



基于铬离子掺杂镓酸锌的近红外化学发光纳米探针制备及其过氧化氢传感研究

冯洋¹, 杨欣怡¹, 饶钱莉¹, 苏颖颖¹, 吕弋^{1,2*}

1. 四川大学分析测试中心, 成都610064

2. 四川大学化学学院, 绿色化学教育部重点实验室, 成都 610064

*通讯作者, E-mail: lvy@scu.edu.cn

收稿日期: 2024-05-30; 接受日期: 2024-08-24; 网络版发表日期: 2024-09-09

国家自然科学基金项目(编号: 22074098, 22376146), 四川省自然科学基金项目(编号: 23NSFSC2771)

摘要 化学发光法因其灵敏度高、选择性好、响应速度快等优异性能在分析传感领域引起广泛关注。然而目前发展发光性能优异且发射波长长的新型化学发光体系仍面临严峻挑战。本文通过将具有优异反应活性和近红外光学发射信号的铬离子掺杂镓酸锌(Cr^{3+} -doped ZGC)纳米材料引入新型化学发光体的构建中, 发展了基于 $\text{ZGC-Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ 的新型近红外化学发光体系, 成功用于 H_2O_2 的高效传感研究。更进一步地, 通过对 $\text{ZGC-Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光光谱及活性氧自由基清除实验研究, 提出了一种可能的基于活性氧注入式的“电子-空穴复合”发光机制。得益于化学发光信号强度高且免背景信号干扰的独特优势, 该 $\text{ZGC-Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$ 近红外化学发光法在检测 H_2O_2 时具有宽线性范围(10-100 μM), 高灵敏度、检测限低至4.68 μM 以及优异的抗干扰性和选择性, 为其他化学发光检测平台的构建提供了新思路。

关键词 近红外化学发光, 铬掺杂镓酸锌纳米探针, 过氧化氢

1 引言

化学发光(Chemiluminescence, CL)法作为一种经典的光学分析方法, 正发展成为研究活性小分子, 尤其是过氧化氢的代表性现代分析技术^[1-3]。相较于电化学法、荧光光谱法、紫外-可见分光光度法、色谱法, 化学发光法具有操作简单、灵敏度高、背景干扰小、响应快速及线性范围宽等优点, 在基质复杂的环境样本中表现出良好的分析性能^[4, 5]。近年来随着纳米技术的蓬勃发展, 具有独特光电性能、优异催化活性和

反应活性的纳米材料给化学发光体系的发展和应用带来了新的契机^[6]。一方面, 众多科研工作者致力于改善化学发光纳米探针的发光效率^[7, 8]。例如, Zhang等^[9]通过创新性地调整催化氧化过程, 成功地将 TiO_2 纳米材料引入到化学发光传感中, 从而极大地提高了对目标物的响应信号。另一方面, 研究者们通过引入发光波段可调谐的光学纳米材料以拓展化学发光的光谱范围^[10]。例如, Zhang等^[11]借助连续的化学发光共振能量转移机制, 成功实现了近红外化学发光波段发射, 从而显著提高了检测的信噪比和灵敏度。这一研究对在复

引用格式: Feng Y, Yang X, Rao Q, Su Y, Lv Y, . Cr^{3+} -Doped zinc gallates-based near-infrared chemiluminescent nanoprobe for H_2O_2 sensing. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1869-1876, doi: 10.1360/SSC-2024-0105

杂基质中进行目标物的精准分析具有深远的指导意义。因此探索发展新型潜力纳米传感单元对于明亮且近红外化学发光体系构建具有重要意义。

镓酸锌(ZnGa_2O_4)纳米材料凭借其优异的光学性能和独特的催化结构, 已展现出在生物传感、光催化和生物成像等领域的广阔应用潜力^[12-14]。众所周知, 先进的金属催化剂, 尤其是锌基催化剂, 是提升电荷分离效率的核心要素^[15, 16]。更重要的是, 采用离子掺杂技术能够精准调控催化剂的电子结构、光学性能、催化活性及表面性质^[17, 18]。在之前的研究中, Cr^{3+} 掺杂的 ZnGa_2O_4 纳米颗粒(ZGC NPs)展现出卓越的近红外持续发光性能和较高的发光效率, 这主要归功于其高的电荷分离效率和长寿命电子态^[19, 20]。近期的研究证实, 通过合理整合ZGC NPs优异的光物理性能、催化活性以及协同催化能量转移策略, ZGC- $\text{NaClO}-\text{N}_2\text{H}_4$ 化学发光体系对 N_2H_4 的检测表现出优异的选择性、快速的响应性及超低的检出限^[21]。这些均为发展基于ZGC的新型近红外化学发光体系提供了良好的研究机遇。

