

技术进展

电化学发光分析法检测痕量金属离子研究进展

图孟格勒^{1,2}, 谢巍^{1,2}, 王晓蓉^{1,2}, 张恒³, 赵静⁴, 张培立^{3*}

- (1. 中国石油塔里木油田分公司实验检测研究院, 新疆 库尔勒 841000;
2. 新疆超深油气重点实验室, 新疆 库尔勒 841000;
3. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;
4. 大连理工大学生物工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:综述了电化学发光(ECL)金属离子检测体系的发展现状,对其关键组成要素及调控策略进行了系统梳理,总结了其在重金属及稀土离子检测中的应用进展,并对未来发展方向进行了展望。

关键词:电化学发光;金属离子检测;稀土元素

中图分类号:TQ151.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S2-0017-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.004

Research progress in electrochemiluminescence detection of trace metal ions

TUMENG Ge-le^{1,2}, XIE Wei^{1,2}, WANG Xiao-rong^{1,2}, ZHANG Heng³, ZHAO Jing⁴, ZHANG Pei-li^{3*}

- (1.The Experimental Testing and Research Institute of Tarim Oilfield Branch, China National Petroleum Corporation, Korla 841000, China; 2.Xinjiang Ultra-Deep Oil and Gas Key Laboratory, Korla 841000, China;
3.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
4.School of Bioengineering, Dalian University of Technology Dalian 116024, China)

Abstract: This review summarizes the current research status of electrochemiluminescence (ECL)-based metal ion detection systems, provides a systematic overview of their key components and associated modulation strategies, outlines the latest advances in their applications for detecting heavy metal ions and rare earth ions, and presents an outlook on future research directions.

Key words: electrochemiluminescence; metal ion detection; rare earth elements

目前常用的测量金属离子含量的方法有光谱法(ICP-OES)、电化学法、荧光法等,但由于海水、油田采出水中的离子浓度非常低,测量前需要特殊处理且分析成本高不适用于直接现场测量,这些仪器在用于测量时存在局限性。因此,有必要开发一种克服这些问题的金属检测系统。ECL系统是可以满足这一要求的一种分析方法。除常规金属离子外,随着经济的发展稀土元素开始被广泛关注。稀土元素具有稳定的化学性质、可控性强和无放射性等优点,目前已被广泛应用在油田示踪领域,通过检测离子浓度反应油藏状况,因此,研究稀土金属的检测方法同样是关键且必要的。

ECL也称电致化学发光,是一种结合了电化学与化学发光优良特性的发光检测技术,原理是通过

电化学活性物质在电极表面的高能量电子转移过程时,产生处于不稳定激发态的高活性物质,最终返回到基态后产生发光。ECL与化学反应而产生的化学发光(CL)及吸收光子而产生的光致发光(PL)的不同之处在于ECL是将电能转换为光,ECL比CL更容易通过改变施加电位来调节;与PL相比,ECL不需要额外的光源,不会产生背景干扰。ECL与化学反应和电化学响应有关,不同于受半导体材料中电子和空穴辐射复合影响的电致发光方法。ECL系统是一项相对较新的技术,可精确控制ECL反应、低成本效益、设备简单、快速响应和宽动态范围等突出的内在优势,引起了分析人员的广泛关注^[1]。

ECL系统具有很高的灵敏度和选择性,因此,该系统已广泛应用于环境分析金属离子水平的检测。

收稿日期:2026-04-10;修回日期:2026-06-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21978040)

作者简介:图孟格勒(1987-),男,本科,工程师,研究方向为油田化学,147743003@qq.com;张培立(1982-),男,博士,副教授,研究方向为油田化学,通讯联系人,peilizhang@dlut.edu.cn。

