

电化学发光

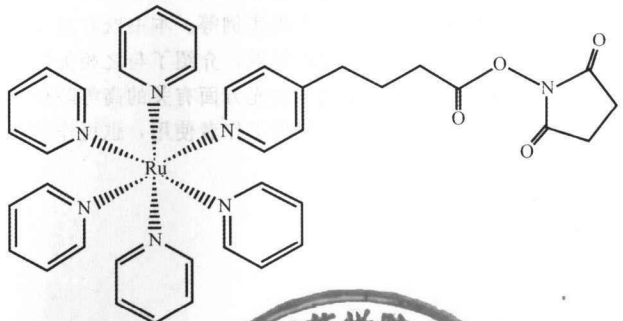
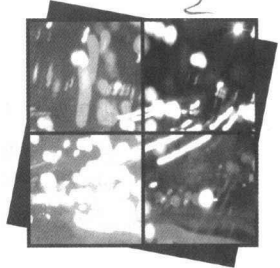
Electrochemiluminescence

李云辉 王春燕 等编著



化学工业出版社

0482.31
4019
2



电化学发光

Electrochemiluminescence

李云辉 王春燕 等编著



化学工业出版社

·北京·

电化学发光分析法具有灵敏度高、仪器设备简单、操作方便、易于实现自动化等特点,广泛地应用于生物、医学、药学、临床、环境、食品、免疫和核酸杂交分析和工业分析等领域。在 21 世纪中必将继续为解决人类面临的各种重大问题发挥更加显著的作用。

本书介绍了电化学发光的研究进展及电化学发光分析的特点;电化学发光基本原理;电化学发光的基本类型;电化学发光检测技术;电化学发光的应用;毛细管电泳电化学发光应用实例等。本书既有基本理论,又有实际应用,并侧重于应用,对每一实际应用领域,介绍了与之相关的原理及其新进展。

本书可供与电化学发光方面有关的高等院校学生和从事与电化学发光分析有关工作的科技人员和分析工作者使用,也可作为高等院校教材或参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学发光/李云辉,王春燕等编著. —北京:化学工业出版社,
2007. 11

ISBN 978-7-122-01281-4

I. 电… II. ①李…②王… III. 电致化学发光 IV. 0482.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 167107 号

责任编辑: 窦 臻 郎红旗
责任校对: 徐贞珍

文字编辑: 向 东
装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 15½ 字数 264 千字

2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

电化学发光是化学发光与电化学相结合的产物，是指通过施加一定的电压进行电化学反应，在电极表面产生一些电生的物质，然后这些电生物质之间或电生物质与体系中某些组分之间通过电子传递形成激发态，由激发态返回到基态而产生的一种发光现象。

目前，电化学发光已经发展成为一门功能强大、应用广泛的科学，这是众多学者多年艰辛努力的结果。进入 21 世纪，电化学发光越来越为众多科研工作者所关注。电化学发光除了原有的方法和技术更进一步发展之外，还拓展了更多研究领域，使电化学发光应用范围更广、性质更完善、对反应机理的认识更深入。

电化学发光涉及非常广泛的领域，其应用前景十分广阔。电化学发光具有灵敏度高、线性范围宽、反应可控、节约试剂、仪器设备简单、操作方便、分析速度快、容易实现自动化、可以同时获得多种信息，有利于研究快速发光反应和发光反应机理、与众多学科相交叉，分析的应用范围广等特点。在过去的几十年中，电化学发光技术已在解决生物、医学、药学、临床、环境、食品、免疫和核酸杂交分析和工业分析等方面的相关领域发挥了不可估量的作用。毫无疑问，在 21 世纪该技术必将为解决人类面临的重大问题发挥更加显著的作用。

鉴于电化学发光研究的领域如此宽广，发挥的作用如此强大，笔者深感编写一本有关电化学发光理论和应用的专业图书是十分必要的，以期让更多的人了解电化学发光理论和技术，让更多的研究人员走进电化学发光的研究殿堂，让电化学发光在更广泛的领域内发挥更强大的作用。这就是我们编写本书的初衷。