本文中, 我们通过引入具有优异光学性能的ZGC NPs, 创新性地构筑了基于ZGC- $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 的新型近红外化学发光体系, 成功地用于高效分析检测 H_2O_2 。我们研究发现, ZGC NPs能够显著增强 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光, 并据此构建了ZGC- $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 近红外化学发光体系, 并进一步通过化学发光光谱、电子顺磁共振及自由基清除等实验等证明了ZGC- $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的发光机理。基于发光强度与 H_2O_2 浓度成正相关这一现象, 我们提出了一种新的近红外化学发光法用于检测 H_2O_2 。该方法对 H_2O_2 表现出优异的选择性和快速的响应性。这一工作进一步拓展了ZGC NPs的应用, 为设计检测 H_2O_2 的新型近红外化学发光探针提供了思路。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

水合硝酸镓、对苯醌均购于Adamas试剂有限公司。九水合硝酸铬、六水合硝酸锌、氨水(28 wt %)、盐酸、七水合硫酸亚铁、二甲基亚砷 (Dimethyl sulfide, DMSO)、过氧化氢(30 %)、硫脲均购于成都市科隆化学品有限公司。磷酸氢二钠十二水合物、磷酸二氢钠二水合物、异丙醇均购于上海泰坦科技有限公

司。本研究使用的二次水均是处理后的超纯水(Milli-Q system, Millipore, 美国)。

X射线粉末衍射(XRD)是通过X射线粉末衍射仪(Bruker D8, 德国)以Cu靶 $\text{K}\alpha$ 射线获得的。荧光发射光谱及化学发光光谱均在F-7000型荧光分光光度计(Hitachi, 日本)上采集。透射电子显微镜(TEM)图片通过场发射透射电镜(JEM-2010, 日本)获取。化学发光信号由超微弱化学发光仪(BPCL-2-TGC, 北京)采集。化学发光体系中自由基的变化情况通过电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker EMXplus X-band EPR, 德国)进行表征。实验条件: 磁场为1.3 T, 汞灯功率100 W, 频率为100KHz。

2.2 实验方法

2.2.1 ZGC NPs的制备

ZGC NPs的制备采用了文献中报道的水热-煅烧法。首先, 精确配置离子源溶液, 主要包含 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1.0 M, 3 mL), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (0.5 M, 2 mL)及 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (0.01 M, 0.4 mL)。在上述配置的溶液中分别移取3.0 mmol的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1.0 mmol的 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 0.004 mmol的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, 加入超纯水定容为14 mL。然后, 在剧烈搅拌过程中, 缓慢滴加氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 直至溶液的pH值稳定在9.0至9.5区间。得到的白色沉淀在室温下继续搅拌半小时后被转移至高压反应釜内。设置均相反应器的反应温度及时间分别为220 °C, 10 h。反应完成后, 通过离心分离技术收集产物, 随后分散在稀盐酸溶液(0.4 M, 20 mL)中以除去氧化锌杂质。随后, 向溶液中加入大量异丙醇(约100 mL), 再次进行离心操作, 并重复使用异丙醇清洗三次, 确保产物纯净。最后, 将清洗过的产物在60 °C下烘干, 研磨成细粉, 从而获得ZGC NPs白色固体。为进一步探索不同温度对ZGC NPs性能的影响, 我们将样品分别在0 °C、450 °C、600 °C、750 °C和900 °C下进行煅烧处理。经过这一系列的高温煅烧过程, 最终获得了标记为ZGC-0 NPs、ZGC-450 NPs、ZGC-600 NPs、ZGC-750 NPs和ZGC-900 NPs的系列样品。

2.2.2 化学发光实验

ZGC- $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的化学发光性能研究是通过一套基于静态注射的超微弱化学发光系统进行的。具体来说, 首先将200 μL 的ZGC NPs悬浊液和200 μL 的

FeSO₄溶液分别通过蠕动泵泵入反应池中, 然后将 200 μ L H₂O₂和400 μ L磷酸缓冲(PB, 20.0 mM, pH 7.0)的混合液快速注入时, 体系中产生化学发光信号被即时采集. 化学发光仪的负高压设置为1250 V, 测量间隔为0.1 s.

2.2.3 化学发光光谱的测量

ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系的化学发光光谱测量在FL-7000荧光仪上进行. 使用以下参数进行测定: 氙灯光源关闭, 负高压=900 V, 狭缝宽度=20 nm. 反应条件: 首先将10 mL ZGC-600 NPs和10 mL FeSO₄混合得到A液, 再将10 mL H₂O₂和20 mL PB(20.0 mM, pH 7.0)混合得到B液, 最后A液和B液经由蠕动泵引入到荧光仪的样品池中. FL-7000荧光仪检测ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系的实时化学发光光谱信息.

