

目 录

学校编码: 10384

分类号_____ 密级_____

学号: 200125062

UDC _____

学 位 论 文

一些含氮化合物及生物碱
的电致化学发光研究

易长青

指导教师: 王小如 教授 (厦门大学化学化工学院)

陈 曦 教授 (厦门大学化学化工学院)

申请学位级别 硕 士 专业名称 分 析 化 学

论文提交日期 2004.5 论文答辩日期 2004.6

学位授予单位和日期 厦门大学 2004 年 月

答辩委员会主席 _____ 教授

评阅人 _____ 教授

2004 年 5 月

**ELECTROCHEMILUMINESCENT STUDIES OF SOME
AMINE COMPOUNDS AND ALKALOIDS**

A Dissertation Presented

By

Changqing YI

Supervisors:

Professor: **Xiaoru WANG**

Professor: **Xi CHEN**

Submitted to the Graduate School of Xiamen University

for the Degree of

MASTER OF SCIENCE

June, 2004

Department of Chemistry, Xiamen University

目 录

摘要

ABSTRACT

第一章 前言	1
1.1 电致化学发光的发展概况	1
1.2 电致化学发光基本原理	2
1.2.1 有机自由基离子湮灭 ECL	3
1.2.2 利用常见化学发光体系的 ECL	4
1.2.3 氧化物修饰的阴极发光	5
1.2.4 无机化合物 ECL	6
1.2.4.1 Ru(bpy) ₃ ²⁺ ECL 产生机理	7
1.2.4.2 Ru(bpy) ₃ ²⁺ ECL 和 HPLC 联用	8
1.3 联吡啶钉固相电致化学发光	9
1.3.1 Langmuir-Blodgett 技术	10
1.3.2 自组装技术	12
1.3.3 离子交换聚合物膜	14
1.3.4 溶胶-凝胶固定法	17
1.3.4.1 溶胶-凝胶技术的基本原理	17
1.3.4.2 溶剂-凝胶基质的特点和制备影响因素	19
1.3.4.3 溶胶-凝胶技术在固相电致化学发光中的应用	22
1.3.5 其他固定方法	25
1.4 本工作设想	27
参考文献	28
第二章 由联吡啶钉-草酸体系电致化学发光的猝灭检测苯胺和联苯胺	35
2.1 引言	35
2.2 实验部分	36
2.2.1 试剂	36
2.2.2 仪器	36
2.2.3 实验步骤	37
2.3 结果与讨论	38
2.3.1 ECL 猝灭	38
2.3.2 条件优化	39
2.3.3 工作曲线和检测限	42
2.3.4 反应机理	42
2.4 结论	46
参考文献	46

目 录

第三章 苦参类生物碱的分离和电致化学发光研究.....	48
3.1 引言.....	48
3.2 实验部分.....	51
3.2.1 试剂.....	51
3.2.2 仪器.....	52
3.2.3 实验步骤.....	53
3.3 结果与讨论.....	54
3.3.1 电化学实验.....	54
3.3.2 ECL 实验条件优化.....	56
3.3.3 发光光谱和生物碱的发光强度比较.....	61
3.3.4 HPLC 实验条件优化.....	65
3.4 结论.....	67
参考文献.....	68
第四章 联吡啶钉固相电致化学发光检测兴奋剂类生物碱.....	70
4.1 引言.....	70
4.2 实验部分.....	72
4.2.1 试剂.....	72
4.2.2 修饰电极的制备.....	73
4.2.3 仪器和实验步骤.....	73
4.3 结果与讨论.....	74
4.3.1 溶胶-凝胶包埋过程的优化.....	74
4.3.2 固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 玻碳电极的电化学行为和 ECL.....	75
4.3.3 固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ormosils 膜的光化学行为.....	78
4.3.4 固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ormosils 膜的性能表征.....	80
4.3.5 METH 的测定.....	86
4.4 修饰电极的稳定性.....	88
4.5 结论.....	89
参考文献.....	90

