

鲁米诺电致化学发光机理的研究*

傅志东 林仲华 黄少华 刘敏

(厦门大学化学系、固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词: 电致化学发光, 鲁米诺

电致化学发光(简称电致发光)是某些化学物质电解过程伴随光产生的现象. 鲁米诺(Luminol, 3-氨基苯二甲酰肼)在碱性水溶液是一种典型的电致发光材料. Havey, Kuwana 和 Haapakka 等人^[1-3]分别在二十、六十和八十年代对其发光进行过研究. 他们都采用共存于一室的电极体系同时实现阳、阴极电解得到电致发光. Haapakka 等采用旋转环盘电极研究其发光机理. 他们在盘电极上维持一定的负电位, 在环电极上施加对称双阶跃电位. 因此, 他们认为发光过程是盘电极首先将分子氧还原成过氧化氢, 通过电极的旋转, 盘上产物被输送到环电极附近, 在环上过氧化氢和鲁米诺两者的氧化产物在溶液中反应而发光.

近年来, 人们发现鲁米诺电致发光在痕量无机离子的分析, 在生物抗原、抗体和酶的分析等方面具有重要的应用. 因此, 弄清其发光的可能途径和机理具有较大的意义. 本文采用隔离式电解池, 将研究电极和辅助电极产物隔离开, 试图分析影响鲁米诺电致发光的各种因素, 探讨其发光的可能机理.

1 实验条件

1.1 仪器与试剂

电化学测量采用 273 型恒电位仪, 并配以 175 函数信号发生器; 光谱的测量采用 1460 型光多道分析仪 (OMA III). 以上仪器均为美国 PARC 产品.

实验所用 NaOH、H₃BO₃、NaCl、NaF 等均为分析纯试剂. 鲁米诺为德国产品, 纯度 95%. 使用前在 NaOH 溶液中重结晶提纯. 重结晶后测得其摩尔吸光系数为 7650 dm³·mol⁻¹·cm⁻¹, 与文献值 (7600) 接近. 将鲁米诺配成为 0.01 mol·dm⁻³ 鲁米诺、0.05 mol·dm⁻³ NaOH 的溶液, 将支持电解质 (可能含有 H₃BO₃、NaOH、NaCl 或 NaF, 根据实验需要而定) 配成浓度均为 0.1 mol·dm⁻³ 的溶液, 实验前将配好的鲁米诺和支持电解质的溶液等体积混合.

所用氮气为高纯度, 氧气为普通纯度. 凡有通氮或通氧的实验, 电解前先往电解液通气 15 分钟, 并在实验过程始终保持一定量的气体通入. 通常通氮 10 分钟除氧后, 氧气的浓度降低约为 2×10⁻⁸ mol·dm⁻³, 残余极限电流 i_d 约为 40 nA^[4].

1.2 电解池及电极

1992-09-21 收到初稿, 1993-03-14 收到修改稿. 联系人: 林仲华. * 国家自然科学基金资助项目

采用三电极二室结构的电解池, 其中研究电极与辅助电极用烧结玻璃隔离开, 研究电极室安装有光学石英做的窗片. 研究电极为盘状铂片或金片, 实验前用金相砂纸抛光, 并在稀硫酸溶液中恒电位析氢活化数分钟. 辅助电极为铂片. 参比电极采用商品饱和甘汞电极 (SCE), 文中所有电极电位均相对于 SCE. 实验在室温下进行.

2 实验结果

2.1 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH-NaCl}$ 介质中鲁米诺在 Pt 电极上的电致发光行为

2.1.1 循环伏安行为

在 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH-NaCl}$ 介质中, 在 $-0.5\text{--}+0.9\text{ V}$ 范围以 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度, 进行循环伏安扫描 (图 1 曲线 a). 实验过程中往电解液通入氧气. 当电位扫描在 $0.3\text{--}0.9\text{ V}$ 区间, 观察到电极周围发出淡蓝色光 (电解液通氧与敞开在大气观察到的鲁米诺发光情况相似). 图 1 曲线 a 与未加鲁米诺的空白溶液得到的曲线 b 对比, 在 0.5 V 附近出现鲁米诺的氧化峰, 起峰电位 0.3 V . 曲线 b 氧的吸附在 0 V 附近开始.

