

# 鲁米诺电化学发光关键中间体的质谱在线表征

于 凯<sup>1</sup>, 乔志媛<sup>1</sup>, 张铭旺<sup>1</sup>, 朱乾龙<sup>1</sup>, 刘吉林<sup>2</sup>, 王雪凝<sup>1</sup>,  
余千云<sup>1</sup>, 姜延晓<sup>1</sup>, 张 洪<sup>1</sup>, 姜 杰<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学(威海)海洋科学与技术学院, 山东 威海 264209;

2. 哈尔滨工业大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:**鲁米诺优异的电化学发光性能使其在分析检测领域获得了广泛应用,然而,与反应机理相关的直接数据鲜有报道。本研究基于电化学-微米管-质谱(electrochemistry-micro tube-mass spectrometry, EC-MT-MS)技术,选用具有微米尖端的高硼硅玻璃管作为电解池和质谱电喷雾离子源,通过内置2根铂金丝电极连接自制的电化学工作站,实现鲁米诺电化学发光反应的实时在线质谱分析,结合串联质谱技术确认了相关产物的分子结构。本工作发现了鲁米诺电化学反应的2种关键中间体以及发光产物3-氨基邻苯二甲酸,确认了过氧化氢对于鲁米诺发光反应的增益机制。此外,将1,4-苯醌加入鲁米诺-过氧化氢体系,验证了超氧根阴离子自由基( $O_2^-$ ,源于过氧化氢)在鲁米诺电发光反应过程中的核心作用,本实验结果为研究鲁米诺发光机理提供了直接的数据参考。

**关键词:**电化学-微米管-质谱(EC-MT-MS);鲁米诺;过氧化氢;电化学发光;3-氨基邻苯二甲酸

**中图分类号:**O657.63

**文献标志码:**A

**文章编号:**1004-2997(2024)01-0141-08

**doi:**10.7538/zpxb.2023.0041

## On-line Mass Spectrometric Characterization of Key Intermediates in Luminol Electrochemiluminescence

YU Kai<sup>1</sup>, QIAO Zhi-yuan<sup>1</sup>, ZHANG Ming-wang<sup>1</sup>, ZHU Qian-long<sup>1</sup>, LIU Ji-lin<sup>2</sup>,  
WANG Xue-ning<sup>1</sup>, YU Qian-yun<sup>1</sup>, JIANG Yan-xiao<sup>1</sup>, ZHANG Hong<sup>1</sup>, JIANG Jie<sup>1</sup>

(1. Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology (Weihai), Weihai 264209, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

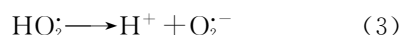
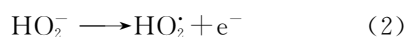
**Abstract:** Due to the low oxidation potential and high electrochemiluminescence (ECL) quantum yield, Luminol has been widely applied in analytical and detection fields, especially in immunoassay, food safety and environmental monitoring. However, there is a lack of sufficient experimental evidence on the ECL mechanism of Luminol, which affects the further improvement of its ECL efficiency. Herein, an electrochemistry-micro tube-mass spectrometry (EC-MT-MS) device was constructed for on-line monitoring of Luminol ECL reaction. In this EC-MT-MS device, a high borosilicate glass tube with a nano tip was used as electrochemical cell and electrospray ionization source, a platinum working electrode and a platinum counter electrode were inserted into the tube

and connected to a customized power station, which could simultaneously input a low voltage (volt level) for the ECL reaction and a high voltage (kilovolt level) for the formation of electrospray. Prior to the EC-MT-MS experiment, the composition of the reaction solution was optimized to obtain the highest MS signal response, and Luminol was dissolved in acetonitrile-water (4 : 1, V/V) solvent with ammonium acetate as the electrolyte. The concentrations of Luminol and ammonium acetate in the prepared solution were both 0.1 mmol/L, and the pH was adjusted to 11 using ammonium aqueous. The oxidation potential of Luminol was subsequently studied using a traditional three-electrode system by cyclic voltammetry in the same solution, and the determined oxidation potential for ECL reaction was 0.87 V. During the EC-MT-MS measurements, (2.5 kV+0.87 V) and 2.5 kV were input to the working and counter through the power station, respectively. A series of short-lived intermediates and products such as  $L_1$  ( $m/z$  198) and the luminescent precursor  $AP^-$  ( $m/z$  180) in the Luminol ECL reaction process were successfully captured and analyzed by MS. The molecular structures of these products were characterized by tandem mass spectrometry ( $MS^n$ ) technique. There are mainly two fragments of  $m/z$  163, 136 present in the  $MS^2$  spectrum of luminescent precursor  $AP^-$ , attributed to the ( $NH_2 + H$ ) and  $COO$  losses, respectively. In addition, the promotion mechanism of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) for the ECL performance of Luminol was also investigated. A key reaction intermediate  $LO_2H^-$  was found in the MS spectrum at  $m/z$  208. Meanwhile, the peak intensity of luminescent precursor  $AP^-$  significantly increased from 1.3% to 15.7%, proving that the presence of  $H_2O_2$  effectively promoted the generation of key luminescent intermediate. Finally, by adding 1,4-benzoquinone to the Luminol- $H_2O_2$  system, the central role of the superoxide anion radical ( $O_2^-$ ) derived from  $H_2O_2$  in the Luminol ECL process was confirmed. The relevant results provide a direct data reference for the study of the Luminol ECL mechanism.

