
- [20] Oyama N, Anson F C. Catalysis of electrode processes by multiply-charged metal-complexes electrostatically bound to poly-electrolyte coatings on graphite-electrodes, and the use of polymer-coated rotating-disk electrodes in diagnosing kinetic and conduction mechanisms. *Anal. Chem.*, 1980, 52: 1192 ~ 1198
- [21] Rubinstein I, Bard A J. Polymer-films on electrodes. 4. Nafion-coated electrodes and electrogenerated chemiluminescence of surface-attached Ru (bpy)₃²⁺. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 6641 ~ 6642
- [22] Rubinstein I, Rishpon J, Gottesfeld S. An AC-impedance study of electrochemical processes at nafion-coated electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 729 ~ 734
- [23] Wang J, Golden T. Permselectivity and ion-exchange properties of Eastman-AQ polymers on glassy-carbon electrodes. *Anal. Chem.*, 1989, 61: 1397 ~ 1400
- [24] Lu Z L, Dong S J. Researches on chemically modified electrodes: Part XXIV. Preparation and characterization of nafion polymer film modified electrodes containing Fe (II)-phen complex. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 233: 19 ~ 27
- [25] Wang J, Lu Z. Ion-exchange voltammetry at poly (ester-sulfonic acid) film coated electrodes for trace analysis. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 266: 287 ~ 296
- [26] 孙勤枢, 刘柏峰, 董绍俊. 离子交换型聚合物 AQ 薄膜修饰电极及其溶出行为. *分析化学*, 1992, 20: 123 ~ 127
- [27] 董绍俊, 田敏, 刘柏峰. 二茂铁-AQ 修饰碳纤维微葡萄糖传感器的研究. *分析化学*, 1993, 21: 255 ~ 258
- [28] Vining W J, Meyer T J. A chemically modified electrode for the catalytic oxidation of chloride to chlorine. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 195: 183 ~ 187
- [29] Vining W J, Meyer T J. Redox properties of the water oxidation catalyst (bpy)₂(H₂O)RuORu(H₂O)(bpy)₂⁴⁺ in thin polymeric films-electrocatalytic oxidation of Cl⁻ to Cl². *Inorg. Chem.*, 1986, 25: 2023 ~ 2033
- [30] Szentirmay M N, Martin C R. Ion-exchange selectivity of nafion films on electrode surfaces. *Anal. Chem.*, 1984, 56: 1898 ~ 1902
- [31] Rubinstein I, Bard A J. Polymer-films on electrodes. 4. Nafion-coated electrodes and electrogenerated chemiluminescence of surface-attached Ru (bpy)₃²⁺. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 6641 ~ 6642
- [32] Rubinstein I, Bard A J. Polymer-films on electrodes. 5. Electrochemistry and chemiluminescence at Nafion-coated electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5007 ~ 5013
- [33] Downey T M, Nieman T A. Chemiluminescence detection using regenerable tris (2,2'-bipyridyl) Ruthenium (II) immobilized in nafion. *Anal. Chem.*, 1992, 64: 261 ~ 268
- [34] Martin A F, Nieman T A. Glucose quantitation using an immobilized glucose-dehydrogenase enzyme reactor and a tris (2,2'-bipyridyl) Ruthenium (II) chemiluminescence sensor. *Anal. Chimica. Acta*, 1993, 281: 475 ~ 481

