

化学发光分析法的发展与应用

李超¹, 刘树元¹, 李媛媛¹, 段洪伟²

(1. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 山东飞洋环境工程有限公司, 山东 济南 250101)

摘要: 近几年来, 化学发光分析作为一种高灵敏度的痕量分析方法, 发展迅速, 不断深入到有机、药物、食检、环境和材料科学等各个领域。用于化学发光分析的发光体系也日益增多。介绍了很多近年来初步建立起来的新的化学发光体系, 并对其应用作了较为详细的评述。

关键词: 化学发光; 体系; 应用

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2006)02-0075-07

化学发光 (Chemiluminescence, 简称 CL) 分析法是分子发光光谱分析法中的一类, 是指物质在进行化学反应时, 由于吸收了反应时产生的化学能, 而使反应产物分子激发至激发态, 受激分子由激发态回到基态时, 便发出一定波长的光。根据化学发光反应在某一时刻的发光强度或发光总量来确定组分含量的分析方法叫化学发光分析法。此法具有高灵敏度和宽的动态范围 (3~6 个数量级)、仪器简便和不存在空白等优点。化学发光与其它发光分析的本质区别是体系产生发光 (光辐射) 所吸收的能量来源不同。体系产生化学发光, 必须具有一个产生可检信号的光辐射反应和一个可一次提供导致发光现象足够能量的单独反应步骤的化学反应。由于不需要外来光源, 从而减少或消除瑞利散射和拉曼散射, 避免了背景光和杂散光的干扰, 降低了噪音的影响, 大大提高了信噪比。它作为一种有效的痕量分析方法, 在材料科学、环境科学和生命科学等领域中具有广泛的应用前景。

1 常见的化学发光反应体系

1.1 鲁米诺化学发光反应体系

鲁米诺 (5-氨基-邻苯二甲酰肼) 属于酰肼类有机化合物, 性质稳定, 结构简单, 易于合成, 无毒, 不污染环境, 且水溶性较好, 是使用最早应用最广泛的化学试剂之一, 它在强碱性溶液中可以被氧化剂氧

化而处于激发态, 激发态发射蓝光同时回到基态。

郑海金^[1]对鲁米诺及其衍生物的发光机理进行了较为详细的研究。

鲁米诺可与各种氧化剂如过氧化氢、氧气、次氯酸盐、碘、铁氰化钾、高锰酸钾等反应产生化学发光^[2]。还有许多物质对鲁米诺诱导的化学发光反应具有催化或抑制作用。因此, 鲁米诺作为一种有效的化学发光试剂被广泛用于各种氧化剂、催化剂和抑制剂的测定^[3]。

鲁米诺最初主要用来测定金属离子。例如一些离子可以增强鲁米诺体系的化学发光; 一些离子可以抑制鲁米诺体系的化学发光; 还有一些离子可以直接氧化鲁米诺而产生化学发光。而且在很大范围内, 反应的发光强度与金属离子的浓度成线性关系, 从而为测定环境和食品中痕量的金属离子, 提供了有效快速的方法。

有机化合物以多种形式参与化学发光反应, 如被测组分作为反应物、催化剂、猝灭剂、能量接受体、酶促转化反应产物等参与化学发光反应。利用化学发光分析已经测定了抗坏血酸^[4]、酚磺乙胺^[5]、富马酸酮替芬^[6]、脱氧肾上腺素^[7]、甲基多巴^[8]、氯丙嗪^[9]、双嘧达莫^[10]、胰腺脂肪酶^[11]、氨苄西林^[12]、左旋多巴^[13]以及阿莫西林^[14]等。这些有机物质都是各类药物中有效成分, 因此, 对于此类有机物含量的测定对药物的研究和开发以及质量标准研究、安全性

收稿日期: 2006-02-08; 修订日期: 2006-04-07。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. Y2004B11)、山东省自然科学基金 (No. Y2004B11) 和山东省科技计划项目 (No. 03C05) 资助。