在学期间发表论文

致谢

摘 要

电致化学发光 (ECL) 是近二十年发展起来的一种新型检测方法, 可方便的用作液相色谱和毛细管电泳检测器。由于它的连续可测性、高灵敏度、稳定、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。本论文工作以 ECL 为研究目标, 通过 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 的猝灭检测了苯胺和联苯胺; 与 HPLC 联用成功分离检测了四种苦参类生物碱并讨论了生物碱和胺类化合物结构对其 ECL 强度的影响; 同时还尝试了用溶胶-凝胶方法将 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在了玻碳电极表面制备修饰电极以测定兴奋剂类生物碱, 显示了 ECL 作为新型检测器的巨大生命力。

本论文共四章。

第一章, 文献综述, 主要介绍 ECL 的发展概况、基本原理及联吡啶钌固相电致化学发光的研究进展。

第二章, 利用苯胺和联苯胺对联吡啶钌-草酸体系 ECL 的强猝灭作用, 建立了基于 ECL 猝灭的流动注射检测苯胺和联苯胺的方法。该方法具有良好的重现性和稳定性。在最佳实验条件下, 苯胺的检测限为 $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, 联苯胺的检测限为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 。对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 的苯胺和联苯胺, 测定的标准偏差分别为 3% 和 2.5% ($n = 6$)。本章还对苯胺和联苯胺对联吡啶钌-草酸体系 ECL 的猝灭机理进行了初步的探讨。

第三章, 研究了苦豆子中主要生物碱槐定碱、苦参碱, 以及神经兴奋药物甲基安非他命、安非他命等化合物, 在碱性联吡啶钌 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 水溶液 (pH 9.0) 中的 ECL 行为。在玻碳电极上, 生物碱中的氨基氮于 +1.00 V (vs. Ag/AgCl) 左右被氧化为氮正自由基离子, 该自由基离子与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 反应生成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而发光。研究比较了取代基性质、氨基氮周围的三维空间结构对各生物碱 ECL 的影响, 并结合生物碱氨基氮的电离势和键

角的计算，对这些影响进行了解释。同时建立了 HPLC-Ru(bpy)₃²⁺ ECL 检测槐定碱、苦参碱等生物碱的方法，并考察了检测和 HPLC 分离四种生物碱的各种影响因素。

第四章，采用有机改性溶胶-凝胶 (ormosils) 制备技术，以四甲氧基硅烷 (TMOS) 和二甲基二甲氧基硅烷 (DiMe-DiMOS) 为共前驱体包埋聚苯乙烯磺酸钠 (PSS)，通过离子交换成功地将联吡啶钌固定在玻碳电极表面。被固定的联吡啶钌保持了良好的电化学活性和光化学活性。同时该方法制备的修饰电极对甲基安非他明有灵敏的响应，在最佳实验条件下，检测限达 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ，测定的标准偏差为 1.1% (n=6)。实验还运用原子力显微镜 (AFM)，透射电镜 (TEM)，X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征手段对包埋有 Ru(bpy)₃²⁺ 的 ormosils 膜进行了表征，结果证实了 Ru(bpy)₃²⁺ 固定在 ormosils 膜中，而不是简单的吸附在 ormosils 膜上。

关键词：电致化学发光，Ru(bpy)₃²⁺，苯胺，联苯胺，苦参类生物碱，HPLC，兴奋剂类生物碱，固相电致化学发光

Abstract

Electrogenerated chemiluminescence (ECL) is a new kind of detection method, which is developed quickly in the recent twenty years. It was widely used in biological, pharomic, chemical and environmental applications due to its continuance, sensitivity, reproducibility and relative easiness to be automatically controlled. In this dissertation, the study was focused on the ECL detection of aniline and benzidine, some alkaloids and solid-state ECL detection of cordial alkaloids, which shows mighty vitality of ECL as a new fashioned detector.

This dissertation includes four chapters:

In chapter I, the developments, mechanics and the research progress of solid-state ECL have been introduced.

In chapter II, the phenomena which aniline and benzidine strongly inhibit the ECL of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$ system were found, when a potential of 1.50V(vs Ag/AgCl) was applied at a working glass carbon electrode in pH 6.2 phosphate buffer. Based on these phenomena, a flow injection procedure with inhibited ECL detection has been developed for determination of aniline and benzidine. The methods exhibited good reproducibilities and stabilities with detection limits of $5.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for aniline and $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ for benzidine, The relative standard deviations ($n=6$) were 3% and 2.5% for determination of $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ aniline and benzidine, respectively. The ECL reaction mechanism of the inhibition effects was proposed.