同上体系, 往电解液通入氮气, 分别测定加入和未加鲁米诺溶液的循环伏安图 (图 2, a、b). 鲁米诺在 0.5 V 左右开始被氧化 (曲线 a). 空白溶液中氧的吸附在 0 V 附近开始 (曲线 b). 但电位扫描到 0.5 V 时才可观察到加有鲁米诺的体系发光.

2.1.2 恒电位电解

分别从开路电位阶跃到不同的电极电位, 对鲁米诺溶液 (敞开在大气中) 进行电解, 观察电解电位对发光的影响, 结果见表 1. 由于在任何电位下, 电解至一定时间, 发光强度均会逐渐减弱. 表 1 记录的现象以电解开始的一、二分钟观察的结果为准. 每次改变电位实验前, 均对电极进行活化处理.

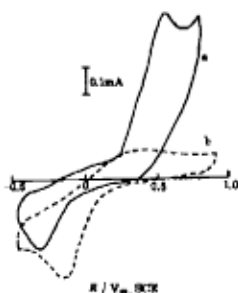


图 1 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH-NaCl}$ 介质中鲁米诺在 Pt 电极上的循环伏安图 (实验过程中通氧)

Fig.1 Cyclic voltammograms of luminol in $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH-NaCl}$ solution at Pt electrode (solution saturated with oxygen)
a: containing luminol;
b: not containing luminol

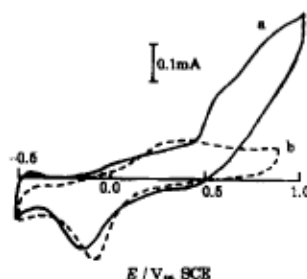


图 2 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH-NaCl}$ 介质中鲁米诺在 Pt 电极上的循环伏安图 (实验过程中通氮)

Fig.2 Cyclic voltammograms of luminol in $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH-NaCl}$ solution at Pt electrode (solution saturated with nitrogen)
a: containing luminol;
b: not containing luminol

表 1 电解电位与电致发光的关系

Table 1 Relation of ECL of luminol to electrode potentials

Electrode potentials(V)	ECL
$0 < E < 0.20$	未观察到发光
$E=0.30$	电极边缘微弱发光
$E=0.40$	电极边缘发光渐强
$E=0.50$	整个电极发光且强
$E=0.60$	整个电极发光且强
$0.70 < E < 0.90$	发光强度渐变小
$E=1.0$	仅电极边缘弱发光

从表 1 可见, 在对电极只施加单一的阳极氧化电位的情况下, 电极仍会发光. 这时, 既没有研究电极本身产生也没有从辅助电极扩散而来的氧的还原产物, 这一现象未见过报导.

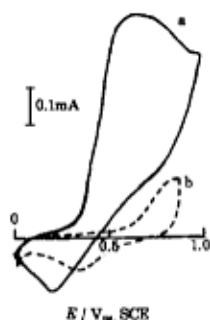


图 3 $H_3BO_3-NaOH-NaCl$ 介质中鲁米诺在 Au 电极上的循环伏安图 (实验过程中通氧)

Fig.3 Cyclic voltammograms of luminol in $H_3BO_3-NaOH-NaCl$ solution at Au electrode (solution saturated with oxygen)

a: containing luminol;
b: not containing luminol

2.2 $H_3BO_3-NaOH-NaCl$ 介质中鲁米诺在 Au 电极上的电致发光行为

2.2.1 循环伏安行为

在 $H_3BO_3-NaOH-NaCl$ 介质中在 0.0-1.0 V 范围以 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度进行循环电位扫描 (图 3 曲线 a). 实验过程往电解液通入氧气. 在电位扫描到 0.5 V 时, 电极周围开始发出淡蓝色光. 曲线 a 上鲁米诺氧化峰起峰电位为 0.35 V, 峰电位为 0.6 V. 曲线 b 为未加鲁米诺的空白液中得到的循环伏安图. 从 0.5 V 开始, 出现氧的吸附.