**Key words:** electrochemistry-micro tube-mass spectrometry (EC-MT-MS); Luminol; hydrogen peroxide; electrochemiluminescence; 3-aminophthalic acid

鲁米诺因较低的氧化电位和较高的电化学生光( electrochemiluminescence, ECL)量子产率而被广泛应用于免疫分析<sup>[1-2]</sup>、食品安全<sup>[3-4]</sup>和电化学生光显微镜<sup>[5]</sup>等领域,然而,对于鲁米诺电化学生光反应机理的研究则鲜有报道。Haapakka 等<sup>[6]</sup>采用循环伏安法搭配旋转环-圆盘电极,探究了碱性环境下鲁米诺-过氧化氢( $H_2O_2$ )体系可能的反应机理,示于图 1。鲁米诺(L)在电极表面失去电子生成阴离子自由基( $L^{\cdot-}$ ),然后  $L^{\cdot-}$  会被  $H_2O_2$  产生的超氧根自由基  $O_2^-$  (其形成步骤示于式(1~3)<sup>[2,7]</sup>)氧化,此过程有 1 分子  $H_2O$  参与,生成中间体  $LO_2H^-$  和 1 个氢氧根离子  $OH^-$ <sup>[8]</sup>,之后发生  $N=N-$  结构的脱离,形成激发态的 3-氨基邻苯二甲酸根离子( $AP^{\cdot-}$ ),  $AP^{\cdot-}$  随后跃迁回基态产

生光辐射。



安镜如等<sup>[9]</sup>使用自制的电化学生光仪,结合键能计算,推导出碱性条件下鲁米诺的发光反应机制,其中, $L^{\cdot-}$ 与氢氧根离子( $OH^-$ )反应生成中间产物  $L_1$ ,继续发生脱水反应生成高能态的  $AP^{\cdot-}$ 。然而,上述工作对于关键中间体的存在并未给出直接的实验证据,导致相关反应机理存在争论,影响后续高效鲁米诺电化学生光体系的设计与开发。