In chapter III, ECL based on the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and some alkaloids or amines, for instance, sophoridine, matrine, methamphetamine and amphetamine in phosphate buffer solution (pH 9.0) were studied. The light emission is mainly

caused by the eletro-oxidation reaction between amino group on the alkaloid compounds and $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in a thin layer flow cell equipped with a glassy carbon disc electrode (22.1 mm^2) about the potential of $+1.00 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). The luminescence wavelength of 610 nm confirmed that ECL is caused by $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ to its ground state. The substituent character, three-dimensional conformation, affects ECL intensities of these alkaloids. Ionization potentials and angel of C-N-C bond taken from calculation data further confirm the experimental results. In this chapter, we describe a new method for HPLC-ECL determination of MT, SC, SRI, SR, and the factors influencing the ECL intensity and HPLC separation of these alkaloids are discussed.

In chapter IV, TMOS and DiMe-DiMOS were used as co-precursor to immobilize poly(p-styrenesulfonate) (PSS), then $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ was successfully immobilized on glass carbon electrode via ion-exchange. The immobilized $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ shows good electrochemistry and photochemistry activities. Electrochemical and ECL characterization of the thin film electrodes were determined by means of cyclic voltammetry (CV) and chronocoulometry(CC). The characters of organic-modified sol-gel films were investigated by atomic force microscopy (AFM), scanning electrochemical microscope (SEM), tunnelling electrochemical microscope (TEM), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis spectroscopy and fluorecence spectroscopy. XPS in-depth profiles revealed a homogeneous distribution of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ inside the silica thin layers. The modified electrode was used for the ECL determination of methamphetamine (METH) and showed suitable sensitivity. Detection limit was $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for METH (S/N=3) with a linear range from $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ to $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (R=0.986). Furthermore, the modified electrode shows

long-term stability.

Keywords: ECL, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, aniline, benzidine, alkaloids, HPLC, cordial alkaloids, solid-state electrochemiluminescence

第一章 前言

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。利用这种电化学反应产生的光辐射强度可以进行物质含量的分析。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, 已引起了人们极大的兴趣和广泛的关注。随着 ECL 反应机理研究的日趋成熟, ECL 已广泛应用于分析化学的各领域。

1.1 电致化学发光的发展概况

早在 1914 年 Bancroft[1]在用汞和其它电极电解卤化物时就观察到了电极附近的发光现象。1927 年, Dufford 等人[2]在施加 500 到 1500 V 电压电解溶于无水乙醚中的 Grignard 试剂时观察到了电极附近的发光现象。随后, Harvey[3]在电极上施加 2.8V 电压电解碱性鲁米诺溶液时在阴、阳电极上也观察到了发光现象。但直到二十世纪六十年代中期, 随着电子技术的迅速发展, 高灵敏度的光电检测器的诞生, ECL 才引起了众多研究者的重视。1963 年 Kuwanan 等人[4]首次报道了利用脉冲电压研究铂电极上鲁米诺的电化学发光动力过程和发光机制。在随后的二十多年中, 众多研究者利用分光方法和电子自旋共振方法以及通过观察磁场对 ECL 的影响, 研究了 ECL 反应的机理, 确定了 ECL 反应的激发态, ECL 反应的速率常数和量子效率以及温度、各种溶剂和电解质对 ECL 的影响, 同时还有大量的研究工作集中在利用 ECL 对具有特殊光化学和电化学性质的新化合物、配合物

和团簇，尤其是稠环芳烃以及它们的衍生物，钌、铱、铂、钯和其他过渡金属配合物，钼和钨团簇等物质的研究上[5]。

八十年代以来，ECL 在分析化学中得到广泛的应用，并迅速被认为是一种高选择性和高灵敏度的检测方法，ECL 开始进入实际应用阶段。由于它的连续可测性，可方便地用作液相色谱仪的检测器[6,7]。这时期的工作主要是对七十年代工作的发展和深化，如开展了膜修饰电极[8,9]，表面活性剂对 ECL 的影响[10,11]等研究。日本的佐藤等人[12]用鲁米诺重氮盐测定了 2-苯丙氨酸。美国 Ege[13]在对联吡啶的 ECL 进行研究后，于 1984 年提出用电生联吡啶钌的方法作为免疫分析中标记物的可能性。尤其值得一提的是印度的 Ismail 等人[14-16]开辟了 ECL 的新领域—电生物发光 (Electro-bioluminescence)。近年来，有人提出了应用电化学发光图象 (ECL Imaging) 研究非均相电极表面的电化学活性物质的分布情况[17-19]，还有人应用该方法研究了圆盘电极上非均相电流密度的分布特性[20]。