3 结果与讨论

3.1 ZGC NPs的表征

我们通过TEM对制备得到的ZGC NPs的形貌进行了表征. 如图1(a)所示, ZGC NPs的尺寸在9~10 nm之间, 呈现出良好的分散性和稳定性. 值得注意的是, 高分辨透射电子显微镜图像(图1(a)插图)显示出清晰的晶格条纹, 其中晶面间距为0.254 nm的晶面对应于ZGC纳米晶体的(311)晶面. 如图1(b)所示, 经不同温度煅烧后处理ZGC系列材料的XRD谱图和ZnGa₂O₄的标准谱图一致, 无任何其他杂质峰的出现, 这有力的证实了合成的材料都是尖晶石晶相且纯度极高. 此外, 随着煅烧温度的升高, ZGC NPs的衍射峰变得更加尖锐, 这

表明ZGC NPs的结晶度逐渐提升. 更进一步地, 通过ICP-OES的测定结果, 我们发现代表性的ZGC-600 NPs样本的实际组成为ZnGa_{1.96}O_{3.95}Cr_{0.006}. 这些结果表明我们已成功通过水热-煅烧方法制备出了均一稳定的铬离子掺杂的ZGC NPs.

3.2 ZGC-Fe²⁺-H₂O₂化学发光体系的构建

我们合理设计并进一步构建了基于ZGC NPs的近红外化学发光体系ZGC-Fe²⁺-H₂O₂. 以代表性的ZGC NPs-600样品进行实验, ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系的化学发光现象如图2(a)所示, 当ZGC NPs、Fe²⁺及H₂O₂三者共存时, 表现出了显著的化学发光现象. 值得注意的是, 若缺乏ZGC NPs, 即Fe²⁺及H₂O₂相遇, 也仅能捕捉到极其微弱的发光信号, 这一对比鲜明的现象有力证实了ZGC NPs在化学发光机制中扮演的关键角色. 为进一步探索ZGC-Fe²⁺-H₂O₂系统的发光特性, 我们通过FL-7000分光光度计来测定其化学发光光谱. 根据图2(b)的光谱分析结果, 可清晰看到光谱峰值位于700 nm处, 这无疑证实了ZGC NPs正是该体系中的发光主体. 这一发现不仅验证了我们构建ZGC-Fe²⁺-H₂O₂红色化学发光体系的可行性, 更为我们深入理解ZGC NPs的化学发光机制提供了强有力的实证支持.

3.3 ZGC-Fe²⁺-H₂O₂化学发光体系的优化

为了获得ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系的最佳化学发光性能, 我们对ZGC NPs合成的后处理温度进行了优化. 值得注意的是, 如图3(a)所示, ZGC NPs在254 nm激发下表现出以697 nm为中心的近红外发射, 这主要是由于Cr³⁺独特的²E→⁴A₂能级跃迁^[22]. 同时, 随着煅烧温度

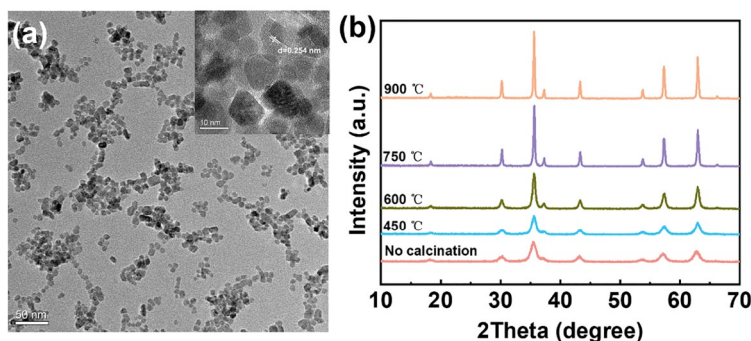


图 1 (网络版彩图)代表性ZGC NPs的TEM图(a)及其HRTEM图(插图a); ZGC NPs在不同温度煅烧后的XRD图(b).

Figure 1 (Color online) Representative TEM image of ZGC-0 NPs (Insert: HRTEM image) (a) and XRD patterns of various ZGC NPs after calcination at different temperatures (b).