当金属离子与特定的发光团、共反应物相互作用时,通过 ECL 信号强度的增加或减少来进行金属分析。ECL 具有优异的灵敏度和极低的检测限,如 $\text{Hg}(\text{II})$ 为 $3.3 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$, $\text{Pb}(\text{II})$ 为 $3.1 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$, $\text{Cu}(\text{II})$ 为 $3.33 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ 。此外,其他金属也可以应用 ECL 系统,如 $\text{Cd}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 等离子。ECL 系统通过再修饰的发光团、共反应物、适配体或电极用于检测较低含量的金属离子具有重要的工程作用。

1 电化学发光系统的原理及组成结构

1.1 电化学发光

在典型的 ECL 体系中,金属离子通过与发光基团、共反应物或其他组成部分之间的静态作用,影响体系响应;与此同时,金属离子也可以与处于激发态的发光物质发生碰撞,导致发光猝灭,通过监测光强变化对体系内金属离子进行定量分析。

金属离子 ECL 分析的应用最早可追溯至 1980 年,Haapakka 等首次报道了其在铜离子 (Cu^{2+}) 检测中的使用。从 2014 年开始,构建不同发光团/共反应物体系 ECL 传感器的研究显著增加,并形成了丰富的应用基础。因此,对现有金属离子 ECL 传感器的设计策略与响应机制进行系统性梳理具有重要意义。

ECL 发光过程的起始环节是在电极界面生成自由基离子,这些中间产物通过均相的电子转移反应相互作用,形成激发态分子^[2]。随后,激发态物质跃迁至基态并发出光子,波长由激发态与基态之间的能级差决定,这一发光信号即为检测所依赖的 ECL 响应。

研究表明,发光团激发态的生成可经由 3 类路径实现:基于电子转移的发光反应;通过化学断键过程生成激发态;利用高能热电子诱导发光。其中,第一种电子转移机制是最为常见且广泛应用于金属离子检测的 ECL 反应路径^[3]。该机制通常涉及 3 个不同的化学物种或同一物质的 2 种氧化还原态之间的电子转移^[4],实现激发态的形成,并具有一定的可逆性。而断键反应路径则往往涉及不可逆的步骤,发光团在生成激发态后仅发光 1 次。第三种机制通过向电解质中注入高动能热电子,从而激发发光反应。

在电子转移路径中,又可进一步细分为 2 种基本机制:湮灭机制与共反应物机制。在湮灭机制中,通过施加特定的电位,使受体(A)与供体(D)在电

极表面分别发生还原与氧化反应,形成 A^- 与 D^+ 2 种活性中间体。这些中间体在溶液中扩散后发生电子转移反应,形成激发态 A^* 并产生光信号。值得注意的是,供受体可以为不同分子,也可以是同一分子在不同电化学状态下的表现。然而,湮灭机制受限于一些因素,如有机溶剂的使用限制、猝灭作用以及氧的电化学活性等问题,从而影响适用范围。

为克服上述限制,研究者开发了共反应物机制。该机制通过引入协同反应分子来提高发光团的氧化或还原稳定性,从而增强 ECL 发光效率和检测灵敏度。

1.2 ECL 系统组成结构

构建 ECL 系统包括发光团、共反应物以及电极 3 个关键组成部分(表 1)。在金属离子传感器的应用中,使用的发光团主要有鲁米诺、钌(II)配合物和量子点,而常见的共反应物则为过氧化氢(H_2O_2)、过氧硫酸盐和三甲胺(TPA)。这些发光团/共反应物体系已被应用于多种类型的电极上,其中以碳基电极使用最为广泛。此外还包括贵金属电极、氧化铟锡(ITO)电极以及丝网印刷电极。为了增强传感器的灵敏度与选择性,研究人员通常对发光团、共反应物和电极表面进行多种修饰。

表 1 ECL 系统组分概述

一级分类	二级分类	组分名称	说明
电化学发光体系	电极	贵金属电极	金、铂等贵金属电极,导电性优异
		玻碳电极	碳基工作电极,应用广泛
		ITO 导电玻璃	透明导电工作电极
	发光团	鲁米诺	有机小分子发光试剂
		三联吡啶钌	金属配合物发光试剂
		量子点	纳米晶类发光材料,发光波长可调
	共反应物	三甲胺	经典还原型共反应物
		过二硫酸盐	氧化型共反应物
		过氧化氢	常用氧化型共反应物