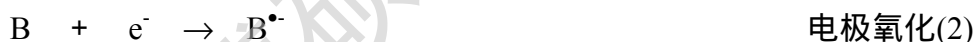
进入九十年代，ECL 的研究更趋活跃。研究主要集中在以联吡啶钌及其衍生物为代表的无机化合物的 ECL 机理及其实际应用。在此期间，TPrA 作为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 的共反应物被发现，由于 TPrA 既能在水介质中也能在生理介质 (pH ~7.4) 中与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 反应产生 ECL，这一发现对于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 的实际应用产生了深远的影响[21-22]。研究工作者还成功地建立了微电极和超微电极的 ECL[23-25]，并利用微电极上的 ECL 与扫描探针技术如扫描电化学显微镜 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 联用以对表面成像[26,27]。最近，超微电极上的 ECL 还被用作近场扫描光纤显微镜 (near-field scanning optical microscopy, NSOM) 的光源[28]。固相电致化学发光的研究也开始兴起[29,30]。同时，ECL 已被广泛应用于免疫分析、DNA 分析、核酸杂交分析和其他生化物质的测定[31-33]，大大推动了生物化学和分子生物学的研究。

1.2 电致化学发光的基本原理

文献上报道了许多物质的 ECL，其反应机理主要有四种类型，即有机自由基离子湮灭 ECL，常见化学发光体系的 ECL，氧化物修饰的阴极发光和无机化合物 ECL。以下简要说明各类的反应机理。

1.2.1 有机自由基离子湮灭 ECL

多环芳烃类化合物的 ECL 机理主要就是有机自由基离子湮灭，最早报道于 60 年代中期[34,35]，70 年代对这方面有许多的报道[36-38]。研究利用相距很近的两个电极，通过阳极氧化和阴极还原或者在单电极上施加正负双阶跃脉冲，电极附近产生正负自由基离子，并发生自由基湮灭反应，其机理可以表述如下[39]：



在通过电极反应得到正负自由基离子后，有两种可能的化学发光反应路径：如果能够获得足够的能量，则通过电子转移反应生成 A 的单线态激发态(3)，这又被称为 S-路径；如果能量不足以发生电子转移反应，则先生成两个三线态激发态，然后两个三线态激发态“合并”以提供足够的能量生成 A 的单线态激发态(4)和(5)，这又被称为 T-路径。



或



光发射



不管是在 S-路径还是 T-路径，激发态的类型 $^1A^*$ 或 $^1B^*$ 是由它们的相对能量决定的。在能量足够体系中自由基通过两种路径湮灭，但 S-路径占主导地位。在这类反应中，A 和 B 都可以是被分析物，而且被分析物和化学发光试剂都可以无损再生。