的升高, ZGC NPs的荧光发射强度首先呈增强趋势, 当温度高于750 °C时, 发射强度并没有显著增强. 这与文献报道的高温煅烧有助于提高ZGC NPs的荧光信号现象一致, 主要是由于煅烧显著提高了ZGC NPs的结晶度^[23]. 此外, 我们详细对比研究了经不同温度后处理的ZGC NPs介导的化学发光信号. 如图3(b)所示, 600 °C煅烧的ZGC-600 NPs的发光强度最强, 约为

ZGC-0 NPs的10倍. 与ZGC NPs的荧光发射强度变化趋势不同, ZGC NPs介导的化学发光信号在600 °C的煅烧温度时达到峰值, 随后骤然降低, 主要是因为煅烧带来的团聚效应使得ZGC NPs粒径增大 (图3(c), 图3(d)), 比表面积减小, 和反应物的接触面积减小, 导致化学发光强度下降. 因此, 选择ZGC-600 NPs用于ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的最佳合成后处理温度.

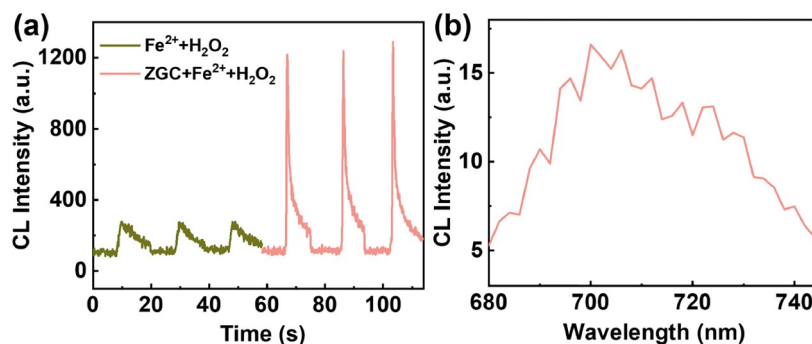


图2 (网络版彩图) ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的化学发光现象(a); ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的化学发光光谱(b).

Figure 2 (Color online) Chemiluminescence intensity of ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 system (a); chemiluminescence spectra of ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 system (b).

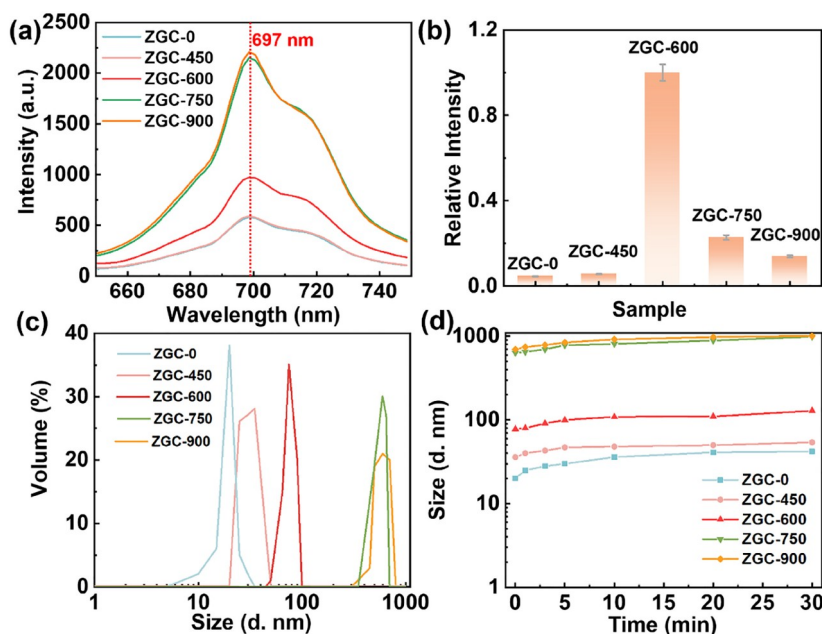


图3 (网络版彩图)不同温度煅烧的ZGC NPs的荧光强度(测试条件: 激发光源=254 nm, 负高压=900 V, 狭缝宽度=10 nm)(a); 不同温度煅烧的ZGC NPs的ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系化学发光强度 (b); 不同温度煅烧的ZGC NPs的水动力尺寸分布(c)及其随时间的变化(d).

Figure 3 (Color online) Fluorescence emission spectra of various ZGC NPs at different calcination temperatures (measurement conditions: excitation=254 nm, negative high voltage=900 V, slit width = 10 nm) (a); Chemiluminescence intensity of ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 system involving various ZGC NPs at different calcination temperatures (b); Hydrodynamic size distribution (c) and corresponding time-dependent distributions (d) of various ZGC NPs at different calcination temperatures.