1.2.1 发光团

在 ECL 体系中,发光团起着核心作用。发光团在从激发态返回到基态的过程中会发射光子,其发光效率直接影响金属离子检测的灵敏度和准确性。常用的发光团可分为 3 类:有机发光团;无机发光团;纳米材料发光团。尽管近年来新型发光团不断被开发,但目前在金属离子检测领域应用最广泛的仍是鲁米诺、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 以及量子点类材料。

鲁米诺及其衍生物具有动态范围宽、发光效率

高、氧化电位低、成本低等优点,因此在碱性 ECL 系统中得到了广泛的应用。 H_2O_2 产生的活性氧,如超氧自由基阴离子(O_2^-)和羟基自由基存在时会促使鲁米诺产生发光反应。在阳极 ECL 体系中,鲁米诺首先被电化学氧化,然后与活性氧反应生成激发态物质 3-氨基邻苯二甲酸盐,最终发出波长为 425 nm 的光^[5](图 1)。鲁米诺及其衍生物已被用作 ECL 发光团,用于检测痕量金属水平。

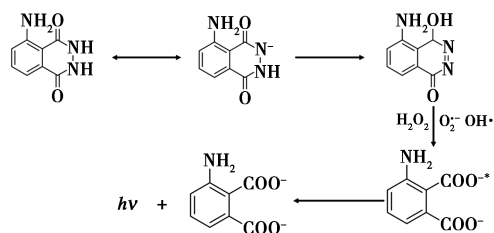


图 1 鲁米诺在碱性环境下的发光机理

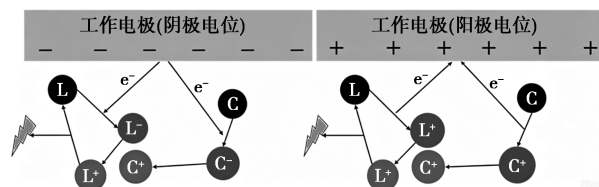
20 世纪 80 年代初,鲁米诺作为发光团被成功应用于 $\text{pH} = 10.15$ 的甘氨酸缓冲溶液和 pH 为 10 的 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$ 溶液中测量 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 。在碱性溶液中,金属存在时鲁米诺的 ECL 强度降低。同时,Zhang 等^[6]研究了鲁米诺在弱酸溶液中的电化学行为,以测量 $\text{Co}(\text{II})$ 。在 pH 为 4.0 的柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液中,ECL 鲁米诺强度接近于零,本底信号很低。然而,当在 Pt 电极上施加脉冲电位时, $\text{Co}(\text{II})$ 的存在有效地增强了鲁米诺- H_2O_2 的 ECL。

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 同样是一种被广泛应用的发光团。具有以钌离子为中心核和联吡啶基为配体的复杂结构,具有光学和化学性质,被广泛用作 ECL 发光团。然而, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在碱性环境中会产生强烈的背景光^[7],因此一些研究利用其衍生物作为发光团。

许多研究通过各种修饰技术来提高钌(III)作为发光团的效率。Ma 等^[8]将聚酰胺树枝状聚合物(G4-PAMAM)和 Hg 特异性寡核苷酸结合,创造了一种 ECL 探针,用于检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子。Deng 等^[9]利用 PAMAM 树状大分子和高指数金纳米颗粒(HIFAuNPs)通过 g-四聚体形成检测 $\text{Pb}(\text{II})$ 。制备了 HIFAuNPs 作为纳米载体,通过 N/Au 相互作用结合 PAMAM 树状聚合物。 $\text{Ru}-\text{COOH}$ 的 ECL 发光团与 PAMAM 共价结合,产生自增强 ECL 发光团,因为 PAMAM 可以作为有效的共反应物通过分子内共反应。在自增强 ECL 发光团中,发光团与共反应物之间的电子转移距离非常近,从而提高了 ECL 效率。