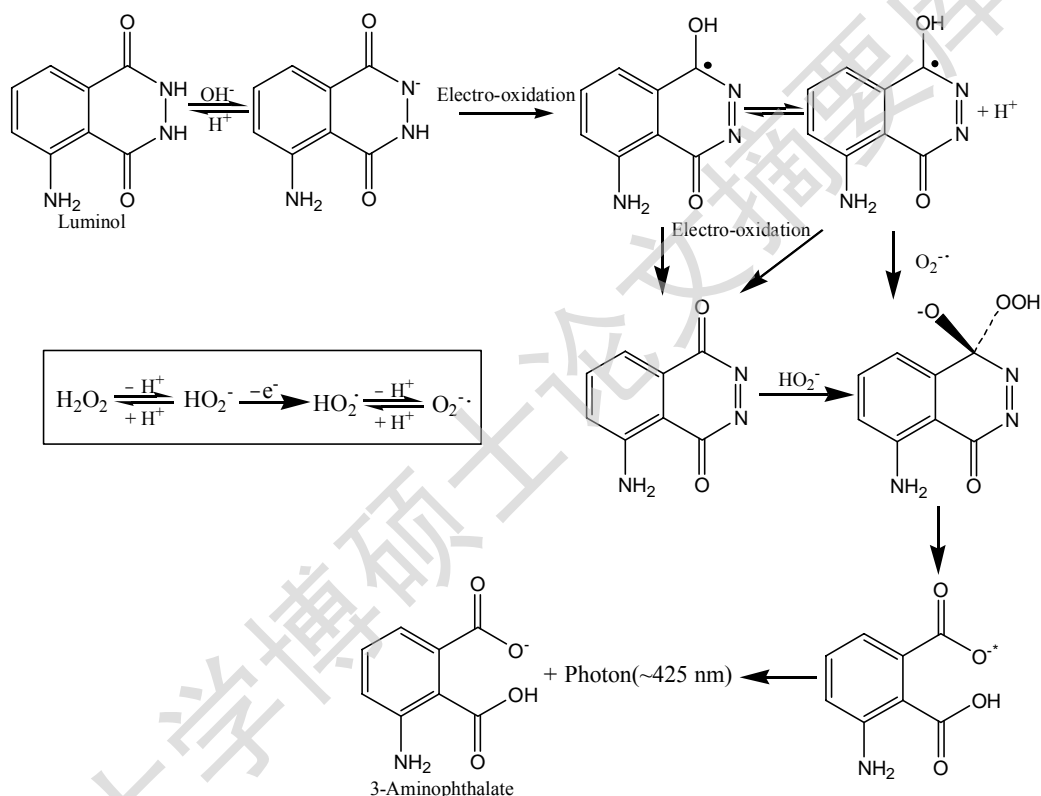
这类型的 ECL 代表物质为 9, 10-二苯基蒽 (DPA) [40]。多环芳烃的 ECL 反应多要求非水介质如乙腈、二甲酰胺、苯基氰、四氢呋喃、1,2-二甲基乙氧基烷等并以季铵盐为电解质，要求体系除氧和除杂质，所以该类型的反应在分析测定上的应用受到限制。

1.2.2 常见化学发光体系的 ECL

有许多常见的化学发光 (CL) 反应可以通过电化学引发，其中的代表化合物为鲁米诺。由于这类化合物具有发光效率高，试剂稳定，反应在水相中进行以及在分析测定中的有许多成功的应用，近年来其 ECL 反应机理及应用研究都有一些报道[41-43]。鲁米诺 ECL 的机理类似其化学发光的机理[41]，Haapakka 和 Kankare [42]对此进行了详细的研究。Sakura[44]比较系统地对鲁米诺在不同介质浓度与 pH 时的 ECL 反应机理进行了研究。在碱性水溶液中，鲁米诺一般经历解离和生成自由基离子等过程生成激发态离子，其 ECL 机理如 Scheme 1.1 所示。

鲁米诺 ECL 反应已经被用来检测鲁米诺、标记有鲁米诺衍生物的化合物、过氧化氢及其它过氧化物、能催化鲁米诺 ECL 反应的物质 (主要是过渡金属离子，如 Co^{2+} [45,46]、 Cu^{2+} [47]、 Ni^{+} [48]、 Y^{3+} [49]和 Ag^{+} [50]) 能抑制鲁米诺 ECL 反应的物质 (如亚硫酸盐) 以及测定一些酶反应产生的过氧化氢间接检测生物物质。此外，其它的常见 CL 反应的 ECL 应用还包括：光泽精 ECL 检测痕量金属离子、TCPO 的 ECL 检测痕量的 O_2 等[39]。近年来，基于常见化学发光体系 ECL 的分析方法已经很少使用，因为在 CL

方法可以使用时,提供 ECL 系统所需要的在仪器和方法上增加的难度超过了使用该方法所能带来的便利。另外,在大多数情况下常见 CL 反应的 CL 试剂都不能电化学再生,这些都限制了这类反应的应用。



Scheme 1.1. 鲁米诺的 ECL 反应

Scheme 1.1. The reaction mechanism of luminol ECL

1.2.3 氧化物修饰的阴极发光

水溶液中的阴极发光现象最早报道于 1898 年[51],当时 Braun 发现电解水溶液中,在氧化物涂抹的单向导电金属电极上施加一定电压(30V)时,可观察到发光现象。阴极发光反应的机理有过一些报道和综述[52,53]。氧化物涂抹的单向导电金属(如铝、钽、镁、镓、铟等)电极,在阴极极化时向水溶液中注入热电子,产生强氧化性的自由基离子。当溶液含有焦