- [35] Blanchard R M, Martin A F, Nieman T A, Guerrero D J, Ferraris J P. Electrogenerated chemiluminescence using solution phase and immobilized tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)disulfonic acid ruthenium(II). *Microchimica Acta*, 1998, 130: 55 ~ 62
- [36] Egashira N, Kumasako H, Uda T, Ohga K. Fabrication of a trimethylamine gas sensor based on electrochemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺/Nafion gel and its application to a freshness sensor for seafood. *Electroanalysis*. 2002, 14: 871 ~ 873
- [37] Egashira N, Kumasako H, Ohga K. Fabrication of a fiber-optic-based electrochemiluminescence sensor and its application to the determination of oxalate. *Anal. Sci.* 1990, 6: 903 ~ 904
- [38] Cui H, Zhao X Y, Lin X Q. Cathodic electrochemiluminescence of Ru(bpy)₃²⁺/Nafion coated on graphite oxide electrode in purely aqueous solution. *Luminescence*. 2003, 18: 199 ~ 202
- [39] Tudos A J, Ozinga J J, Poppe H, Kok W Th. Transport of catechols through perfluorinated cation-exchange films on electrodes. *Anal. Chem.* 1990, 62: 367 ~ 374
- [40] Ebelmen M. Synthesis of hydrous silica from silicon ester. *C. R. Acad. Sc*, 1845, 21: 502 ~ 508
- [41] Sherwood T K. The Drying of Solids-III Mechanism of the Drying of Pulp and Paper. *Ind. Eng. Chem*, 1930, 22: 132 ~ 136
- [42] Dvorak O, DeArmond M K. Electrode modification by the sol-gel method. *J. Phys. Chem*, 1993, 97: 2646 ~ 2648
- [43] Armelao L, Bertoncello R, Gross S, Badocco D, Pastore P. Construction and characterization of Ru(II) tris(bipyridine)-based silica thin film electrochemiluminescent sensors. *Electroanalysis*, 2003, 15: 803 ~ 811
- [44] Khranov A N, Collinson M M. Electrogenerated chemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) ion-exchanged in nafion-silica composite films. *Anal. Chem.* 2000, 72: 2943 ~ 2948
- [45] Choi H N, Cho S H, Lee W Y. Electrogenerated chemiluminescence from tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) immobilized in titanate-perfluorosulfonated ionomer composite films. *Anal. Chem.* 2003, 75: 4250 ~ 4256
- [46] Wang H Y, Xu G B, Dong S J. Electrochemiluminescence sensor using tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) immobilized in Eastmarr AQ55D-silica composite thin-films. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 480: 285 ~ 290
- [47] Wang H Y, Xu G B, Dong S J. Electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II) immobilized in poly(p-styrene-sulfonate)-silica-Triton X-100 composite thin-films. *Analyst*, 2001, 126: 1095 ~ 1099
- [48] Wang H Y, Xu G B, Dong S J. Electrochemiluminescence of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) ion-exchanged in polyelectrolyte-silica composite thin-films. *Electroanalysis*, 2002, 14: 853 ~ 857
- [49] Cao W D, Jia J B, Yang X R, Dong S J, Wang E K. Capillary electrophoresis with solid-state electrochemiluminescence detector. *Electrophoresis*, 2002, 23: 3692 ~ 3698
- [50] Michel P E, van der Wal P D, Fiaccabrin G C, de Rooij N F, Koudelka Hep M. Reagentless sensor integrating electrodes, photodetector, and immobilized co-substrate for electrochemiluminescence-based assays. *Electroanalysis*, 1999, 11: 1361 ~ 1367
- [51] Collinson M M, Novak B, Martin S A, Taussig J S. Electrochemiluminescence of ruthenium(II) tris(bipyridine) encapsulated in sol-gel classes. *Anal. Chem.* 2000, 72: 2914 ~ 2918
- [52] Collinson M M, Taussig J S, Martin S A. Solid-state electrogenerated chemiluminescence from gel-entrapped ruthenium(II) tris(bipyridine) and tripropylamine, *Chemistry of Materials*. 1999, 11: 2594 ~ 2599
- [53] Collinson M M, Martin S A. Solid-state electrogenerated chemiluminescence in sol-gel derived monoliths. *Chem. Comm*, 1999, 10: 899 ~ 890
- [54] Deepa P N, Kanungo M, Claycomb G, Sherwood P M A, Collinson M M. Electrochemically deposited sol-gel-derived silicate films as a viable alternative in thin-film design. *Anal. Chem.* 2003, 75: 5399 ~ 5405
- [55] Collinson M M, Moore N, Deepa P N, Kanungo M. Electrodeposition of porous silicate films from ludox colloidal silica. *Langmuir*, 2003, 19: 7669 ~ 7672
- [56] Zhao C Z, Egashira N, Kurauchi Y, Ohga K. Substrate selectivity of an electrochemiluminescence Pt electrode coated with a Ru(bpy)₃²⁺-modified chitosan silica gel membrane. *Anal. Sci.* 1997, 13: 333 ~ 336
- [57] Zhao C Z, Egashira N, Kurauchi Y, Ohga K. Electrochemiluminescence sensor having a Pt electrode coated with a Ru(bpy)₃²⁺-modified chitosan silica gel membrane. *Anal. Sci.* 1998, 14: 439 ~ 441
- [58] Sykora M, Meyer T J. Electrogenerated chemiluminescence in SiO₂ sol-gel polymer composites. *Chem. Mater*, 1999, 11: 1186 ~ 1189
- [59] Lee J K, Lee S H, Kim M, Kim H, Kim D H, Lee W Y. Organosilicate thin film containing Ru(bpy)₃²⁺ for an electrogenerated chemiluminescence (ECL) sensor. *Chem. Comm*, 2003, 13: 1602 ~ 1603
- [60] Egashira N, Kondoh N, Kurauchi Y, Ohga K. Selective determination of oxalate ions with a fiber-optic electrochemiluminescence sensor having a carbon paste electrode modified with bis(2,2'-bipyridine)-(4,4'-dionadecyl-2,2'-bipyridine) ruthenium(II). *Denki Kagaku*, 1992, 60: 1148 ~ 1151
- [61] Abruna H D, Bard A J. Electrogenerated chemiluminescence. 40. A chemiluminescent polymer based on the tris(4-vinyl-4'-methyl-2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) system. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104: 2641 ~ 2642
- [62] Maness K M, Terrill R H, Meyer T J, Murray R W, Wightman R M. Solid-state diode-like chemiluminescence based on serial, immobilized concentration gradients in mixed-valent poly[Ru(vbpy)₃](PF₆)₂ films. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118: 10609 ~ 10616
- [63] Elliott C M, Pichot F, Bloom C J, Rider L S. Highly efficient solid-state electrochemically generated chemiluminescence from ester-substituted trisbipyridineruthenium(II)-based polymers. *J. Am.*