全书分 6 章，主要包括绪论；电化学发光基本原理；电化学发光的基本类型；电化学发光检测技术；电化学发光的应用；毛细管电泳电化学发光应用实例等。本书在笔者所在课题组掌握的知识和研究结果基础上，参考了大量的国内外研究论文，并总结了大量国内外专家学者的观点和研究成果。

参与本书编写工作的还有向前、林松竹、徐顺利、朱果逸。在本书的编写

过程中，得到了长春理工大学化学与环境工程学院和研究生部的大力支持，笔者对他们表示衷心的感谢。同时感谢化学工业出版社对该书出版的指导和帮助。

最后，笔者还要由衷地感谢本书中所有被引用著作和论文的编著者和作者，他们的不懈努力是电化学发光得以长足发展的原动力。

由于笔者水平有限，经验不足，且该领域的发展极快，不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者

2007年10月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 电化学发光的研究进展	1
第二节 电化学发光分析的特点	3
参考文献	5
第二章 电化学发光基本原理	9
第一节 化学发光的基本理论	9
一、化学发光的基本类型	9
二、化学发光反应的基本条件	10
三、化学发光的热力学与动力学要求	11
四、化学发光效率	13
五、化学发光分析	14
第二节 电化学发光的基本反应机理	14
一、湮灭电化学发光反应机理	15
二、共反应剂电化学发光反应机理	16
三、氧化物修饰的阴极电化学发光	17
第三节 影响电化学发光反应机理的能量因素	19
一、光物理过程	19
二、湮灭电化学发光的能态	21
三、自由能的影响	22
第四节 电化学发光的检测原理和仪器结构	23
一、检测原理	24
二、仪器结构	24
参考文献	28
第三章 电化学发光的基本类型	31
第一节 酰肼类化合物电化学发光	31

一、鲁米诺的化学发光特性	31
二、鲁米诺电化学发光反应机理	32
三、鲁米诺衍生物的电化学发光	36
第二节 吡啶类化合物电化学发光	37
一、光泽精体系	38
二、吡啶酯体系	40
第三节 多环芳香烃类电化学发光	41
一、DPA 的电化学发光	41
二、其它多环芳烃的电化学发光	42
第四节 过氧化草酸酯电化学发光	44
一、过氧化草酸酯及其衍生物的化学发光特性	44
二、过氧化草酸酯电化学发光的反应机理	46
三、过氧化草酸酯电化学发光的应用	47
第五节 金属配合物电化学发光简述	49
参考文献	51

第四章 电化学发光检测技术

第一节 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光反应机理	55
一、氧化还原-循环电化学发光 (双电位电化学发光)	56
二、氧化-还原型电化学发光	57
三、还原-氧化型电化学发光	60
四、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 阴极电化学发光	61
第二节 高效液相色谱- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测技术	62
一、高效液相色谱概述	62
二、高效液相色谱的几种类型	63
三、高效液相色谱仪及其工作原理	65
四、高效液相色谱- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测	70
第三节 毛细管电泳分离在线 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测技术	74
一、毛细管电泳概述	74
二、毛细管电泳检测技术	89
三、毛细管电泳分离 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测	91
四、离散小波分析法去除 CE- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 检测信号的噪声	95
五、CE- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL 检测的进展	99