质谱的高灵敏度、快速响应、可解析结构等优点,使其成为理想的电化学生光反应表征手段<sup>[10]</sup>。电化学生光技术的核心是电化学生光

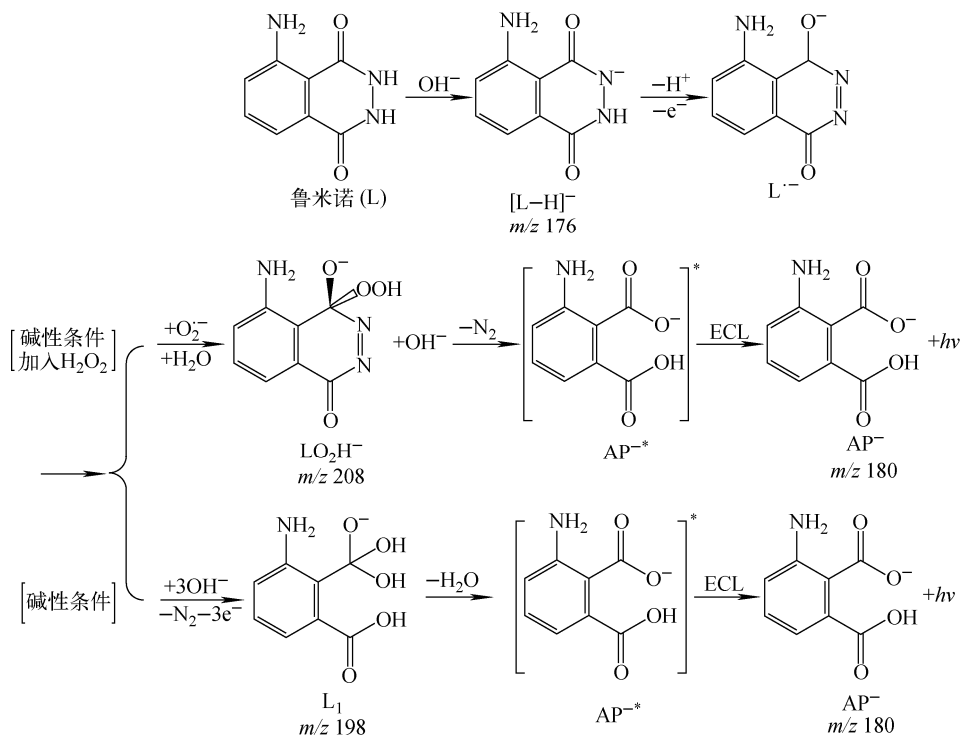


图1 鲁米诺电化学发光反应机理图

Fig. 1 Mechanism of electrochemiluminescence of Luminol

装置,需要在满足精确控制电化学反应的同时,实现反应产物的离子化<sup>[11]</sup>。Liu等<sup>[12]</sup>采用电化学-中性再电离-质谱法对三联吡啶钌-三丙胺( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -TPrA)等多种电化学发光反应过程进行实时监测,成功捕捉到关键中间体三丙胺中性自由基(TPrA $\cdot$ )、二丁基乙醇胺中性自由基(DBAE $\cdot$ )等,从而更加准确地推导了上述物质的发光反应路径。Zhang等<sup>[13]</sup>使用毛细管微反应器作为电解池,将光电倍增管与文丘里简易声波喷雾电离法相结合,验证了鲁米诺在碱性条件下的电化学反应步骤,然而,该装置未能发现中间体  $\text{L}_1$  的存在,也没有完成对关键发光产物  $\text{AP}^-$  的检测。

本研究将基于电化学-微米管-质谱(electrochemistry-micro tube-mass spectrometry, EC-MT-MS)技术,选用具有微米尖端的高硼硅玻璃管作为电解池和电喷雾离子源,通过内置2根铂金丝电极连接自制的电化学工作站,实现鲁米诺电化学发光反应的实时在线质谱监测,采用串联质谱技术分析相关产物的结构信息;通过捕捉关键中间产物  $\text{AP}^-$ 、 $\text{L}_1$ 、 $\text{LO}_2\text{H}^-$  等,分析共反应物  $\text{H}_2\text{O}_2$  对鲁米诺电化学发光的增益机制。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与装置

LTQ-XL 质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司产品,配有 Xcalibur 数据处理系统;CHI660E 电化学工作站:上海辰华仪器有限公司产品;P-1000 玻璃管拉制仪:美国 Sutter Instrument 公司产品;电化学工作站:实验室自制,可承受千伏级的高压,并实现恒定反应电位的输出(电路连接图可参考文献[14])。

### 1.2 样品与试剂

鲁米诺(色谱纯)、乙腈(HPLC 纯):美国 Sigma-Aldrich 公司产品;醋酸铵(分析纯):上海阿拉丁试剂有限公司产品;乙酸(分析纯):上海安耐吉试剂有限公司产品;氨水(分析纯):烟台铁塔试剂有限公司产品;30%过氧化氢(分析纯):烟台双双化工有限公司产品;去离子水:由 Milli-Q 超纯水仪制得,为减少水中溶解氧对反应体系的干扰,实验用去离子水均进行  $\text{N}_2$  鼓泡脱氧处理。

### 1.3 质谱条件

负离子检测模式,质量扫描范围  $m/z$  50~1 000;毛细管温度 275  $^\circ\text{C}$ ,毛细管电压 -35 V;

最大离子注入时间 10 ms(全扫描),管状透镜(tube lens)电压 -110 V;使用串联质谱分析时,碰撞诱导解离电压为 25~35 eV。

#### 1.4 电化学-微米管-质谱法

本实验室搭建的电化学-微米管-质谱装置示于图 2,其主体为 1 根具有微米尖端的高硼硅玻璃管,内径 1.56 mm,外径 2.00 mm,通过 P-1000 控制仪从玻璃管中间位置熔融拉断,获得约 5  $\mu\text{m}$  尖端。制备的微米管参数如下:温度 504,牵引力 5,速度 42,延迟 1,压力 500。此外,对所用微米管进行流速测试,在注入 60  $\mu\text{L}$  反应溶液后,可以持续获得约 32.55 min 的稳定离子流图,计算得出该微米管形成的电喷雾流速为 1.84  $\mu\text{L}/\text{min}$ 。该微米管兼备电化学反应池和电喷雾离子源,电化学反应控制部分由内置于玻璃管的两电极与实验室自制的电化学工作站连接组成,其中工作电极和辅助电极分别为直径 0.3、0.4 mm 的铂金丝,为避免两电极在管内接触导致电化学工作站短路,需在工作电极外套 0.5 mm 玻璃点样管,其两端与铂金丝熔合以隔断反应液浸入。