1.2.2 共反应物

共反应物是一种产生高活性中间物质的化学物质,可以快速驱动氧化或还原的发光团占据所需的激发态。由于只涉及 1 个电势步骤,因此共反应物途径在实验中相对简单。发光团和共反应物同时发生相同的氧化还原过程,要么转化为氧化的发光团和氧化的共反应物,要么转化为还原的发光团和还原的共反应物(图 2)。在该途径中,共反应物自由基诱导氧化发光团(或还原发光团)达到激发态,然后再返回至基态时立即发光。因此,该 ECL 体系涉及 2 个重要过程,即涉及化学和电化学反应的发光团激发过程和发光过程。基于相应的机理,开发了 2 种类型的共反应物途径,即 ECL 氧化还原法和 ECL 还原氧化法^[10]。



L、C 分别代表发光团、共反应物

图 2 ECL 体系中的共反应物途径
(氧化-还原机制和还原-氧化机制)

在氧化-还原机制中,发光团和共反应物都在初始阶段被氧化,而在还原-氧化机制中,2 个反应物都先被还原。一般来说,共反应物途径的机制遵循下面几个步骤。首先,由于电极上施加了一定的电位,这一机制从发光团和共反应物形成中间物质开始。下一阶段是通过共反应物中间物质的分解生成强还原或氧化自由基离子。然后,自由基与发光团中间物质发生反应,达到发光团的激发态。最后,被激发的发光团通过发光返回基态,该光为 ECL 信号。因此,基于共反应物的 ECL 分析具有高灵敏度和选择性。选择合适的发光团和共反应物可以获得某些化学物质在极低的检测限下的 ECL 结果。

1.2.3 电极

ECL 是由电极表面的电化学反应所引发的,因此电子转移高度依赖于电极材料。电极特性包括电子转移速率、电位窗口、低背景电流、高电活性表面积、可重复的电极表面、高电极表面稳定性以及对于某些特定反应物而言的疏水电极表面^[11]。在金属离子检测研究中,广泛使用的电极包括玻碳电极(GCE)、贵金属电极、ITO 导电玻璃电极和纸基电极。但这些未改性的电极产生的 ECL 信号较弱,因

此需要对其进行改进。目前已经开发了几种方法,例如电沉积、自组装和原位生长等。

GCE 作为一种电极具有良好的特性,例如宽的电位窗口、高导电性和硬度,以及抗化学腐蚀的能力,但容易受到污染物的污染和吸附,这些污染物会堵塞表面活性位点^[12],导致结果的重复性较差。目前已有通过金纳米颗粒(AuNPs)、ZnS 纳米颗粒的修饰使 GCE 的灵敏度及电化学信号强度显著增强^[13]。如图 3 所示,在 GCE 表面逐步修饰功能材料,形成稳定的界面结构;随后引入特定识别单元,通过相互作用实现选择性结合;在此基础上进一步负载 CuS 等功能纳米材料,增强电子传递或调控发光行为;最终在外加电位激发下产生电化学发光信号,且随着体系中目标物的存在与结合,电极表面发光强度发生变化,从而实现对目标物的灵敏检测^[14]。

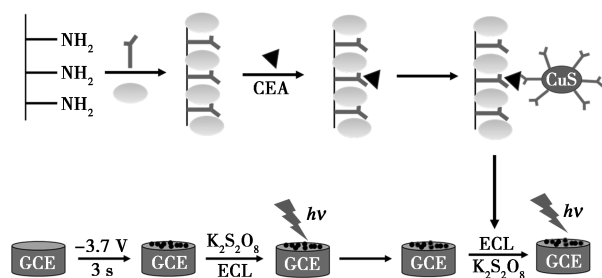


图 3 GCE 应用于 ECL 示意图

铂和金电极在电化学领域被广泛应用,这是因其电子转移反应速度极快。它们常被用以评估有机溶剂中的新型发光团。这种电极具有诸多优点,如出色的稳定性、高导电性。但缺点同样不容忽视,如易氧化以及材料昂贵等,硫化镉/锌硫化物量子点的发光团通过电沉积在裸金电极上显示出高电化学发光强度和良好的稳定性^[15]。目前铂已被用作工作电极来测量铜(Ⅱ)与 Hg(Ⅱ)的离子浓度。