第四节 芯片毛细管电泳及其 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测技术	100
一、芯片毛细管电泳技术概述	100
二、芯片毛细管电泳技术原理	103
三、微流控芯片的材料和加工技术	104
四、微流控芯片的设计	108
五、芯片毛细管电泳的进样技术	110
六、芯片毛细管电泳上的分离传质过程	113
七、芯片毛细管电泳- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测技术	113
八、芯片毛细管电泳与电化学发光技术展望	119
第五节 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的固定	120
一、LB膜法	121
二、分子自组装膜法	121
三、Nafion膜法	122
四、溶胶-凝胶法	124
五、巯基功能化的电极表面固定 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	124
六、其它方法	126
第六节 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光检测的其它进展	127
一、叉指式电极对 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 湮灭反应的影响	127
二、电化学和电化学发光同时检测技术	128
三、穿孔电极对电化学发光强度的影响	130
四、半导体纳米材料的电化学发光	132
参考文献	133
第五章 电化学发光的应用	147
第一节 电化学发光在分析中的应用	147
一、鲁米诺及其衍生物电化学发光在分析中的应用	147
二、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光在分析中的应用	151
第二节 电化学发光免疫分析	156
一、免疫分析方法概述	157
二、电化学发光免疫分析原理	158
三、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 电化学发光免疫分析	165
四、鲁米诺电化学发光免疫分析	167
五、电化学发光免疫分析的应用	168
六、电化学发光免疫分析新方法	170

七、电化学发光免疫分析研究展望·····	171
第三节 电化学发光传感器·····	171
一、Ru(bpy) ₃ ²⁺ 电化学发光传感器·····	172
二、鲁米诺电化学发光传感器·····	175
第四节 电化学发光核酸杂交分析·····	177
一、核酸探针的制备·····	177
二、电化学发光核酸杂交分析的标记物·····	178
三、电化学发光核酸杂交分析的基本原理·····	179
四、电化学发光核酸杂交分析的应用·····	181
第五节 电化学发光成像法·····	183
一、电化学发光成像技术·····	183
二、电极表面活性分布的表征·····	184
三、电极表面粗糙度的表征·····	185
四、流体动力学研究·····	185
五、固态电子传输和电子转移机理研究·····	186
六、反应动力学研究·····	188
第六节 电化学发光新技术·····	188
一、溶出电化学发光分析·····	189
二、电生试剂化学发光分析·····	190
三、电位分辨的电化学发光·····	192
四、量子点电化学发光·····	194
参考文献·····	197
第六章 毛细管电泳电化学发光应用实例·····	209
第一节 实验条件的预研究·····	210
一、毛细管电泳电化学发光检测仪·····	210
二、工作电极的制备·····	211
三、毛细管的处理·····	211
四、药品与试剂·····	212
五、样品处理·····	213
第二节 盐酸二氧异丙嗪的检测·····	214
一、Ru(bpy) ₃ ²⁺ 和盐酸二氧异丙嗪的电化学发光行为·····	214
二、CE-ECL 检测条件优化·····	215
三、检测限、线性范围和重现性·····	220

四、盐酸氯丙嗪、盐酸异丙嗪和盐酸二氧异丙嗪的分离·····	221
五、盐酸二氧异丙嗪药物检测·····	222
第三节 毛细管电泳电化学发光离子液体检测罂粟碱·····	225
一、概述·····	225
二、电泳分离条件·····	227
三、CE-ECL 检测条件优化·····	227
四、罂粟提取过程的选择·····	230
五、CE-ECL 检测罂粟碱·····	231
六、检测罂粟中生物碱的含量·····	233
参考文献·····	234
 后序·····	 235

第一章

绪 论

第一节 电化学发光的研究进展

电化学发光 (electrochemiluminescence, ECL), 又称电致化学发光, 是化学发光与电化学相结合的产物, 是指通过施加一定的电压进行电化学反应, 在电极表面产生一些电生的物质, 然后这些电生物质之间或电生物质与体系中某些组分之间通过电子传递形成激发态, 由激发态返回到基态而产生的一种发光现象。该技术集成了发光分析高灵敏度和电化学电位可控性的优点, 已经成为分析化学工作者十分感兴趣的研究领域之一。