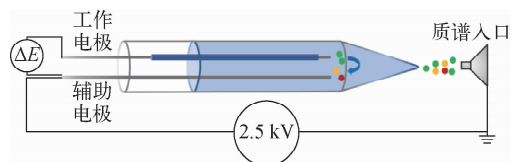


图 2 电化学-微米管-质谱装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of electrochemistry-micro tube-mass spectrometry platform

实验时,向玻璃管内注入 60  $\mu\text{L}$  反应液并置入 2 根电极,随后将玻璃管固定在三维调节架上,确保进样尖端正对质谱入口约 5 mm。两电极与电化学工作站连接,同时将质谱高压接到辅助电极上,工作电极和辅助电极的输入电压分别为(2.5 kV +  $\Delta E$ )和 2.5 kV,其中  $\Delta E$  为样品发生电化学反应所需的电压。通过该方式能够将电化学反应产生的物质实时送入质谱仪进行分析,实现瞬时态中间体的有效监测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂组成优化

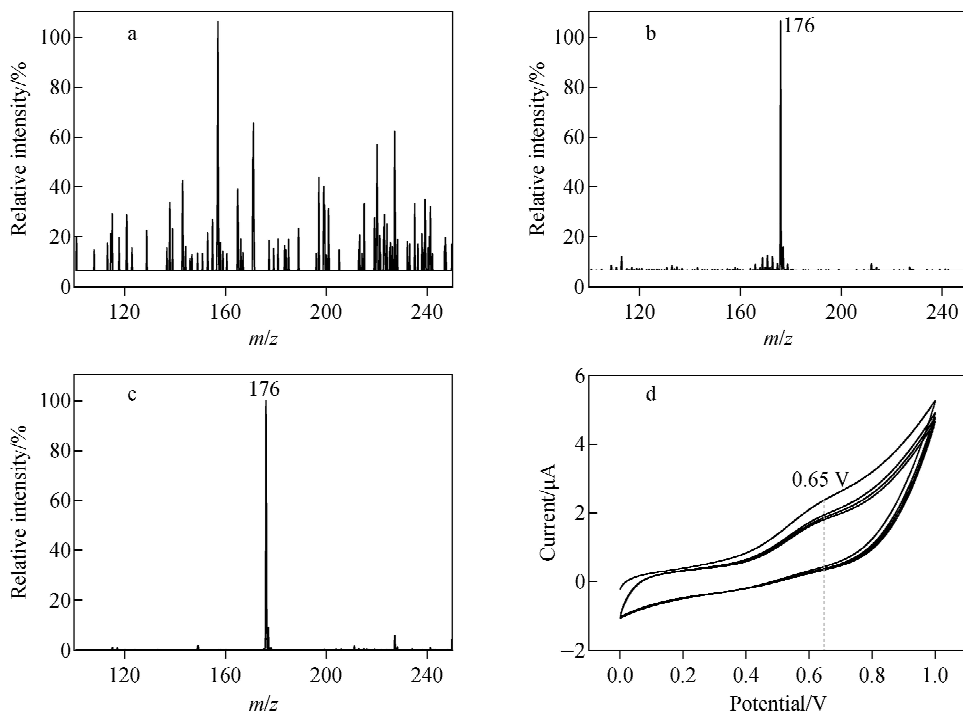
为获得鲁米诺最佳的质谱响应信号,首先

对溶剂组成进行筛选。鲁米诺在碱性水溶液中具有更好的溶解性以及发光表现<sup>[15-16]</sup>,并且 Haapakka 等<sup>[6]</sup>发现,相比于其他碱性环境,在 pH 11 条件下,鲁米诺展现了更优异的发光性能。因此,本实验利用氨水创造 pH 11 的碱性溶液环境,同时选择 0.1 mmol/L 醋酸铵作为电解质,以减少碱金属氢氧化物(如氢氧化钠、氢氧化钾)对质谱仪的损害。当仅使用去离子水作为溶剂配制 0.1 mmol/L 鲁米诺溶液时,获得的质谱图较为杂乱,难以观察到鲁米诺位于  $m/z$  176 的信号峰,示于图 3a。随后,向水溶液中添加乙腈并测试两者比例对鲁米诺质谱响应信号的影响。乙腈-水的体积比为 1:1 时的质谱图示于图 3b,虽然可以清楚地发现鲁米诺峰,但其周围仍存在若干杂峰,由于电化学反应产物峰的相对强度较低,需要进一步添加乙腈以减弱杂峰的干扰。当乙腈-水的体积比提高到 4:1 时, $m/z$  176 峰周边的杂峰几乎消失,能够实现微量反应产物在谱图中呈现,示于图 3c。因此,选择乙腈-水(4:1, V/V)溶剂进行后续的电化学-质谱实验。