在电化学发光传感器中,已开发出 ITO 电极用于检测金属离子,形式包括纯 ITO 和经过改性的 ITO,具有成本低、使用方便等优点。然而也存在缺点,例如电子转移速率低、低灵敏度和小电位窗口。为了实现高 ECL 活性,可以对 ITO 进行金属纳米粒子(如金纳米粒子或铂纳米粒子)的修饰,这些纳米粒子能够有效地催化发光体/反应物系统的电化学反应^[16]。

2 ECL 在金属离子检测中的应用

ECL 相比于荧光法、电化学法等检测金属离子

具有较低的检测限度及精确性,已被广泛研究和应用,而 Cu、Hg 等金属元素的检测研究最多也更为完善。

Cu(Ⅱ)的电化学发光检测通常使用改性量子点和 $K_2S_2O_8$ 作为 ECL 系统中测量 Cu(Ⅱ)的发光团和共反应物。Cu(Ⅱ)与 S^{2-} 的结合是 ECL 体系发展的重要组成部分。Hu 等^[17]使用还原石墨烯氧化 CdTe 量子点(RGO-CdTe 量子点)作为发光团, H_2O_2 作为共反应物来检测 GCE 电极上的 Cu(Ⅱ)含量,该体系中 Cu(Ⅱ)离子的存在对 ECL 发光产生了良好的猝灭效应。在 $10^{-14} \sim 10^{-4}$ mol/L 的测量范围内,获得了 3.33×10^{-15} mol/L 左右的低 LOD 值。一些研究表明,在 Cu(Ⅱ)离子存在下,ECL 信号具有猝灭效应,因为来自发光团激发态的电子更容易移动到 Cu(Ⅱ)^[18]。

除 S^{2-} 外,Zhang 等^[19]开发了一种 CQDs-TMPyP/ $S_2O_8^{2-}$ 来检测 Cu(Ⅱ)。由于 CQDs 表面丰富的氨基与 Cu(Ⅱ)离子结合形成铜胺,在 Cu(Ⅱ)存在的情况下,CQDs-TMPyP 具有明显的猝灭作用,能够显著降低发光基团的强度。Zhang 等^[20]使用 TSPP/ $K_2S_2O_8$ ECL 系统选择性灵敏地检测 Cu(Ⅱ),Cu(Ⅱ)可能通过共价键与吡咯环的氮原子发生反应,也可能与卟啉分子的另一个氮原子发生反应,进而导致 ECL 信号的减弱。Xia 等^[21]报道了 g- C_3N_4 及其修饰的发光团,以了解 Cu(Ⅱ)离子的存在对产生的 ECL 强度的影响。Cu(Ⅱ)/Cu(Ⅰ)的氧化还原电位介于 g- C_3N_4 的价电位和 g- C_3N_4 的传导电位之间,因此电子更容易从 g- C_3N_4 的传导电位转移到 Cu(Ⅱ)。因此,Cu(Ⅱ)离子存在时,g- C_3N_4 的 ECL 信号强度显著降低。Chen 等^[18]在使用黑磷量子点(BPQDs)发光团和 $S_2O_8^{2-}$ 共反应物时也提出了相同的机制。胡晓蝶等^[22]开发一种金属有机凝胶以 $K_2S_2O_8$ 作为共反应试剂,实现对 Cu(Ⅱ)的快速和灵敏检测。