3.4 ZGC-Fe²⁺-H₂O₂化学发光体系的机理

我们通过活性氧自由基清除实验和EPR表征深入地探讨了ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系可能的化学发光机制. 如图4所示, 涉及抗坏血酸(AA, 自由基清除剂), 硫脲(Thiourea, 羟基自由基($\cdot$ OH)清除剂), 对苯醌(BQ, 超氧自由基O₂⁻清除剂)和NaN₃(单线态氧¹O₂清除剂)四种代表性自由基清除剂的加入显著抑制了ZGC-Fe²⁺-

H₂O₂体系的化学发光信号强度. 这一结果说明以 $\cdot$ OH, O₂⁻和¹O₂为代表性的自由基在ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系的化学发光反应中扮演了角色. 随后, 我们通过加入5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)捕获剂, 在EPR结果中明显观测到 $\cdot$ OH (如图5a所示)和 O₂⁻(如图5b所示)的EPR信号. 由于O₂⁻是生成¹O₂的前驱体之一, 且 O₂⁻具有向导带注入电子的能力, $\cdot$ OH具有向价带注入

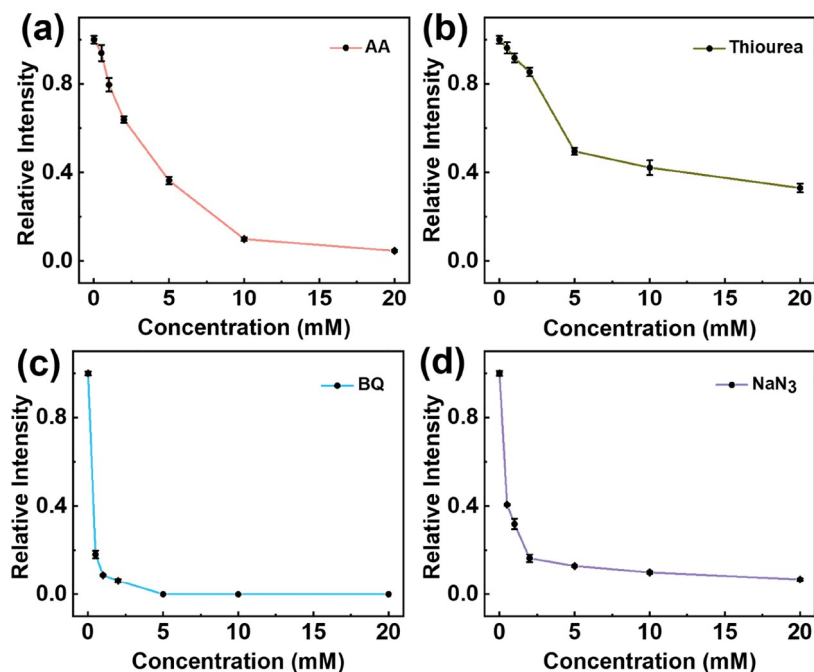


图4 (网络版彩图)清除剂AA(a), 硫脲(b), BQ(c) 和NaN₃(d) 分别对ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系化学发光强度的影响. 实验条件: ZGC-600 NPs, 1.2 mg/mL; Fe²⁺, 0.1 mM; H₂O₂, 1 mM.

Figure 4 (Color online) Effects of scavengers including AA (a), thiourea (b), BQ (c), and NaN₃(d) on chemiluminescence intensity of ZGC-Fe²⁺-H₂O₂ system. Measurement conditions: ZGC-600 NPs, 1.2 mg/mL; Fe²⁺, 0.1 mM; H₂O₂, 1 mM.

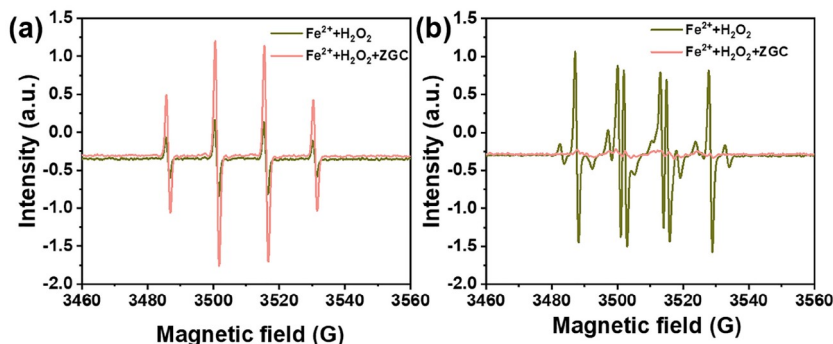


图5 (网络版彩图) ZGC-Fe²⁺和ZGC-Fe²⁺-H₂O₂在DMPO- $\cdot$ OH-水(a)和DMPO-O₂⁻-DMSO(b)体系下的EPR谱图. 实验条件: (a) ZGC-600 NPs, 2mg/mL; Fe²⁺, 0.3 mM; H₂O₂, 30 mM; (b) ZGC NPs, 2mg/mL; Fe²⁺, 0.3 mM; H₂O₂, 3 mM. DMPO为0.1 M.