为了实现鲁米诺最佳的电化学反应效率,在质谱表征前,使用标准三电极体系和 CHI660E 电化学工作站分析鲁米诺的循环伏安曲线,以明确氧化电位。选用 10 mL 的小烧杯作为电解池,内置直径 3 mm 铂金棒工作电极,多次弯曲旋绕的铂金丝辅助电极,饱和银/氯化银参比电极。使用乙腈-水(4:1, V/V)溶剂溶解鲁米诺和醋酸铵,配制成含有 0.1 mmol/L 鲁米诺和 0.1 mmol/L 醋酸铵的反应溶液,随后用氨水将该溶液调至 pH 11。在 0~1.0 V 扫描区间、100 mV/s 扫描速度下,鲁米诺的 3 圈循环伏安曲线示于图 3d,在 0.65 V 处观察到明显的氧化峰。因此,在随后的电化学-质谱实验中,采用自制电化学工作站向电极体系输入 0.87 V(由 (0.65 + 0.22) V 得到,所用参比电极标准电位为 0.22 V)低电压( $\Delta E$ ),以保证鲁米诺进行高效的电化学发光反应。

### 2.2 鲁米诺电化学发光反应机理研究

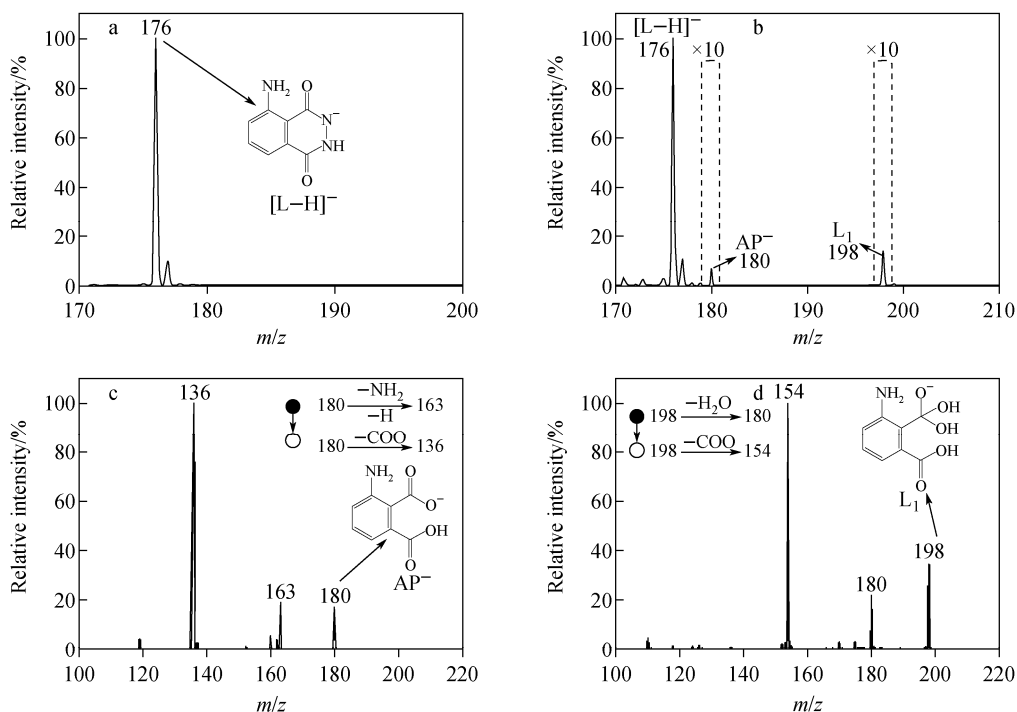
选用电化学-微米管-质谱装置在线分析鲁米诺电化学发光反应。反应电压  $\Delta E$  为 0 V、持续进样 6 min 后得到的鲁米诺质谱图示于图 4a,只在  $m/z$  176 处检测到鲁米诺单体失去



注: a. 水; b. 乙腈-水(1:1, V/V); c. 乙腈-水(4:1, V/V)

图3 0.1 mmol/L 鲁米诺在不同溶剂体系的质谱图(a, b, c)和循环伏安曲线(d)

Fig. 3 Mass spectra of 0.1 mmol/L Luminol in different solvent systems (a, b, c) and its cyclic voltammetry curve (d)



注: a.  $\Delta E=0$  V; b.  $\Delta E=0.87$  V; c.  $m/z$  180 二级质谱图; d.  $m/z$  198 二级质谱图

图4 0.1 mmol/L 鲁米诺电化学发光反应质谱图

Fig. 4 Mass spectra of the electrochemiluminescence reaction of 0.1 mmol/L Luminol