很早以前, 人们就已经知道电解可以产生发光现象。Dufford 等于 1927 年发现格林试剂在溶剂醚中电解可产生发光。1929 年 Harvey 等在电解碱性鲁米诺 (3-氨基苯二甲酰肼) 水溶液时, 发现在阴极及阳极上都有发光现象, 由此揭开了电化学发光研究的序幕。然而, 在其最初发展的三十多年间, 由于研究手段的缺陷, 电化学发光的发展速度缓慢, 有关电化学发光方面的研究报道较少。

对电化学发光现象的详细研究始于 20 世纪 60 年代中期, 伴随着电子技术的迅猛发展, 高灵敏度的光电传感器的出现, 为化学发光和电化学发光的研究提供了有力的工具。Kuwana 等人率先利用脉冲电压研究了铂电极上鲁米诺的电化学发光动力学及其发光机理, 使人们对鲁米诺电化学发光, 乃至电化学发光反应的机理有了更进一步的认识和了解。与此同时人们发现, 除鲁米诺之外还有一些稠环芳香烃也可以在合适的条件下电解产生发光现象, 此发现激起了一股研究稠环芳香烃电化学发光的浪潮。由此揭示了红荧烯、茈类化合物、呋喃、吡啶类以及蒽和它的衍生物等电化学发光现象, 对这些电化学发光体系发光机理的研究也因此成为 60 年代电化学发光研究的热点之一。例如: Bard 小组在有机溶剂中研究了蒽及其衍生物的电化学发光反应机理和磁场对蒽电化学发光体系的影响。

进入 20 世纪 70 年代以来,电子技术水平的提高、集成电路的广泛使用极大地推动了电化学仪器的发展,这期间除了在脉冲信号发生器的线路上有所改进之外,已经开始使用多种脉冲信号,如线性扫描、正矩形扫描、双阶跃脉冲等,这为电化学发光的研究提供了更为有力的工具,使电化学方法在研究电子转移等方面更加得心应手。仪器的发展提高了检测的灵敏度,使仪器能检测到更微弱的光信号,从而拓宽了电化学发光的研究领域。此外,电极系统也得以改进,除了应用传统的固定电极之外,旋转环盘电极也开始应用于电化学发光的研究。电化学发光反应是一类电位控制的电极氧化还原反应,利用旋转环盘电极可以使电极上产生的物质迅速扩散,并与其它物质发生反应,这不但可以增加反应速率,还可以提高检测的灵敏度。另外,这时期除了研究各种芳香化合物的电化学发光之外,还发现了许多新的电化学发光体系,如在 H_2SO_4 和 HClO_4 中 UO_2^{2+} 的电化学发光和 H_2SO_4 中 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 的电化学发光。此期间 Bard 小组也对吡啶钉电化学发光开始了比较深入的研究。同时在电化学发光研究中引入了一些新的技术和方法,如应用计算机进行数据处理和机理研究;利用磁场对电化学影响的磁光效应进行三重态湮灭的研究;利用光谱电化学和电子自旋共振 (ESR) 研究电极表面的产物;激光也应用于电化学发光的研究,而且有人对其应用前景进行了评论。这些技术和方法在电化学发光机理的研究方面起到了常规电化学方法无法替代的作用。

进入 20 世纪 80 年代,电化学发光研究的力度不断加强,范围不断扩展,有关电化学发光研究的报道逐年增加,电化学发光开始进入实际分析应用中。在这一时期电化学发光的理论和研究的技术手段也得到了进一步的发展和深化。电化学发光分析与流动注射分析 (FIA)、高效液相色谱 (HPLC) 和毛细管电泳 (CE) 等分离技术联用,提高了发光信号的重现性和稳定性,为其实际应用打下了良好的基础。三联吡啶钉 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ 的电化学发光是 80 年代的重大发现之一,它可用于草酸、有机酸、胺类化合物、氨基酸、辅酶 NADH、丙酮酸的测定以及三联吡啶钉的超灵敏测定。固定于 Nafion 修饰电极的吡啶钉电化学发光也开始得到研究。日本的佐藤等人用鲁米诺的重氮盐衍生物成功地测定了 L-苯丙氨酸,并获得了很高的灵敏度。此外,印度 Ismail 等人开辟了电化学发光的新领域——电生物发光,这使得人们可以用电化学发光手段研究生物体系的一系列问题。80 年代末,有人提出了电化学发光成像法的新概念,并用电化学发光手段直观地研究了非均相电极表面电化学活性物质的浓度分布情况。此后,还有人应用该方法研究了盘电极上非均匀性电流密度的分布特性,为用电化学发光方法研究电化学反应机理提出了新的思路。