作者简介: 李超 (1974-) , 男, 讲师, 主要从事应用化学的研究工作。

评价、药物临床研究等,都有非常重要的作用和意义。

鲁米诺具有很好的发光效果,很多鲁米诺的衍生物化学发光体系也表现出很好的发光效果。鲁米诺的衍生物主要有异鲁米诺、4-氨基乙基-N-乙基异鲁米诺、AHEI 和 ABEI。可以利用新合成的异硫氰酸异鲁米诺(ITCD)化学发光试剂标记酵母 RNA 的性能^[15],条件温和,快速,线性范围在 $4.0 \times 10^{-9} \sim 2.0 \times 10^{-7}$ mol/L,检出限为 8.0×10^{-10} g/mL。

1.2 光泽精化学发光反应体系

光泽精(N, N-二甲基二吡啶硝酸盐),也是最常见的化学发光试剂之一。它在碱性条件下,可以被过氧化氢氧化成四元环过氧化物中间体,而后裂解生成激发态的吡啶酮而发射蓝绿色的光同时回到基态。光泽精具有较高的发光效率,量子产率一般在 0.01 ~ 0.02 之间,其化学发光反应的历程如图 1 所示。

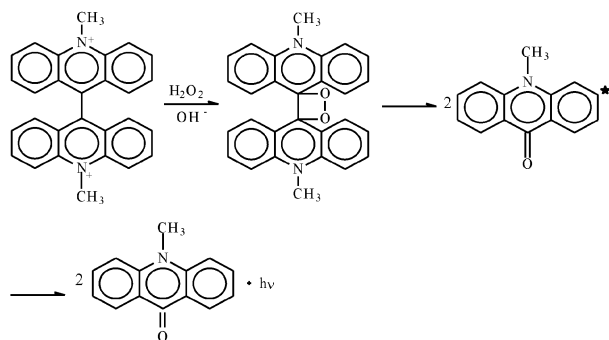


图 1 光泽精及其衍生物化学发光反应的简要机理

Fig. 1 The simplified reaction mechanism of luminol

光泽精可在一些还原性物质存在的情况下产生化学发光,因此该化学发光试剂主要被用于无机还原剂和有机还原剂的测定。大多数化学发光反应在无催化剂作用下是一个非常缓慢的氧化反应,光泽精发光体系亦是如此。当分别选择 Sn^{4+} 、 Fe^{2+} 、 U^{3+} 等金属离子作为催化剂时,光泽精发光体系的发光速率急剧加快,发光强度也随之增强^[16]。被增强的发光强度与金属离子的浓度有良好的线性关系,从而建立了测定痕量金属离子的化学发光方法。

以光泽精为化学发光试剂,研究发现了测定 Fe^{2+} 、抗坏血酸等新方法,结果与鲁米诺方法比较,改善了灵敏度和选择性,取得了较好的试验效果。与应用最广泛的鲁米诺相比,光泽精有以下优点:(1)

光泽精的发光体 N-甲基吡啶酮比鲁米诺的发光体 3-氨基邻苯二甲酸发光更强、发光效率更高。(2) 光泽精的化学发光对某些还原剂非常敏感,如抗坏血酸、肌酸酐、尿酸、葡糖醛酚,检出限一般为 $1 \sim 10 \mu\text{mol}$ 。(3) 含 α 羟羰基的化合物与光泽精会发生强烈的化学反应,如甘油、羟基乙醛、二羟基丙酮酯等。

庄惠生等人^[17,18]还研究了一系列光泽精衍生物的化学发光的效果。吡啶衍生物、吡啶酸衍生物作为化学发光探针,已经日益得到人们的关注。新合成的吡啶衍生物 9,10-二甲基吡啶氟磺酸盐,在碱性过氧化氢中产生化学发光, Co^{2+} 对该化学发光反应有很强的催化增强作用,从而建立了测定 Co^{2+} 的化学发光新方法,与鲁米诺化学发光体系相比,选择性好,灵敏度相近。

1.3 高锰酸钾化学发光反应体系

高锰酸钾是化学发光反应中常用的强氧化剂,高锰酸钾化学发光反应可用来测定两类物质,一类是能直接与高锰酸钾产生化学发光反应的有机物,该有机物的分子结构大多数都含有多个羟基或氨基。另一类是基于能量转移机理测定荧光物质。