Hg(Ⅱ)是目前评估最为广泛的电化学发光系统金属离子。先前的研究发现 Hg(Ⅱ)离子的检测极限非常低,约为 10^{-16} mol/L。Lei 等^[23]使用 PTCA 作为发光团、 $S_2O_8^{2-}$ 作为共反应物、Ag(Ⅰ)作为加速剂来研究电化学发光系统。在修饰的 GCE 电极上 Hg(Ⅱ)离子的测量分析范围为 $10^{-15} \sim 10^{-10}$ mol/L,检测限值为 3.3×10^{-16} mol/L。目前已经成功开发了各种电化学发光系统来检测 Hg(Ⅱ)离子。

不同的发光团、共反应物以及改良的电极已被用于获得最低的检测限值。钨(Ⅲ)的衍生物是用

于检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子应用最广泛的发光团,其次是改良的量子点和鲁米诺相关衍生物。尽管目前有报道无需共反应物的电化学发光系统^[24],但用于检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 的最成熟的共反应物是 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 TPA,除此之外,一些研究发现金纳米颗粒和 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子具有很强的特异性金属亲和作用,从而形成 Au-Hg 合金,这在加速 H_2O_2 的分解以产生活性氧物质以及最终提高鲁米诺的电化学发光强度方面发挥着重要作用。Cao 等^[25]通过分析作为发光团的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和作为共反应物的 $\text{Au-g-C}_3\text{N}_4$ NSs 的比率响应,研究了 Au-Hg 合金的形成。金纳米颗粒修饰的碳氮化物纳米片($\text{Au-g-C}_3\text{N}_4$ NSs)可以作为出色的电极上的阴极共反应物,用于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 。 $\text{Hg}(\text{II})$ 与金纳米颗粒之间的特定相互作用抑制了 $\text{Au-g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片的活性,从而导致阴极电化学发光信号的降低。这种独特的相互作用生成了一种性能优异的电化学发光传感器,具有良好的稳定性、高选择性和灵敏度。

研究发现 S^{2-} 对 $\text{Hg}(\text{II})$ 的强亲和力可以抑制发光体的激发态,原因是 $\text{Hg}(\text{II})$ 离子在发光体表面通过形成 Hg-S 键而发生螯合,从而抑制了激发态的形成。利用这一猝灭效应开发了多种 ECL 检测方法,硫化铈纳米晶体(EuS NCs)以及二硫代巯基修饰的铜纳米簇/碳氮化物纳米复合物(DTTCuNCs/CNNS)用作检测 $\text{Hg}(\text{II})$ 的发光体,原理就基于这种猝灭效应^[26]。

一些研究已经构建了 ECL 系统来检测铁(III)。Lei 等^[27]成功构建了基于 Benzo 的 ECL 传感器作为发光团修饰的玻璃碳电极和 4-(2-羟乙基)-1-哌嗪-乙磺酸(HEPES)作为助反应物共存。随着 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度的增加,Benzo 的发光明显猝灭,在 $3 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 范围内测得 $\text{Fe}(\text{III})$,LOD 值约为 $4.1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。

作为典型的重金属离子, $\text{Pb}(\text{II})$ 的检测同样被广泛研究。Zhao 等^[28]实现了一种不同的 ECL 系统来检测 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 和 TPA 分别作为发光团和共反应物。他们设计了银纳米粒子作为信号探针,并将它们与捕获 DNA 结构结合起来,构建了用于检测铅(II)的超灵敏的开关 ECL。在 $10^{-14} \sim 10^{-8} \text{ mol/L}$ 的测量范围内,采用改性 GCE 电极测得的 LOD 值达到 $1.9 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$ 。

除上述提到的金属离子,其他离子如 $\text{Ag}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{As}(\text{III})$ 等离子也逐渐成为 ECL 研究的热点。基于 ECL 的金属离子检测体系在设计策略上

不断创新,发光团的选择、共反应物的优化以及识别元件的协同构建,使得多种重金属离子检测在灵敏度、选择性和响应机制上均表现出良好性能,为环境监测与生物分析提供了有力工具。

3 总结与展望

当前已报道的 ECL 金属传感器在实验环境中表现优异,但真正实现商业化的产品仍较少。这主要源于系统组成、检测对象复杂性、方法拓展性及设备便携性等方面尚未完全成熟。