Figure 5 (Color online) EPR analysis of DMPO- $\cdot$ OH-water (a) and DMPO-O₂⁻-DMSO (b) between ZGC-Fe²⁺ and ZGC-Fe²⁺-H₂O₂.

空穴的能力^[24]。由于 $\cdot\text{OH}$ 具有高的氧化还原电位(2.84-0.06 pH V)且 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的电位为-0.33 V, 我们推测 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 可以向材料注入电子形成ZGC-600 NPs, $\cdot\text{OH}$ 可以向材料注入空穴形成ZGC-600 NPs, 随后通过电子空穴的复合产生发光^[25]。

3.5 方法的线性范围、检测限和选择性

在最优的化学发光测试条件下, 我们仔细地测量了ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系在各种不同 H_2O_2 浓度下的发光强度变化, 由此绘制出了一条精准过氧化氢标准曲线, 如图6(a)所示, 在10-100 μM 范围内, 发光强度随着 H_2O_2 浓度的增加而逐渐增强, 且具有良好的线性关系, R^2 为0.996(图6(b))。我们进一步计算了 H_2O_2 的检出限为4.68 μM , 表明构建的体系对 H_2O_2 的分析具有一定的潜力。为了进一步验证ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的选择性, 我们首先对其进行了多种常见氧化剂的对比测试, 结果如图6(c)所示, 只有 H_2O_2 的加入能触发强烈的信

号响应, 而其他物质(其浓度均为 H_2O_2 的10倍)引发的发光效应微乎其微, 这有力地证明了该系统的 H_2O_2 选择性优越性。此外, 我们还全面研究了潜在共存离子(Na^+ 、 Zn^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 AcO^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 Br^- , 所有离子的浓度为 H_2O_2 的10倍)ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的影响(图6(d))。结果表明, 这些离子对ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的发光影响很小, 说明ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系具有出色的抗干扰能力。如表1所示, 基于镓酸锌纳米探针的ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 化学发光体系展现出更好的灵敏度。值得注意的是, 传统的基于有机荧光探针或无机荧光纳米粒子的荧光成像技术通常采用波长较短的紫外或可见光作为激发光源, 易受待测样品自体荧光的干扰和染料光漂白的影响。铬离子掺杂的镓酸锌纳米传感体系不需要额外的激发光源, 在复杂样品分析检测中展现广阔的应用前景。综上所述, ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系具有优异的分析性能, 具有一定的应用前景。

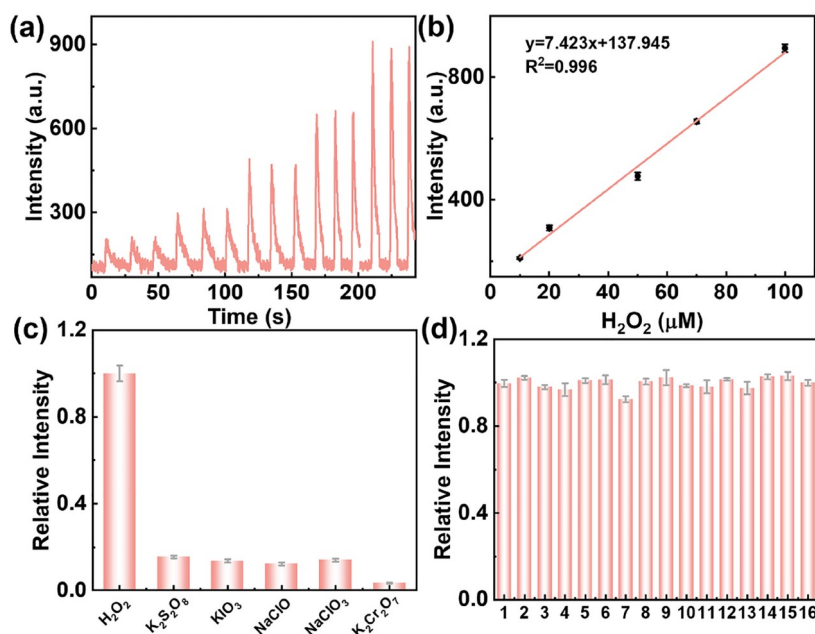


图 6 (网络版彩图) ZGC-600 NPs对五种不同浓度 H_2O_2 (10, 20, 50, 70, 100 μM)的化学发光响应(a)及相关 H_2O_2 的标准曲线(b)(实验条件: ZGC-600 NPs, 1.2 mg/mL; Fe^{2+} , 0.02 mM; PB(20.0 mM, pH 7.0)); 潜在的竞争性氧化剂(c)及共存离子(其中1-16分别代表对照、 Na^+ 、 Zn^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 AcO^- 、 NO_3^- 、 F^- 、 Br^-)对ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 体系的化学发光强度的影响(d)(实验条件: ZGC-600 NPs, 1.2 mg/mL; Fe^{2+} , 0.02 mM; H_2O_2 , 0.1 mM; PB(20.0 mM, pH 7.0); 竞争分析物, 1 mM; 共存离子, 1 mM)。