高锰酸钾可以氧化很多种有机物从而产生化学发光,某些不易与鲁米诺、光泽精发光进行测定的物质,可以利用高锰酸钾的高氧化性与之反应,得到满意的测定结果^[19],从而不断开发了新的化学发光体系,扩展了化学发光的应用范围。由于高锰酸钾的强氧化性,对于碘和抗坏血酸的测定就发现了多种体系^[20]。还利用 H_2O_2 对 KMnO_4 -Luminol 体系化学发光强度的增强作用,建立了一种测定 H_2O_2 的新方法,利用该法测定雨水中 H_2O_2 的含量,结果令人满意^[21]。不过由于高锰酸钾和多种物质均有化学发光,因此高锰酸钾体系用于实际物质的化学发光测定干扰较严重,为提高分析方法的选择性,吴明星等人^[22]对高锰酸钾同时作用于维生素 C(VC) 和罗丹明 B 的化学发光行为进行了研究。

有关高锰酸钾氧化有机物的化学发光反应已有不少报道,但高锰酸钾与无机物化学发光反应的研究较少,吕九如等^[23,24]人研究表明,利用甲醛可以对高锰酸钾有很好的增敏作用,从而提高体系的灵敏度和选择性,并测定了一系列的金属以及无机离子。同时还发现连二亚硫酸钠也有很好的增敏效果。

高锰酸钾作为化学发光的新体系,曾被应用于吗啡、可卡因、尿酸、肾上腺素、维生素等药物分析和

的测定^[25,26],吕九如^[27]对该体系的机理曾作过较深入的研究,并从能量的角度解释了其化学发光的根源.然而对发光反应机理、规律的探讨还有待深入.

1.4 过氧草酸酯类化学发光反应体系

过氧草酸酯(peroxalate)类化学发光体系最早发现于20世纪60年代,最初主要用于军事目的,后来逐渐转入民用.过氧草酸酯类化学发光体系有4种要素化合物,即荧光剂、草酸酯、过氧化氢、催化剂.其化学发光的基本原理是:在合适的荧光化合物(增敏剂)的存在下,过氧化氢诱导氧化芳香基草酸酯放出能量,而由化学发光染料分子吸收后转化为光能,以荧光形式放出.这种发光体系除了能用于制造各种冷光源外,还广泛应用于各类化学发光分析.与鲁米诺及其类似物化学发光体系相比,主要优点是量子产量高,因而具有较高的灵敏度,金属离子和氧分子干扰少.

玉山江^[28]曾对过氧草酸酯的制备及发光机理进行过较为深入的研究.在过氧草酸酯类化学发光体系中,化学发光染料是控制体系发光颜色的关键物质,同时对发光效率及发光强度等都有重要影响.李承志等人^[29]合成了蒽中位取代的6种线性荧光染料,考察了这些荧光染料在过氧草酸酯化学发光体系中的发光行为,并讨论了这类染料的结构与其化学发光波长及强度的关系.

过氧草酸酯类化学发光实用性强,是目前应用较广的一类化学发光试剂.其典型化合物有双[2,4-二硝基苯基]草酸酯(DNPO)、双[2,4,6-三氯苯基]草酸酯(TCPO).因为DNPO和TCPO均含有易离去基团,有利于亲核反应的进行,其量子产率高达23.5%和18%.

1.5 钌(II)-联吡啶配合物化学发光反应体系

钌(II)-联吡啶($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$)的化学发光最早于1966年被Lytle等^[30]发现.他们在强酸或强碱的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 溶液中加入芳香胺,观测桔红色的发光. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 是常用的电致化学发光试剂,具有独特的化学稳定性、氧化还原性和发光性,在硫酸介质中,它能与氧化剂产生化学发光,加入某些有机物可以增强其发光强度,且发光强度与有机化合物浓度呈线性关系.基于此,可以测定这些有机化合物^[31].

自从发现钌(II)-联吡啶配合物具有光解水的功能以来,钌(II)-联吡啶配合物及其衍生物一直是化学家研究的热点之一,活跃在许多研究领域,建立

了多种测定有机物以及无机物方法,包括测定丙酮酸、氨基酸、草酸及其它有机酸等,同时还发现了测定抗坏血酸的新方法.吴杰颖^[32]等人还从光敏化剂、电致化学发光、多核配合物、超分子型配合物、金属聚合物及非线性光学性质方面,对钌(II)-联吡啶配合物及其衍生物的化学研究现状,以及在光电功能材料方面的最新进展进行了探讨.