1个质子的 $[L-H]^-$ 峰,表明所选的离子化电压(2.5 kV)难以引发鲁米诺的电化学反应。

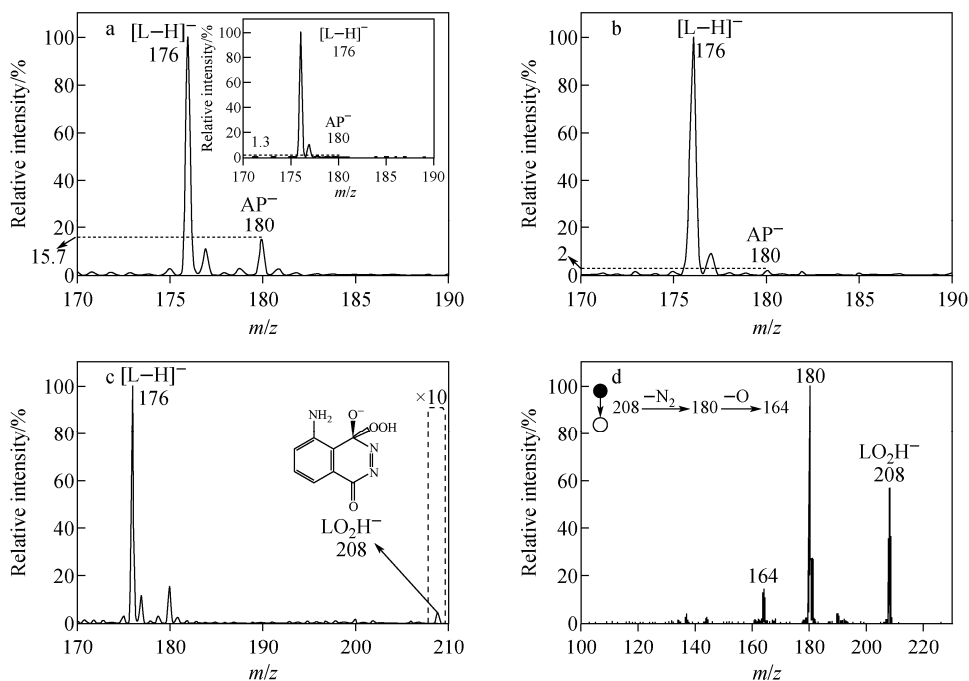
在输入 0.87 V 反应电压并持续 6 min 后,质谱图示于图 4b。相比于图 4a,分别在  $m/z$  180、198 处出现新的信号峰,推测为发光产物 3-氨基邻苯二甲酸( $AP^-$ )和 1 种反应中间体( $L_1$ )。随后,采用串联质谱技术对  $AP^-$  和  $L_1$  的分子结构进行解析,示于图 4c, $m/z$  180 产生的 2 个碎片峰分别为  $m/z$  163、136,其中  $m/z$  163 是由  $AP^-$  失去 1 个氨基( $NH_2$ )和 1 个氢原子(H)得到的,而  $m/z$  136 是由  $AP^-$  失去 1 个羧基( $COO$ )形成的,该结果与文献<sup>[17]</sup>中 3-氨基邻苯二甲酸( $AP^-$ )标准品的碎裂方式一致。相应的, $m/z$  198 的 2 个碎片峰位于  $m/z$  180、154 处,分别对应于失去 1 个水分子( $H_2O$ )和 1 个羧基( $COO$ ),示于图 4d。基于上述结果,2 种物质的分子结构分别示于图 4c、4d,该实验基本验证了图 1 中鲁米诺在碱性条件下经  $L_1$  生成  $AP^-$  发光的可能性。

### 2.3 鲁米诺-过氧化氢体系电化学发光反应机理研究

前期研究<sup>[18-20]</sup>发现, $H_2O_2$ 对鲁米诺电化学

发光强度具有明显的增益效应,为探究这一作用机理,向 0.1 mmol/L 鲁米诺溶液中加入 1 mmol/L  $H_2O_2$  作为共反应物,在 0.87 V 恒电压下记录该体系的电化学反应质谱图。添加  $H_2O_2$  和未添加  $H_2O_2$  的鲁米诺电化学-质谱图分别示于图 5a 和其中的插图,通过对比可以看出,添加  $H_2O_2$  后,中间产物  $AP^-$  ( $m/z$  180) 的相对峰强度由 1.3% 增强至 15.7%,近 10 倍的提升表明  $H_2O_2$  极大地促进了鲁米诺向  $AP^-$  的转化。文献<sup>[19]</sup>认为, $H_2O_2$  生成的超氧根阴离子自由基( $O_2^-$ )选择性地与鲁米诺阴离子自由基( $L^-$ )反应,加速了发光体  $AP^-$  的大量产生。为了验证此推论,向鲁米诺- $H_2O_2$  体系中加入 0.1 mmol/L 1,4-苯醌,其对  $O_2^-$  具有优秀的淬灭作用<sup>[21]</sup>。实验发现, $AP^-$  峰的相对峰强度由 15.7% 下降至 2%,示于图 5b,证明  $O_2^-$  是大量生成  $AP^-$  的关键因素。上述结果基本确认了  $H_2O_2$  存在条件下, $L^-$  经由  $O_2^-$  氧化形成发光物  $AP^-$  的反应路径。