Figure 6 (Color online) The chemiluminescence response (a) and corresponding calibration curve (b) of ZGC-600 NPs to different concentrations of H_2O_2 (Measurement conditions: ZGC-600 NPs, 1.2 mg/mL; Fe^{2+} , 0.02 mM; PB (20.0 mM, pH 7.0)); Effects of competitive oxidants (c) and coexisting metal ions (d) on the chemiluminescence sensing of ZGC- Fe^{2+} - H_2O_2 , where 1-16 represents control, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , AcO^- , NO_3^- , F^- , Br^- (Measurement conditions: ZGC-600 NPs, 1.2 mg/mL; Fe^{2+} , 0.02 mM; H_2O_2 , 0.1 mM; PB (20.0 mM, pH 7.0); Other competitive analytes, 1 mM; Possible existing ions, 1 mM).

表 1 与其他检测H₂O₂的方法比较

Table 1 Comparison with other methods for detecting H₂O₂

分析技术	线性范围	激发波段	材料	检出限	参考文献
高效液相色谱法	2.58-49.88 mg/L	-	-	0.28 mg/L (8.23 μM)	[26]
荧光法	0 M to 0.4 M	350 nm	Cu(II)-LPQDs	2.5 μM	[27]
比色法-1	0.50-5.00 mM	652 nm	GBR	0.417 mM	[28]
比色法-2	0.5-6 mM	570 nm	Gelatin	0.1 mM	[29]
化学发光法-1	0.5-12 mM	-	Luminol	0.308 mM	[30]
化学发光法-2	10-100 μM	-	ZGC	4.68 uM	本工作

4 结论

本研究采用水热-煅烧的方式显著提高了ZGC NPs的发光性能。我们发现将ZGC NPs引入Fe²⁺-H₂O₂体系可以显著增强原本微弱的化学发光，并进一步构建了ZGC-Fe²⁺-H₂O₂近红外化学发光体系。我们通过化学发光光谱、抑制剂清除实验和EPR实验确证了ZGC NPs在这个体系中扮演的关键发光角色，并对其发光

机理展开了深入探索。更为重要地是，我们构建的ZGC-Fe²⁺-H₂O₂体系在H₂O₂的分析中展现出卓越的选择性和抗干扰能力，其线性检测范围覆盖10-100 μM且检出限为4.68 μM。这一研究不仅丰富了ZGC NPs在化学发光领域的应用，而且其卓越的H₂O₂检测性能，预示着在环境监控和生物分析领域具有潜在的应用价值。

参考文献

1 Zheng Y, Zhang D, Shah SNA, Li H, Lin JM. *Chem Commun*, 2017, 53: 5657–5660

2 林金明. 化学发光基础理论与应用. 北京: 化学工业出版社; Lin JM. *Fundamentals and Applications of Chemiluminescence*. Beijing: Chemical Industry Press, 2004

3 Sun M, Song H, Liu H, Su Y, Xie X, Lv Y. *Anal Chem*, 2023, 95: 3901–3908

4 Zheng T, Nie W, Yu L, Shu J, Li Y, Tian C, Wang W, Cui H. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2207693119

5 Zhou Y, Zhou Y, Gou J, Bai Q, Xiao X, Liu H. *ACS Sens*, 2023, 8: 3349–3359

6 Cui D, Li J, Zhao X, Pu K, Zhang R. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906314

7 Dong S, Yuan Z, Lin Y, Ding C, Lu C. *Anal Chem*, 2019, 91: 4513–4519

8 Lei J, Liu W, Jin Y, Li B. *Anal Chem*, 2022, 94: 8642–8650

9 Lou J, Tang X, Zhang H, Guan W, Lu C. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 13029–13034

10 Liu G, Zhu Y, Zhang X, Xu B. *Anal Chem*, 2002, 74: 6279–6284

11 Yang Y, Wang S, Lu L, Zhang Q, Yu P, Fan Y, Zhang F. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 18380–18385

12 Feng Y, Chen T, Rao Q, Xie X, Zhang L, Lv Y. *Anal Chem*, 2022, 94: 16967–16974

13 Sun SK, Wang HF, Yan XP. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 1131–1143

14 Song L, Li P-, Yang W, Lin X-, Liang H, Chen X-, Liu G, Li J, Yang H-. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1707496