1.6 铈(IV)化学发光反应体系

在酸性介质中,Ce(IV)可以和许多物质发生氧化还原反应从而产生荧光特性或化学发光,利用该反应已经建立了一些化合物的测定方法.何治柯等人发现铈(IV)可以氧化钌(II)-联吡啶从而产生比较微弱的化学发光现象,并且发现 α -羟基羧酸、巴比妥酸、丙酮酸、抗坏血酸、盐酸小檗碱^[33]等作为增敏剂,对该反应有显著的增强作用^[34],其增强的强度跟被测物质的浓度成正比,据此建立起一系列测定有机酸的新方法.并在此基础上提出了偶合化学发光机理,指出增强化学发光与有机酸结构的关系.王园朝等^[35]还研究了Ce(IV)在增敏剂 $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ 存在时氧化 SO_3^{2-} 的化学发光特性,并用于测定葡萄酒中亚硫酸盐总含量,取得了满意结果.

在酸性介质中,铈(IV)还可以与某些含有巯基的化合物发生发光反应.头孢类 β -内酰胺抗生素、卡托普利、阿莫西林等有机化合物都可以在酸性介质中水解,产物中有巯基从而与铈(IV)可以产生弱发光,利用一些荧光物质如奎宁、吡啶酸、罗丹明B或罗丹明6G等以及金属离子的增敏测定了如青霉素、巯基酰甘氨酸、双氢克尿噻、氟罗沙星、头孢类 β -内酰胺类抗生素、阿莫西林、吩噻嗪、氧乐果以及抗高血压药物卡托普利(巯甲丙脯酸)等^[36].

同时也可以利用某些物质对铈(IV)发光体系的抑制作用进行测定.如赵亚娟等人^[37]发现尼莫地平对铈(IV)与 Na_2CO_3 化学发光体系的抑制作用,据此建立了测定尼莫地平的新方法.以往测定亚硝酸根多用光度法、离子色谱法、荧光法等,前面这些方法多基于重氮化-偶联反应,所用试剂毒性较大,后者虽有较高灵敏度,但测定有色水样有困难.以前亦有用化学发光法进行测定的^[38],但有的在气相中进行,结果受气相中水汽的影响;有的则用鲁米诺发光体系,但选择性不好.李永新等^[39]发现在Ce(IV)-罗丹明B化学发光体系中加入 NO^{2-} ,可对其发光强度产生抑制作用,且体系的化学发光强度与加入的 NO^{2-} 浓度之间存在着良好的线性关系,从