20 世纪 90 年代以后, 电化学发光的仪器装置、电极材料和光信号的传导材料等, 都得到进一步的发展, 电化学发光分析的应用范围得到进一步拓宽。锡锡氧化物电极 (ITO) 的使用及其与光导纤维波导技术的结合, 使光信号的检测更为简便。微电极及超微电极的使用使电化学发光更适合于生物活体分析。阵列电极技术以及超声技术等, 在电化学发光分析研究中的使用, 使电化学发光分析的特性得到了进一步的提高, 这为电化学发光分析技术的实际应用奠定了基础。扫描电化学显微镜 (SECM) 及光谱技术的应用为电化学发光机理的研究提供了更有力的证据。电化学发光的应用范围延伸到免疫分析、PCR 分析、DNA 单分子检测、药物分析、生物活性物质分析及活体分析等领域, 并且电化学发光也开始用于发光器件的研制。在电化学发光理论研究方面, 表面活性剂等, 在电化学发光中的增敏作用也得到了研究, 这为提高电化学发光分析方法的灵敏度提供了新的途径。Bard 小组在氧化物覆盖的稀有金属电极表面开始了阴极电化学发光的研究。另外, 液/液界面的电化学发光反应也得以研究。一些难以发生电化学发光反应和电化学发光信号较弱的化合物通过改变化合物的结构可以提高检测灵敏度, 如氨基酸与二乙烯基砷反应后, 将一级胺转化为三级胺, 从而提高了检测的灵敏度。还可以通过酶的作用将酰胺或芳香胺转化为脂肪胺, 用于测定酰胺或芳香胺。

进入 21 世纪, 电化学发光越来越成为一个比较活跃的研究领域。电化学发光除了原有的方法和技术更进一步发展之外, 还拓展了更多研究领域, 使电化学发光应用范围更广、性质更完善、对反应机理的认识更深入。一些电化学发光的研究论文屡见报道, 钌的多核配合物的研究也已兴起, 如合成了一些具有特殊性质和结构的发光物质, 并对其发光特征进行了研究; 也开始研究一些半导体纳米晶体的电化学发光。Bard 小组和 Richter 小组应用吡啶钌的衍生物灵敏地测定了一些非电活性金属离子, 进一步拓宽了电化学发光的应用范围。电化学发光分析技术还可应用于微流控分析系统、微阵列光化学传感器、电化学发光成像和量子点电化学发光等领域。总之, 电化学发光分析正朝着灵敏、特异、普适、低检测电位、水相电化学发光分析的方向发展; 电化学发光仪器将朝着遥控化、微型化和高速检测的方向发展。

第二节 电化学发光分析的特点

大量的研究表明电化学发光分析除了具有荧光分析和化学发光分析的一些特点之外, 同时还具有电化学的一些特点。它克服了化学发光分析中所存在的

一些缺点，如一些化学发光试剂不易保存或在特定条件下不稳定，难以实现时间和空间上的控制，化学发光试剂难以重复使用，以及溶液混合不均匀所带来的重现性相对较差等。概括起来，电化学发光分析主要有以下几方面的特点。

① 灵敏度高，线性范围宽。在电化学发光反应中，发光反应是在电极表面附近的扩散层中进行的，在一定的电化学信号的激发下，电极表面扩散层中发光物质的浓度很高。因此，电化学发光的灵敏度高于化学发光，可检测低浓度的分析物，并且它的线性范围所展示的浓度区间可高达几个数量级。