15 Li J, Huang X, Zhao X, Chen L-, Yan X-. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 60: 2398–2405

16 Fu L, Wang J, Chen N, Ma Q, Lu D, Yuan Q. *Chem Commun*, 2020, 56: 6660–6663

17 Feng Y, Song H, Deng D, Lv Y. *Anal Chem*, 2020, 92: 6645–6653

18 Wei X, Huang X, Zeng Y, Jing L, Tang W, Li X, Ning H, Sun X, Yi Y, Gao M. *ACS Nano*, 2020, 14: 12113–12124

19 Maldiney T, Bessière A, Seguin J, Teston E, Sharma SK, Viana B, Bos AJJ, Dorenbos P, Bessodes M, Gourier D, Scherman D, Richard C. *Nat Mater*, 2014, 13: 418–426

20 Tan J, Li H, Ji C, Zhang L, Zhao C, Tang L, Zhang C, Sun Z, Tan W, Yuan Q. *Nat Commun*, 2022, 13: 594

21 Rao Q, Zhou J, Su Y, Zhang L, Feng Y, Lv Y. *Anal Chem*, 2024, 96: 6373–6380

- 22 Feng Y, Yang X, Rao Q, Zhang L, Su Y, Lv Y. *Anal Chem*, 2024, 96: 7240–7247
- 23 Rudolf MM, Bortel G, Márkus BG, Jegenyes N, Verkhovlyuk V, Kamarás K, Simon F, Gali A, Beke D. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5: 8950–8961
- 24 Ding Z, Quinn BM, Haram SK, Pell LE, Korgel BA, Bard AJ. *Science*, 2002, 296: 1293–1297
- 25 Poznyak SK, Talapin DV, Shevchenko EV, Weller H. *Nano Lett*, 2014, 4: 693–698
- 26 Ivanova AS, Merkuleva AD, Andreev SV, Sakharov KA. *Food Chem*, 2019, 283: 431–436
- 27 Zhang D, Mao X, Zhang Z, Zhang S, Chen J, Shan D, Lu X. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 284: 684–694
- 28 Shi Y, Wu Q, Li W, Lin L, Qu F, Shen C, Wei Y, Nie P, He Y, Feng X. *J Hazard Mater*, 2022, 432: 128605
- 29 Liu MM, Lian X, Guo ZZ, Huang HH, Lei Y, Peng HP, Chen W, Lin XH, Liu AL. *Talanta*, 2019, 200: 511–517
- 30 Teniou A, Madi IA, Mouhoub R, Marty JL, Rhouati A. *Chemosensors*, 2023, 11: 511

Cr³⁺-Doped zinc galletes-based near-infrared chemiluminescent nanoprobe for H₂O₂ sensing.

Yang Feng¹, Xinyi Yang¹, Qianli Rao¹, Yingying Su¹, Yi Lv^{1,2*}

¹ Analytical & Testing Center, Sichuan University, Chengdu 610064, China

² Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

*Corresponding author (email: lyy@scu.edu.cn)

Abstract: Chemiluminescence analysis gained popularity in optical sensing applications owing to its exceptional qualities of high sensitivity, excellent selectivity, as well as fast response time. Regrettably, it is still quite difficult to develop innovative chemiluminescence systems with extended emission bands and good signal-to-noise ratios. In this study, the Cr³⁺-doped zinc galletes (ZGC)-ferrous ions (Fe²⁺)-hydrogen peroxide (H₂O₂)-based chemiluminescence system was fabricated by introducing ZGC nanoparticles with great reactivity and near-infrared emission band, which enabled remarkable H₂O₂ analytical performance. Additionally, using chemiluminescence spectroscopy and reactive oxygen species (ROS) related free radical scavenging studies, a new concept of chemiluminescence mechanism—“ROS-triggered electron-hole annihilation” was proposed and thoroughly investigated. Benefitting from its high chemiluminescence signal and autofluorescence-free background, the established ZGC-Fe²⁺-H₂O₂ system demonstrated wide linear range between 10 μM and 100 μM, high sensibility with a detection limit (LOD) as low as 4.68 μM, and excellent anti-interference ability and selectivity, indicating its potential application on other chemiluminescence system constructions for highly accurate analysis.

Keywords: Near-infrared chemiluminescence, Cr³⁺-doped zinc galletes nanoprobe, hydrogen peroxide

doi: [10.1360/SSC-2024-0105](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0105)