表 1 其他体系的化学发光分析

Table 1 Chemiluminescence analysis of other systems

被测物质	化学发光体系	线性范围/ (g/ mL)	检出限/ (g/ mL)	文献
亚硫酸盐	$\text{Ru} - (\text{phen})_3^{2+} - \text{SO}_3^{2-} - \text{KBrO}_3$	$1 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	$1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$	[40]
6MP	钌(II)-邻菲咯啉-6MP-吐温-20- H_2O_2 -NaOH	$8.3 \times 10^{-9} \sim 1.1 \times 10^{-5}$	1.0×10^{-10}	[41]
6MP	Cu^{2+} -邻菲罗啉- H_2O_2 -6MP	$2.0 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ g}$	6.2×10^{-8}	[42]
环丙沙星	环丙沙星-钌(II)-邻菲咯啉	$3.6 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-5}$	4.4×10^{-8}	[43]
伯胺	伯胺-双(2-硝苯基)草酸酯- H_2O_2		$5.8 \sim 10.0 \text{ fmol}$	[44]
肾上腺色腭	$\text{NaIO}_4 - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ -磷酸-肾上腺色腭	$8.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-6}$	2.7×10^{-9}	[45]
Mn^{2+}	$\text{Mn}^{2+} - \text{KIO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$	$1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$	$5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$	[46]
盐酸黄连素	$\text{NaIO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ -磷酸-盐酸黄连素	$1 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-6}$	3.8×10^{-9}	[47]
ClO^-	ClO^- -丙酮- H_2O_2	$3.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-6}$	4.9×10^{-9}	[48]
芦丁	芦丁-次氯酸钠-盐酸氨基脲化	$4.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-8} \text{ g/L}$	$1.3 \times 10^{-11} \text{ g/L}$	[49]
Fe^{2+}	Fe^{2+} -氟磺酸 9,10-二甲基吖啶- H_2O_2	$10 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-6}$	6.3×10^{-10}	[50]
血红素	血红素-BSA- $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2$	$8.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-9}$		[51]
Co(II)	Co(II)-酒石酸- H_2O_2	$5.9 \times 10^{-8} \sim 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$		[52]
硫	硫-罗丹明 B-过氧乙酸-NaOH	$3.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-7}$	3.5×10^{-6}	[53]
二氧化硫	$\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+} - \text{SO}_3^{2-} - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -亚硫酸盐	$1.75 \times 10^{-7} \sim 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	$6 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$	[54]
Co(II)	Co(II)-DMPF	$4.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-8}$	2.0×10^{-12}	[55]
地塞米松磷酸钠	地塞米松磷酸钠- Co^{3+} -硫酸	$1 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-5}$	3.2×10^{-7}	[56]
Co(II)	Co(II)- σ -NPF-HO	$2.5 \times 10^{-9} \sim 3.0 \times 10^{-6}$		[57]
盐酸苯乙双胍	盐酸苯乙双胍-NBS-CTAB	$1.0 \times 10^{-8} \sim 3.0 \times 10^{-5}$	3.4×10^{-9}	[58]
妥布霉素	妥布霉素-NBS-荧光素	$2.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$	7.0×10^{-8}	[59]
丁酮	丁酮-纳米级 Al_2O_3 和 MgO	$2.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$	6.2×10^{-6}	[60]
OTC、MC、DC	NaHCO_3 -NaOH CTMAB-	$8.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$		[61]
	铜氨络离子- H_2O_2	$5.0 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$		
		$1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$		

MP: 6-巯基嘌呤; DMPF: 2,3,7-三羟基-9-(2,4-二甲氧苯基荧光酮); NPF: 邻硝基苯基荧光酮; NBS: N-溴代琥珀酰亚胺; CTAB: 十六烷基三甲基溴化铵; CTMAB: 溴化十六烷基三甲基铵; OTC: 土霉素; MC: 甲烯土霉素; DC: 强力霉素。

而实现了化学发光法对痕量 NO^{2-} 的测定。

1.7 其他化学发光法

除了以上介绍的几种主要的化学发光体系外,在近几年的发展中,还发现了很多种其它的化学发光新体系,其中某些发光体系已成功应用于实际样品的测定。下面就简要介绍,并将其主要内容列于表 1 中。

2 化学发光分析方法的回顾与展望

对化学发光进行大量研究始于 20 世纪初,但直到 20 世纪 60 年代,由于现代电子技术和高灵敏度的光电传感器的发展,提供了许多研究和测定化学发光的新手段。加之生命科学、环境科学和材料科学的兴起,也对该领域的发展起到了极大的推动作用,化学发光作为一种分析方法才得到了迅速发展。

国内化学发光分析方面的研究始于 80 年代初,短短十年多的时间,已取得长足的进步,有关这一方面的文献报道在逐年增加。形成了如鲁米诺、光泽精、高锰酸钾、过氧化草酸酯等成熟的化学发光体系。

近几年来,化学发光的发展将主要表现在:(1)继续完善现有的化学发光体系,使其成为一种常规的分析方法;(2)新体系的不断建立和完善,主要是新体系增敏剂的研究,这是开发这些化学发光体系的关键;(3)化学发光与其他方法或技术联用,将化学发光与数学、物理学、生物学等三大学科结合,与流动注射技术,传感器技术、HPLC 技术联用改善化学发光法的性能,拓宽化学发光体系的应用范围。与许多有效的分离方法如高效液相色谱和毛细管电泳相结合,提高化学发光体系的选择性和灵敏度;(4)进一步研究有关的化学发光反应机理,从最初以化

学反应方程式进行推测,发展到借助荧光光谱、吸收光谱、反应中间体的捕捉等证实;在实验基础上,运用分子轨道理论、热力学原理解释机理,为提高化学发光效率提供理论基础;(5)仪器的研究与开发迅速发展,制备高效的化学发光探针,以及化学发光仪器的微型化、智能化和遥控化,为化学发光的进一步发展创造条件;(6)扩大了化学发光分析的应用范围,将化学发光引向有机、冶金、药物、临床、食检、生命科学、环境和材料科学等各个领域。