为了进一步验证鲁米诺- $H_2O_2$  体系电化学发光反应机理,对图 1 中存在的另一中间体  $LO_2H^-$  ( $m/z$  208) 进行检测,示于图 5c。 $m/z$  208



注:a. 1 mmol/L  $H_2O_2$ ; b. 1 mmol/L  $H_2O_2$  + 0.1 mmol/L 1,4-苯醌; c.  $m/z$  208 质谱图; d.  $m/z$  208 二级质谱图

图 5 鲁米诺- $H_2O_2$  体系电化学发光反应质谱图

Fig. 5 Mass spectra of the electrochemiluminescence reaction of Luminol- $H_2O_2$

处的信号峰强度极低,推测是由于  $\text{LO}_2\text{H}^-$  生成后迅速参与下一步反应生成  $\text{AP}^{-*}$ , 导致其在溶液中的含量较少。随后,采用串联质谱技术对  $m/z$  208 进行结构解析,其二级质谱图示于图 5d,在离子诱导解离电压作用下, $\text{LO}_2\text{H}^-$  主要产生  $m/z$  180、164 碎片离子峰,其中  $m/z$  180 为  $\text{LO}_2\text{H}^-$  失去 1 个  $\text{N}_2$  得到,继续失去 1 分子 O 生成  $m/z$  164。该结果与  $\text{LO}_2\text{H}^-$  的分子结构基本相对应,由此确定该物质 ( $m/z$  208) 是鲁米诺- $\text{H}_2\text{O}_2$  体系电化学反应关键中间体,验证了高能态  $\text{AP}^{-*}$  源于  $\text{LO}_2\text{H}^-$  这一反应路径。

### 3 结论

本研究基于电化学-微米管-质谱技术对鲁米诺电化学发光反应进行实时在线监测。在碱性条件下,成功捕捉到关键反应中间体  $\text{L}_1$ 、 $\text{LO}_2\text{H}^-$  和发光产物  $\text{AP}^-$ , 并确认其化学结构。通过对比发现, $\text{H}_2\text{O}_2$  能够将鲁米诺向  $\text{AP}^-$  的转化效率提升近 10 倍,这源于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的  $\text{O}_2^-$  是增强鲁米诺电化学发光的关键物质。该结果可为鲁米诺电化学发光反应机理的推导提供直接的数据支持,也为后续更高效的鲁米诺电化学发光体系设计与应用提供理论参考。

### 参考文献:

- [1] FANG C, LI H L, YAN J L, GUO H M, TU Y F. Progress of the electrochemiluminescence biosensing strategy for clinical diagnosis with Luminol as the sensing probe[J]. 2017, 4(7): 1 587-1 593.
- [2] SUN Y Z, ZHANG Y P, MA L L, NIU X Y, MIAO M S, YANG H X. Multi-signal amplification electrochemiluminescence biosensor based on GO-CDTPA-AuNPs composites and PET-RAFT for ultrasensitive detection of KRAS G12C mutation[J]. Microchemical Journal, 2023, 191: 108 893.
- [3] SHEN K Y, ZHAN J L, SHEN L, XIONG Z P, ZHU H T, WANG A J, YUAN P X, FENG J J. Hydrogen bond organic frameworks as radical reactors for enhancement in ECL efficiency and their ultrasensitive biosensing[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(10): 4 735-4 743.
- [4] PRAOBOON N, TANGKUARAM T, KRUEFU V, KRUEFU V, POOKMANEE P, PHAISAN-SUTHICHOL S, KUIMALEE S, LAOROD-PHAN N, SATIENPERAKUL S. Fabrication of a simple 3D-printed microfluidic device with embedded electrochemiluminescence detection for rapid determination of sibutramine in dietary supplements[J]. Microchimica Acta, 2023, 190 (4): 145.
- [5] FENG M H, DAUPHIN A L, BOUFFIER L, ZHANG F F, WANG Z H, SOJIC N. Enhanced cathodic electrochemiluminescence of Luminol on iron electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(49): 16 425-16 431.
- [6] HAAPAKKA K E, KANKARE J J. The mechanism of the electrogenerated chemiluminescence of Luminol in aqueous alkaline solution[J]. Analytica Chimica Acta, 1982, 138: 263-275.
- [7] LI X J, SUN X, FAN D W, YAN T, FENG R, WANG H, WU D, WEI Q. A ternary quenching electrochemiluminescence insulin immunosensor based on  $\text{Mn}^{2+}$  released from  $\text{MnO}_2$  @ Carbon core-shell nanospheres with ascorbic acid quenching AuPdPt-MoS<sub>2</sub> @ TiO<sub>2</sub> enhanced Luminol[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2019, 142: 111 551.
- [8] CHEN R, WANG X, WU K Q, LIU S Q, ZHANG Y J. Voltammetric study and modeling of the electrochemical oxidation process and the adsorption effects of Luminol and Luminol derivatives on glassy carbon electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94: 17 625-17 633.
- [9] 安镜如,陈曦,陈恒. 碱性溶液中鲁米诺电化学发光的研究[J]. 分析化学, 1988, 16(2): 127-132.  
AN Jingru, CHEN Xi, CHEN Heng. Investigation of electrochemiluminescence of Luminol in aqueous alkaline solution[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1988, 16(2): 127-132(in Chinese).
- [10] ZHENG Q L, LIU Y, CHEN Q H, HU M H, HELMY R, SHERER E C, WELCH C J, CHEN H. Capture of reactive monophosphine-ligated palladium (0) intermediates by mass spectrometry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(44): 14 035-14 038.
- [11] 刘吉林,于凯,张洪,姜杰. 质谱离子源技术用于电化学反应机理研究的进展[J]. 化学学报,