Chem. Soc. 1998, 120: 6781 ~ 6784

[64] Forster R A, Hogan C F. Electrochemiluminescent metallopolymer

coatings: Combined light and current detection in flow injection

analysis. Anal. Chem. 2000, 72: 5576 ~ 5582

[65] 江龙, 胶体化学概论, 北京: 科学出版社, 2002, 171

作者简介



陈曦

陈曦(CHEN Xi), 博士, 厦门大学化学系教授, 博士生导师, 现代分析科学教育部重点实验室副主任。1996年于日本国立 Kyoto Institute of Technology 获博士学位。研究领域: 化学发光、电致化学发光、分离分析和生物与化学传感器。



易长青

易长青(YI Changqing), 硕士研究生。研究领域: 电致化学发光。

(责任编辑: 高利丹)

国外新闻

万维网发明者谈未来网络

万维网发明者、英国科学家蒂姆·伯纳斯·李教授前些日指出, 在不久的将来, 下一代万维网——语义网将使网上的信息搜寻和处理变得更加方便。

伯纳斯·李于1989年开发出万维网, 方便用户在互联网上搜索和浏览多媒体信息。目前, 他在美国麻省理工学院致力于下一代万维网即语义网的研发工作。

伯纳斯·李在赫尔辛基举行的一次研讨会上向与会者和听众讲述了他对语义网的展望。众所周知, 今天网上的内容和信息都是设计给人阅读的, 而不是让计算机“阅读”的。语义网将是一个能够理解人类语言的智能网络, 可识别信息的意义, 并对信息自动进行解释、交换和处理。一台同语义网连接的电脑可筛选出其使用者所需要的信息, 并自动将这些信息传送到不同的装置和设备中去。例如, 电脑使用者想报名参加一个研讨会, 电脑就可自动地将联系方式和研讨会日

程安排传送到主人的电子日历软件和手机上。

据了解, 语义网将从根本上改变万维网的性质。通过语义网, 人与电脑之间的交流将变得像人与人之间的交流一样轻松。它就像一个巨型大脑, 每一部与之相连的电脑都能分享人类历史上所有科学、商业和艺术等领域的知识。电脑可以通过“智能代理”浏览成千上万个网址并从中过滤出有用的信息。语义网还将为发明创造提供无尽的资源, 因为大部分发明和科技突破都是对已知知识重新组合的结果, 而语义网在一夜之间做出的组合可以比一个人一辈子绞尽脑汁所想到的还要多。

6月15日, 在芬兰首都赫尔辛基举行的首届“千年技术奖”颁奖仪式上, 伯纳斯·李因发明万维网而获得了100万欧元的奖金, 成为获此殊荣的第一位科学家。(新华社供本刊稿)。