参考文献:

- [1] 郑海金. Mn^{+} 对鲁米诺- H_2O_2 -化学发光反应的催化机理研究[J]. 洛阳师专学报, 1998, 17(5): 67-69.
- [2] Kricka L J, Thorpe G H G. Chemiluminescent and bioluminescent methods in analytical chemistry[J]. Analyst, 1983, 108: 1 274.
- [3] Michael R D, Delio P O, William D C, *et al.* Luminal thrombus disrupts nitric oxide-dependent endothelial physiology[J]. Journal of Surgical Research, 2002, 104: 112-117.
- [4] 李峰, 朱果逸. 铬(VI)-过氧化氢-鲁米诺化学发光法测定痕量抗坏血酸[J]. 分析化学, 2002, 30(5): 580-582.
- [5] 李银环, 杜建修, 吕九如. 鲁米诺-[铁氰化钾-亚铁氰化钾]-酚磺乙胺化学发光体系[J]. 分析化学, 2002, 30(6): 742-744.
- [6] 何树华, 田开江, 张淑琼, 等. 鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定富马酸酮替芬[J]. 分析测试学报, 2005, 24(2): 98-103.
- [7] Qian Li, Chengzhi Huang, Yuming Huang. Sensitive determination of synephrine by flow-injection chemiluminescence[J]. Luminescence, 2006, 21: 43-48.
- [8] 何树华, 吕弋, 何德勇, 等. 鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定甲基多巴[J]. 分析科学学报, 2004, 20(2): 145-147.
- [9] 何树华, 吕弋, 何德勇, 等. 鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定氯丙嗪[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2003, 28(2): 331-333.
- [10] 何树华, 吕弋, 何德勇, 等. 鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定双嘧达莫[J]. 分析试验室, 2004, 23(4): 5-7.
- [11] Tomoko Ichibangase, Chie Hamabe, Yoshihito Ohba, *et al.* Study on immunocapture-chemiluminescence assay of lipase activity in a biological sample[J]. Luminescence, 2006, 21: 62-66.
- [12] 马红燕, 陈小利, 马宁, 等. 流动注射电化学发光分析法测定氨苄西林[J]. 分析试验室, 2005, 24(3): 5-7.
- [13] 胡玉斐, 吕弋, 何德勇, 等. 鲁米诺-铁氰化钾化学发光体系测定左旋多巴[J]. 分析试验室, 2004, 23(5): 18-20.
- [14] 石杰, 赵开楼, 宋庆国, 等. 流动注射-抑制化学发光测定阿莫西林的方法研究[J]. 分析测试学报, 2005, 24(4): 77-79.
- [15] 庄惠生, 王琼娥, 张帆. 新化学发光试剂 ITCI 的合成及其性能研究[J]. 分析科学学报, 1995, 11: 8-12.
- [16] Jianxiu Du, Jiuru Lu. Flow injection chemiluminescence determination of isoniazid using the lucigenin-periodate system[J]. Luminescence, 2006, 21: 26-30.
- [17] 庄惠生, 陈国南, 黄金陵. 9,9'-双吡啶衍生物的化学发光反应新机理[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1999, 27: 54-55.
- [18] 庄惠生, 陈国南, 王琼娥, 等. 9-羧基吡啶-DNA- H_2O_2 -KOH 化学发光分析新体系的研究[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1999, 27: 52-53.
- [19] Benjamin J Hindson, Neil W Barnett. Analytical applications of acidic potassium permanganate as a chemiluminescence reagent[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 445: 1-19.
- [20] 谢成根, 刘传芳, 常文贵, 等. 测定抗坏血酸的流动注射化学发光新体系[J]. 光谱实验室, 2004, 20(3): 439-441.
- [21] 刘昱, 赵慧春, 易琳, 等. H_2O_2 的 $KMnO_4$ -Luminol 化学发光体系测定[J]. 分析测试学报, 2003, 22(4): 91-92.
- [22] 吴明星. 高锰酸钾-维生素 C-罗丹明 B 化学发光体系的研究[J]. 安徽医药, 2003, 7(2): 148-150.
- [23] 何云华, 杜建修, 封满良, 等. 高锰酸钾-甲醛- $C_2O_4^{2-}$ 化学发光体系的研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 1999, 27(1): 76-78.
- [24] 何云华, 吕九如. 高锰酸钾-甲醛-Cu(I) 化学发光体系的研究[J]. 分析试验室, 2003, 22(5): 67-69.
- [25] Jason W C, Paul S F, Simon W L. Selective determination of amino acids using flow injection analysis coupled with chemiluminescence detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 480: 67-77.
- [26] Lopez Paz J L, Townshend A. Flow injection chemiluminescence determination of imipramine and chlorpromazine[J]. Anal Commun, 1996, 33(1): 31-33.
- [27] 吕九如. 高锰酸钾-有机物化学发光反应体系[M]. 太原: 山西科学出版社, 1997, 40-42.