2.2.2 恒电位电解

对含有鲁米诺的体系从开路电位阶跃到不同电位进行电解. 电极处理及观察条件同表 1. 发现当电解电位小于 0.5 V, 电极不发光; 当电位处于 0.5 V 与 1.6 V 之间, 电极发光; 电解至一定时间, 电极停止发光, 电极表面出现一层棕色膜.

该体系通氮气后, 在 0.8 V 电位电解, 也观察到电极发光.

2.3 H_3BO_3-NaOH 介质中鲁米诺在 Pt 电极上的电致发光行为

在 H_3BO_3-NaOH 介质中, 在 -0.5-0.9 V 范围以 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度进行循环电位扫描, 实验过程往电解液通氮. 不含鲁米诺溶液测得的伏安图上, 氧的吸附出现在 0 V 附

近;含鲁米诺电解液的伏安图上,鲁米诺约在 0.45 V 开始氧化.恒电位电解结果表明电极在 0.5 V 附近开始发光.

2.4 H₃BO₃-NaOH-NaF 介质中鲁米诺在 Pt 电极上的电致发光行为

在 Pt/H₃BO₃-NaOH-NaF 体系中,分别往电解液通氮、通氧,在 -0.5~+0.9V 范围内以 100 mV·s⁻¹ 的速度,测定循环伏安图.通氮、通氧体系分别在 0.0 V、0.2 V 左右出现氧吸附.上述体系加入鲁米诺后,鲁米诺均在 0.45 V 左右开始被氧化.恒电位电解,电极在 0.5 V 左右发光.

Au 电极在这一介质中除了各峰电位、发光电位不尽相同外,也有类似的现象.

2.5 发光光谱及其随时间的变化

对鲁米诺/Pt 在 H₃BO₃-NaOH-NaCl 介质的体系,将电位恒定在 0.5 V 附近,用光多道分析仪测量发光光谱,光谱峰处于 450 nm 附近,为 3-氨基邻苯二甲酸根单重激发态返回基态时发射的光.测量了恒电位发光的时间分辨光谱,发现发光强度随电解时间延长而减弱.发光强度随时间变化与电解电位、鲁米诺的浓度、支持电解质等因素有关.在本实验条件下,可观察到的发光时间约持续 100 min 左右.电解至一定时间,到电极难于观察到发光后取出,在电极表面可看到一层棕色膜.我们认为,可能是鲁米诺聚合到电极表面上所致.

3 讨论

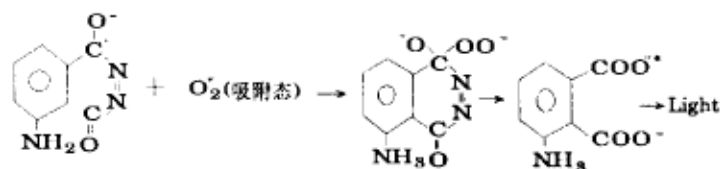
3.1 鲁米诺电致发光与其氧化过程有关.电解电位必须处在循环伏安图上鲁米诺氧化峰出现的电位区间,电极才会发光.

3.2 分子氧对电致发光有影响.对比通氮、通氧的循环伏安实验,分子氧的存在增大发光强度,表明其参加了发光过程.而电解液通氮后,电位控制在氧的吸附区,电极仍然发光,表明电致发光可能有与分子氧和过氧化氢无关的反应途径.