② 反应可控性、时空可控性好。与化学发光反应相比，电化学发光反应不是反应物之间简单的混合过程，而是在电化学激发信号作用下，在电极表面附近发生的化学反应。所以，反应的速率、方式、时间等是严格受电化学信号的激发控制的。因而可通过改变电化学激发信号的波形、强度对反应进行控制，比其它的化学发光方法更方便。同时优化电极材料、电极的尺寸及位置也可实现对电化学发光的控制。此外，发光反应的可控性，有利于对发光信号的检测和捕获，这也是电化学发光灵敏度高的一个原因。与电化学检测方法相比，电化学发光不受电的干扰，光的检测还允许多参数测定，利用寿命和波长的差别，可同时检测不同的物质。

③ 仪器简单，分析速度快。由于电化学发光是在电极表面现场反应，所以与荧光或磷光相比，电化学发光无需激发光源和额外的装置来消除激发光源所产生的散射光；与化学发光相比，电化学发光也无需混合反应物及输送反应物所需的泵。这样就克服了光散射和杂质的发光干扰，因此背景信号低，无需昂贵的仪器就可以进行高灵敏度的检测。

由于激发态发光体的寿命很短，在 $10^{-12} \sim 10^{-6}$ s 之间，所以电化学发光是个瞬时过程。为了使电化学反应和随后的化学发光反应速率匹配，要求电化学反应的速率要快于化学发光反应，这样整个电化学发光反应的速率受发光反应控制。

④ 节约试剂。参加发光反应的反应物在电极表面现场产生，因而在一般化学发光反应中不能获得的不稳定试剂，可以通过电化学发光手段获得。另外就被测组分的形态而言，有些组分经电化学氧化或还原后，可以被修饰成具有发光活性或发光活性更高的反应物，从而进一步拓宽了电化学发光分析的应用范围。某些电化学发光试剂如吡啶钌，在反应过程中可在电极表面循环使用。这样不仅可以增大光强、提高灵敏度，而且还节约了试剂。尤其被固定到电极上时，这些可循环使用的化合物可用于无试剂电化学发光传感器的研制。

⑤ 可以同时获得多种信息，有利于研究快速发光反应和发光反应机理。

电化学发光反应中, 在获得发光体系的光学信息的同时, 还可以获得其对应的电化学信息, 对于研究电极过程机理、电极表面特性、鉴定参与反应的中间体、瞬间状态和产物性质、测量电子转移数、电极反应速率常数以及扩散系数等提供了十分有利的研究手段。发光反应试剂是现场、定时、定量产生的, 而且其生成速率可以靠电化学方法控制, 快于发光反应的速率, 因而有利于进行发光反应机理的研究, 更有利于进行快速发光反应的研究和应用。

⑥ 分析的应用范围很广。电化学发光已广泛用于草酸、有机胺、葡萄糖、蛋白质、氨基酸、核酸、药物、免疫等分析和其它物质的测定。电化学发光可与色谱和电泳技术联用, 从而实现对复杂样品中特定组分的灵敏、准确检测。高效液相色谱、毛细管电泳以及流动注射分析与化学发光结合时, 需要在分离载流中加入发光试剂以进行化学发光检测, 不仅需要昂贵的仪器设备, 还会造成样品稀释、峰宽增大等现象, 而电化学发光可通过现场产生试剂克服以上缺点。试剂可预先放在样品液中, 并在电极表面活化, 这种现场活化的方法可用于产生活性的反应物, 因而可检测更广泛的物质。