- 2020, 78(6): 504-515.
- LIU Jilin, YU Kai, ZHANG Hong, JIANG Jie. Progress in the study of electrochemical reaction by mass spectrometric ionization sources[J]. Acta Chimica Sinica, 2020, 78(6): 504-515 (in Chinese).
- [12] LIU J L, YU K, ZHANG H, HE J, JIANG J, LUO H. Mass spectrometric detection of fleeting neutral intermediates generated in electrochemical reactions[J]. Chemical Science, 2021, 12(27): 9 494-9 499.
- [13] ZHANG X M, LU W F, MA C, WANG T, ZHU J J, ZARE R N, MIN Q H. Insights into electrochemiluminescence dynamics by synchronizing real-time electrical, luminescence, and mass spectrometric measurements[J]. Chemical Science, 2022, 13(21): 6 244-6 253.
- [14] 于凯, 张铭旺, 洪子英, 张洪, 姜杰. 电化学-微米电喷雾-质谱技术用于间甲苯胺电化学氧化机理研究[J]. 质谱学报, 2021, 42(4): 462-469.
- YU Kai, ZHANG Mingwang, HONG Ziyang, ZHANG Hong, JIANG Jie. Real-time detection of *m*-toluidine electrooxidation using electrochemistry-micro electrospray ionization-mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(4): 462-469 (in Chinese).
- [15] BUSHIRA F A, KITTE S A, WANG Y, LI H J, WANG P, JIN Y D. Plasmon-boosted Cu-doped TiO<sub>2</sub> oxygen vacancy-rich luminol electrochemiluminescence for highly sensitive detection of alkaline phosphatase[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(45): 15 183-15 191.
- [16] CHENG S T, LIU H M, ZHANG H, CHU G L, GUO Y M, SUN X. Ultrasensitive electrochemiluminescence aptasensor for kanamycin detection based on silver nanoparticle-catalyzed chemiluminescent reaction between Luminol and hydrogen peroxide[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2020, 304: 127 367.
- [17] HUANG K, SUN Y H, LIU L, HU C Y. Chemiluminescence of 3-aminophthalic acid anion-hydrogen peroxide-cobalt(II)[J]. Luminescence, 2020, 35(3): 400-405.
- [18] WU X P, CHAI Y Q, YUAN R, CHEN S H, ZHANG M H, ZHANG J J. Hemin functionalized multiwalled carbon nanotubes as a matrix for sensitive electrogenerated chemiluminescence cholesterol biosensor[J]. Electroanalysis, 2013, 25(12): 2 700-2 706.
- [19] GARCIA-SEGURA S, CENTELLAS F, BRILLAS E. Unprecedented electrochemiluminescence of luminol on a boron-doped diamond thin-film anode. Enhancement by electrogenerated superoxide radical anion[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(29): 15 500-15 504.
- [20] 王琦, 郑行望, 章竹君, 王晓兰. 电还原鲁米诺电化学发光法测定过氧化氢[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2002, 30(3): 83-86.
- WANG Qi, ZHENG Xingwang, ZHANG Zhujun, WANG Xiaolan. Electrochemiluminescence detecting hydrogen peroxide with electro-reducing luminol[J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2002, 30(3): 83-86 (in Chinese).
- [21] STYLIDI M, KONDARIDES D I, VERYKIOS X E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(3): 189-201.

(收稿日期: 2023-04-15; 修回日期: 2023-06-08)