3.3 电致发光过程与氧物种在电极表面的吸附有关.例如,在 H₃BO₃-NaOH-NaCl 介质中鲁米诺在 Au 电极上电解,鲁米诺的氧化起始电位为 0.35 V,氧的吸附起始电位为 0.5 V(图 3),电解发光电位为 0.5 V.而在 H₃BO₃-NaOH-NaCl 介质中鲁米诺在 Pt 电极上电解,其氧化起始电位为 0.3 V,氧的吸附起始电位为 0 V(图 1),电解发光电位为 0.3 V.可见,阳极氧化发光的电解电位必须同时处于鲁米诺被氧化和氧在电极上吸附的区间.电致发光过程既需要鲁米诺氧化,又需要氧物种在电极上吸附.

3.4 电致发光与研究工作电极材料有关,氧物种在铂和金电极上吸附的电位区不同.因此,在相同电解液中,其电致发光的电位不一样.表明电致发光与电极表面过程有关.

根据我们的实验结果和已有的研究^[2,5],我们认为,可能存在以下产生 3-氨基邻苯二甲酸根单重激发态的新反应途径:



参 考 文 献

- 1 Kuwana T. *J. Electroanal. Chem.*, **1963**, **6**: 164
- 2 Haapakka K E, Kankare J. *J. Anal. Chim. Acta*, **1982**, **138**: 253
- 3 王 伦, 严凤霞等. 化学通报, **1991**, **5**: 8
- 4 Anson F 讲授, 黄慰曾等编译. 电化学与电分析化学. 北京: 北京大学出版社, 1983, 37
- 5 Wang Z H, Jin X Q, Cai S M, *et al. Electrochem. Acta*, **1993**, **38**: 267

Approach to the Mechanism of the Electrochemiluminescence of Luminol in Aqueous Alkaline Solution

Fu Zhidong Lin Zhonghua Huang Shaohua Liu Min
(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The electrochemiluminescence (ECL) of the luminol in aqueous alkaline solution has been studied using cyclic voltammetry, potential step technique and time resolved UV/Vis spectroscopy. The results of the electrochemical experiments showed that the ECL of the luminol can carry out in the potential region of oxygen adsorption also and lead us suggest a new light-emitting pathway for the luminol on which the reaction between some of the luminol radical anions and the adsorbed superoxide radical simultaneously generated in the anodic oxidation process yields excited 3-aminophthalate, the light emitting species. The results of the time resolved spectroscopic experiments manifested that the formation of the polymeric film produced by the luminol radical anions is one of important factors decreasing the ECL of the luminol.

Keywords: Electrochemiluminescence, Luminol

简 讯

中国化学会主办的《电化学》期刊经国家科委正式批准将于一九九五年春季正式创刊。

该刊为我国电化学及其有关研究领域的全国性学术刊物。面向从事电化学基础和应用研究的科技工作者、大专院校教师、研究生、学生以及有关电化学科研发和生产部门的工程技术人员管理人员。其主要任务是及时反映我国电化学基础研究、应用基础研究和应用性研究等方面的创新性成果, 通报信息, 推动电化学科学与技术的进展, 促进国内、国际上广泛的学术交流。

该刊向国内外公开发行, 具备综合理论性研究与应用性研究为一体的特色。暂定季刊, 于每年二、五、八、十一月份各出版一期。主要栏目包括综述、研究论文、技术论文、研究简报、快讯等, 并及时报导国内外研究动向, 介绍新技术、新仪器、新产品。

该刊编辑部设在厦门大学, 编委会由我国电化学界著名专家教授组成, 田昭武教授任主编。创刊号出版在即, 编委会特此向国内大陆及港、澳、台广大电化学工作者、研究者深切致意, 衷心期望各方面同仁对本刊给予热情支持, 积极向本刊提供建设性意见并踊跃投稿、订阅。

通讯处: (邮编)361005 福建省厦门市思明南路 422 号厦门大学 D 信箱《电化学》编辑部