电化学发光分析已经发展成为分析化学的一门分支学科, 它将作为 21 世纪的一门绿色化学和热门科学推动着国民经济和尖端科学技术的发展。

参 考 文 献

- [1] Dufford R T, Nightingale D, Gaddum L W. *J Am Chem Soc*, 1927, 49 (8): 1858-1864.
- [2] Harvey N. *J Phys Chem*, 1929, 33 (10): 1456-1459.
- [3] Kuwana T, Epstein B, Seo E. *J Phys Chem*, 1963, 67: 2243-2244.
- [4] Faulkner L R, Bard A J. *Electroanalytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1977. 10.
- [5] Santhanam K S V, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1965, 87 (1): 139-140.
- [6] Maloy J T, Prater K B, Bard A J. *J Phy Chem*, 1968, 72 (12): 4348-4350.
- [7] Faulkne L R, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1968, 90 (23): 6284-6290.
- [8] Faulkner L R, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1969, 91 (1): 209-210.
- [9] Cruser S A, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1969, 91 (2): 267-275.
- [10] Faulkner L R, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1969, 91 (9): 2411.
- [11] Chen K S, Takeshita T, Nakamura K, et al. *J Phys Chem*, 1973, 77 (5): 708-713.
- [12] Maloy J T, Prater K B, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1971, 93 (23): 5959-5968.
- [13] Maloy J T, Bard A J. *Comput Chem Instrum*, 1972, 2: 241.

- [14] Maloy J T, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1971, 93 (23): 5968-5981.
- [15] Park S M, Paffett M T, Daub G H. *J Am Chem Soc*, 1977, 99 (16): 5393-5399.
- [16] Keszthelyi C P, Bard A J. *J Org Chem*, 1974, 39 (19): 2936-2937.
- [17] Keszthelyi C P, Tokel-Takvoryan N E, Bard A J. *Anal Chem*, 1975, 47 (2): 249-256.
- [18] Bulgakov R G, Kazakov V P, Korobeinkova V N. *Khim Vys Energ*, 1973, 7 (4): 374-375.
- [19] Bulgakov R G, Kazakov V P, Parshin G S, et al. *Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim*, 1974, 8: 1916.
- [20] Bulgakov R G, Kazakov V P, Parshin G S, et al. *Khim Vys Energ*, 1974, 8: 85-86.
- [21] Epstein B, Kuwana T. *Photochem Photobiol*, 1965, 4 (6): 1157-1173.
- [22] Tokel N E, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1972, 94 (8): 2862-2863.
- [23] Tokel-Takvoryan N E, Hemingway R E, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1973, 95 (20): 6582-6589.
- [24] Faulkner L R, Tachikawa H, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1972, 94 (3): 691-699.
- [25] Tachikawa H, Bard A J. *Chem Phys Lett*, 1973, 19 (2): 287.
- [26] Periasamy N, Shah S J, Santhanam K S V. *J Chem Phys*, 1973, 58: 821.
- [27] Tachikawa H, Bard A J. *Chem Phys Lett*, 1974, 26 (2): 246-251.
- [28] Matsumoto T, Sato M, Hirayama S, et al. *Chem Lett*, 1972, 11: 1077-1080.
- [29] Balcerowicz K, Slawinski J. *Acta Phys Pol A*, 1971, 19: 237-240.
- [30] Measure R M. *Appl Opt*, 1974, 13 (5): 1121-1133.
- [31] Blatchford C, Malcolme-Lawes D J. *J Chromatography A*, 1985, 321: 227-234.
- [32] Gerardi R G, Barnett N W, Lewis S W. *Anal Chim Acta*, 1999, 378 (1-3): 1-41.
- [33] Rubinstein I, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1981, 103 (3): 512-516.
- [34] Rubinstein I, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1980, 102 (21): 6641-6642.
- [35] Rubinstein I, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1981, 103 (17): 5007-5013.
- [36] 佐藤, 昌惠, 山田武等. *电气化学および工业物理化学*, 1983, 51: 111.
- [37] Ismail S A, Santhanam K S V. *Bioelectrochem Bioenergy*, 1984 (5~6), 12: 535-540.
- [38] Ismail S A, Limaye N M, Santhanam K S V. *Bioelectrochem Bioenergy*, 1985, 14 (4~6): 405-416.
- [39] Limaye N M, Santhanam K S V. *Bioelectrochem Bioenergy*, 1986, 15 (3): 341-351.
- [40] Engstrom R C, Johnson K W, DesJarlais S. *Anal Chem*, 1987, 59 (4): 670-673.
- [41] Franchini G, Preti C, Tassi L, et al. *Anal Chem*, 1988, 60 (21): 2358-2364.
- [42] Robert J B, Richard L M, Christine M P, et al. *Anal Chem*, 1989, 61 (24): 2763-