- [28] 玉山江. 过氧草酸酯的发光机理[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2002, 21(4): 27-28.
- [29] 李承志, 廉世勋, 吴振国, 等. 中位取代蒽类染料的荧光及化学发光性质[J]. 光谱实验室, 2003, 20(3): 455-458.
- [30] Hercules D M, Lytte F E. Chemiluminescence from Reduction Reactions[J]. J Am Chem Soc, 1966, 88: 4 745.
- [31] Pawel Szrebowaty, Andrzej Kapturkiewicz. Free energy dependence on tris(2,2'-bipyridine) ruthenium (II) electrochemiluminescence efficiency[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 328: 160-168.
- [32] 吴杰颖, 胡寒梅, 田玉鹏. 钌(II)-联吡啶配合物及其衍生物的研究进展[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2001, 25(3): 63-73.
- [33] 史伯安, 王望峰, 曾艳, 等. 反相流动注射化学发光法测定盐酸小檗碱[J]. 湖北民族学院学报(自然科学版), 2005, 23(3): 239-242.
- [34] Capita l r Vallvey L F, Valencia Miro 'n M C, Acosta Acosta R. Chemiluminescence determination of sodium 2-mercaptoethane sulfonate by flow injection analysis using cerium(IV) sensitized by quinine[J]. Talanta, 2000, 51: 1 155-1 161.
- [35] 王园朝, 何治柯. $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ - SO_3^{2-} -Ce(IV)体系化学发光法测定葡萄酒中的亚硫酸盐总量[J]. 咸宁师专学报, 2002, 22(6): 65-68.
- [36] Yuming Huang, Zhaohui Chen. Chemiluminescence of chlorpromazine hydrochloride based on cerium(IV) oxidation sensitized by rhodamine 6G[J]. Talanta, 2002, 57: 953-959.
- [37] 赵亚娟, 郎惠云, 张秀军, 等. 流动注射化学发光法测定尼莫地平[J]. 分析化学, 2004, 32(3): 345-347.
- [38] Maeda Y, Aoki K, Munemer M. Chemiluminescence method for the determination of nitrogendioxide[J]. Anal Chem, 1980, 52: 307-311.
- [39] 李永新, 朱昌青, 王伦. Ce(IV)-罗丹明 B 化学发光体系测定痕量亚硝酸根[J]. 安徽师大学报(自然科学版), 1998, 21: 39-41.
- [40] 何治柯, 吴凤武, 孟辉, 等. $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ - SO_3^{2-} - KBrO_3 化学发光法测定空气中的 SO_2 [J]. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(4): 389-392.
- [41] 吕少仿, 何治柯, 袁良杰, 等. 6-巯基嘌呤的化学发光分析研究[J]. 药物分析杂志, 1998, 18: 101-102.
- [42] 朱英贵, 沐小龙, 王伦, 等. $\text{Cu}(\text{phen})_2^{2+}$ - H_2O_2 -6-巯基嘌呤化学发光体系测定 6-巯基嘌呤[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2003, 26(1): 43-47.
- [43] 何治柯, 袁良杰, 马容明, 等. 邻菲咯啉钌(II)化学发光分析测定环丙沙星[J]. 武汉大学学报(自然科学版), 1998, 44(6): 714-716.
- [44] 傅承光, 徐宏达, 王志. HPLC-化学发光法测定痕量伯胺的研究[J]. 分析测试学报, 1994, 13(1): 28-32.
- [45] 聂峰, 何云华, 王志银. NaIO_4 -肾上腺色腭体系化学发光法测定肾上腺色腭[J]. 分析试验室, 2000, 19(6): 56-58.
- [46] 吴菁京, 林金明. 测定锰()离子的 KIO_4 - K_2CO_3 化学发光体系[J]. 分析试验室, 2004, 23(1): 49-53.