硫酸盐、氧或过氧化氢时，施加较低的电压（10V）就能观察到发光现象[54,55]。

在氧化物修饰的阴极发光反应中，如果自由基配对的标准还原电位接近于价键能带，则它有可能从价键能带中获取一个电子，相应的等同于向该价键注入一个空穴。因此从导电区向该价键空穴转移电子过程中，有对应于这种半导体键穴能量波长的光辐射产生。在不少的情况下，某些无机离子和有机化合物会与氧化铝表面的羟基形成稳定的螯合物，从而改变了电极的表面状态。这时它们的发光所需能量较键穴转移能量为低，故称之为“阴极次键穴电致化学发光”。这方面 Haapakka 和 Kankare 的工作最为突出。他们观察到在酒石酸 Cu(II)溶液中，能得到铝电极的发光[56]，Cu(II)的检测下限达到 $1.0 \times 10^{-8} \text{ g mL}^{-1}$ 。进一步研究表明，除 Cu(II)离子外，Hg(I)、Hg(II)、Tl(I)和 Ag(I)的存在都能得到发光信号，Cu(II)和 Tl(I)的检测下限达 5×10^{-9} 和 $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ [57]，利用氧化物涂抹铝电极可以测定 Dy(III)、Te(III)、Sm(III)和 La(III)，检测限为 $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ [58]，他们还测定了水杨酸[59]和一些多环芳烃类化合物[60]。近年来，利用铟锡氧化物（ITO）电极的阴极化学发光也受到人们的重视。利用锡氧化膜涂抹硅电极在阴极脉冲极化时测定一些过渡金属的螯合物，检测限可达 $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ，线性范围为 6 个数量级[61]。

这些能发生阴极发光的氧化物电极必须是具有较高氢过电位的金属，这限制了此类反应在分析化学中的应用。

1.2.4 无机化合物的 ECL

这类化合物主要是联吡啶类 $[\text{M}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 化合物如 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{bpy})_3^{2+}$ 等。其代表性化合物是 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ，结构如图 1.1，它具有水溶性好，试剂稳定，氧化还原可逆，发光效率高，可电化学再生

及激发态寿命长等优点 [62]。
 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 反应在分析化学中已经得到广泛的应用，在测定氨基酸[63,64]、肽[65]、醇类[66]等含氮、含羟基化合物中有不少的研究报道。

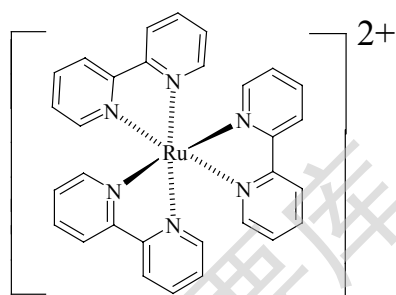


图 1.1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的结构图

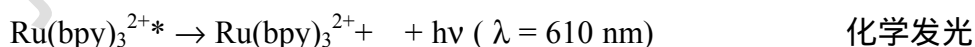
Fig 1.1 The Structure of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

1.2.4.1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -ECL 产生机理

1966 年 Lytle 等人[67]发现在强酸强碱的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液中加入芳香胺，观测到桔红色的发光。Bard 在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 反应机理方面做了大量工作[68-71]。一般认为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL 是由于激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 产生所致，其发光波长为 610 nm[68]。在溶液中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 是稳定的形态，能通过电化学反应产生其氧化和还原形态：在约 +1.1 V (vs Ag/AgCl) 处被氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ；在约 -1.1 V (vs Ag/AgCl) 处被还原成 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 。即：



$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 反应形成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ，



一般认为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 可以通过氧化-还原方式产生：当体系中含有还原性物质，只要施加单向正或负电压就可得到 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL。
 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 首先在电极上被氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 被自由基离子还原成激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而产生 610 nm 的光辐射。氢氧离子[72]、肼[73]、 N_2H_4 [73]、 NaBH_4 [73]、草酸[74]、脂肪胺[75]、脂环胺[76]、氨基酸[77]、 NADH [78] 均能还原 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 产生 CL。其 ECL 反应机理为：

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库