- 2766.
- [43] Hopper P, Kuhr W G. *Anal Chem*, 1994, 66 (13): 1996-2004.
- [44] Engstrom R C, Pharr C M, Koppang M D. *J Electroanal Chem*, 1987, 221: 251-255.
- [45] Kremeskötter J, Wilson R, Schiffrin D J, et al. *Sci Technol*, 1995, 6: 1325-1328.
- [46] Kuhn L S, Weber A, Weber S G. *Anal Chem*, 1990, 62 (15): 1631-1636.
- [47] Collinson M M, Pastore P, Maness K M, et al. *J Am Chem Soc*, 1994, 116 (9): 4095-4096.
- [48] Bartelt J E, Drew S M, Wightman R M. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 70-74.
- [49] Walton D J, Phull S S, Bates D M, et al. *Electrochim Acta*, 1993, 38 (2~3): 307-310.
- [50] Lee S K, Richter M M, Strekowski L, et al. *Anal Chem*, 1997, 69 (20): 4126-4133.
- [51] Fan F R F, Cliffel D, Bard A J. *Anal Chem*, 1998, 70 (14): 2941-2948.
- [52] Heroux J A, Szczepanik A M. *PCR Methods Appl*, 1995, 4: 327-330.
- [53] Gudibande S R, Kenten J H, Link J, et al. *Mol Cell Probes*, 1992, 6 (6): 495-503.
- [54] Vandevyver C, Motmas K, Raus J. *Genome Res*, 1995, 5: 195-201.
- [55] Schutzbank T E, Smith J. *J Clin Microbiol*, 1995, 33: 2036-2041.
- [56] Yu H, Bruno J G, Cheng T C, et al. *J Biolumin Chemilumin*, 1995, 10 (4): 239-245.
- [57] Lyons C H, Abbas E D, Lee J K, et al. *J Am Chem Soc*, 1998, 120 (46): 12100-12107.
- [58] Rypka M, Lasovsky J. *J Electroanal Chem*, 1996, 416: 41-45.
- [59] Sung Y E, Gaillard , Bard A J. *J Phys Chem B*, 1998, 102 (49): 9797-9805.
- [60] Gaillard F, Sung Y E, Bard A J. *J Phys Chem B*, 1999, 103 (4): 667-674.
- [61] Zu Y, Fan F R F, Bard A J. *J Phys Chem B*, 1999, 103 (30): 6272-6276.
- [62] Liang P, Dong L W, Martin M T. *J Am Chem Soc*, 1996, 118 (38): 9198-9199.
- [63] Chi Y, Duan J, Zhao Z F, et al. *Electroanalysis*, 2003, 15: 208-218.
- [64] Chi Y, Xie J, Chen G. *Talanta*, 2006, 68: 1544-1549.
- [65] Chi Y W, Dong Y Q, Chen G N. *Analytical Chemistry*, 2007, in press.
- [66] Lai R Y, Fabrizio E F, Lu L, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123 (37): 9112-9118.
- [67] Lai R Y, Kong X, Jenekhe S A, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125 (41): 12631-12639.
- [68] Elangovan A, Lin J H, Yang S W, et al. *J Org Chem*, 2004, 69 (23): 8086-8092.
- [69] Myung N, Ding Z, Bard A J. *Nano Lett*, 2002, 2 (11): 1315-1319.