- [47] 聂峰, 何云华, 赖普辉. 高碘酸钠-过氧化氢-盐酸黄连素化学发光体系的研究[J]. 分析化学, 2000, 28(9): 1 187.
- [48] 于振安, 李焕. 丙酮- H_2O_2 - ClO^- 化学发光新体系的研究及应用[J]. 环境保护科学, 1996, 22(76): 53-55.
- [49] 聂峰, 李丽清, 封满良, 等. 次氯酸钠-芦丁-盐酸氨基脲体系的化学发光反应研究[J]. 分析试验室, 1999, 18(1): 54-56.
- [50] 王琼娥, 庄惠生, 陈国南, 等. 测定痕量铁的化学发光新体系[J]. 福州大学学报(自然科学版), 1999, 27: 58-59.
- [51] 袁丁, 何治柯, 罗庆尧, 等. 痕量血红素的化学发光分析[J]. 中南民族学院学报(自然科学版), 1998, 17(2): 24-26.
- [52] 董文宾, 张建华, 田三德, 等. 酒石酸- H_2O_2 -Co(II)化学发光反应[J]. 西北轻工业学院学报, 1995, 13(3): 83-87.
- [53] 朱英贵, 王伦, 赵丹华, 等. 罗丹明 B-过氧乙酸-氢氧化钠化学发光法测定痕量硫[J]. 分析试验室, 2003, 22(4): 72-74.
- [54] 吴凤武, 何治柯, 孟辉, 等. 三邻菲咯啉合亚钌-亚硫酸根-过二硫酸钾化学发光法测定空气中的二氧化硫[J]. 分析化学, 2000, 28(6): 709-711.
- [55] 宋缤, 张悟明, 李广祖. 用化学发光法测定生物中的痕量 Co(II)[J]. 中南林学院学报, 1995, 15(1): 75-79.
- [56] 吴蔓莉, 李保新, 章竹君. 在线电生强氧化剂钴(III)化学发光法测定地塞米松磷酸钠[J]. 分析化学, 2001, 29(3): 267-270.
- [57] 谢增鸿, 张帆. 邻硝基苯基荧光酮化学发光性能和机理研究[J]. 分析化学, 1998, 26(6): 684-688.
- [58] 方卢秋, 李晓燕, 杨季冬. NBS-荧光素体系流动注射化学发光法测定盐酸苯乙双胍[J]. 分析测试学报, 2004, 23(2): 20-22.
- [59] 罗万芬, 章竹君, 王周平, 等. N-溴代琥珀酰亚胺-荧

- 光素体系流动注射能量转移化学发光法测定妥布霉素[J]. 分析化学, 2004, 32(1): 5-8.
- [60] 周考文, 张新荣. 纳米材料催化化学发光法测定车间废气中的丁酮[J]. 分析化学, 2004, 32(1): 25-28.
- [61] 黎朝, 王尊本. 土霉素. 甲烯土霉素和强力霉素的化学发光分析法[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1998, 37(4): 547-552.

The Development of Chemiluminescence and Their Application

LI Chao¹, LIU Shu-yuan¹, LI Yuan-yuan¹, DUAN Hong-wei²

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China;

2. Shdndong FLIO Environmental Engineering, Jinan 2500101, China)

Abstract : At present, the chemiluminescence analysis is a novel and highly sensitive analytical technique for trace analysis and makes feature a of fast analytical speed, simple instrumentation and easiness for automation. It has found a wide application not only in the organic technology, medicine, food testing, but also in environmental monitoring and material science. The luminescent systems used in the chemiluminescence is increasing greatly. Based on summarizing a great number of assays, this paper introduces many newly rising chemiluminescence systems built in resent years and their application. It also gives a review of chemiluminescence analysis in detail.

Key words : chemiluminescence; system; application

Classifying number : O657.3