ECL 系统的性能高度依赖其核心组成部分,包括发光团、共反应物以及电极材料。为了获得更强的发光信号和更高的检测效率,研究者需开发结构新颖、对金属离子具有特异性识别能力的新型分子体系。目前 ECL 技术主要针对无机形式的金属离子,而现实样品中大量金属元素往往以有机络合态存在,结合更为稳定、结构更为复杂。如何有效打破这些稳定结构,实现金属的释放与精准检测,成为制约技术深入发展的重要瓶颈。因此,构建能够实现多金属离子同时识别的 ECL 系统不仅具有重要意义,也对传感体系的设计提出了更高要求。

ECL 目前更多用应用在重金属离子检测方面,而稀土元素离子由于独特的电子结构和复杂的化学行为,在能源、环境、电子及国防等领域中具有不可替代的重要作用,因此稀土元素离子检测同样至关重要,但由于其浓度极低,亟需一种检测灵敏度高且特异性强的测试方法,而 ECL 技术凭借高灵敏度、低检测限和良好的可控性,在稀土离子检测方面逐渐展现出巨大潜力。

在电化学测试技术方面,目前 ECL 检测多采用 CV 法,但该方法在灵敏度或适应性方面仍有一定局限,其他如计时安培法、阳极溶出伏安法或方波脉冲伏安法等手段则为信号获取提供了新的可能。此外,如何将 ECL 检测系统小型化、便携化,并实现现场即时测定,也是未来发展的重要方向。相比传统分析方法,电化学传感器具备天然的便携和可操作优势,将其与微型化设计、集成数据处理及无线传输等现代技术结合,有望推动 ECL 技术从实验室走向现实应用。

推动 ECL 金属离子传感器发展,不仅需要材料层面不断创新,在检测机制上深入探索,更需要结合工程手段实现设备的实用化。这一领域的发展将为环境监测、食品安全以及生物医学分析等带来更高效、低成本、易操作的解决方案。

参考文献

- [1] Zhao W W, Xu J J, Chen H Y. Photoelectrochemical detection of metal ions[J]. *Analyst*, 2016, 141(14): 4262–4271.
- [2] Babamiri B, Bahari D, Salimi A. Highly sensitive bioaffinity electrochemiluminescence sensors: Recent advances and future directions[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2019, 142: 111530.
- [3] Meng C, Knežević S, Du F, *et al.* Recent advances in electrochemiluminescence imaging analysis[J]. *Escience*, 2022, 2(6): 591–605.
- [4] Bertoncello P, Ugo P. Recent advances in electrochemiluminescence with quantum dots and arrays of nanoelectrodes[J]. *ChemElectroChem*, 2017, 4(7): 1663–1676.
- [5] Liu G, Yuan Y, Wang J. Hemin/G-quadruplex DNAzyme nanowires amplified luminol electrochemiluminescence system and its application in sensing silver ions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(43): 37221–37225.
- [6] Zhang L, Zhou J, Hao Y, *et al.* Determination of Co^{2+} based on the cobalt(II)-catalyzed electrochemiluminescence of luminol in acidic solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(16): 3414–3419.
- [7] Gao Y, Wang T, Liu F. Determination of Cu^{2+} in drinking water based on electrochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ and cyclam[J]. *Electroanalysis*, 2017, 29(2): 441–447.
- [8] Ma F, Zhang Y, Qi H, *et al.* Ultrasensitive electrogenerated chemiluminescence biosensor for the determination of Mercury ion incorporating G4 PAMAM dendrimer and $\text{Hg}(\text{II})$ -specific oligonucleotide[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2012, 32(1): 37–42.
- [9] Deng W, Hong L R, Zhao M, *et al.* Electrochemiluminescence-based detection method of lead(II) ion via dual enhancement of intermolecular and intramolecular co-reaction[J]. *Analyst*, 2015, 140(12): 4206–4211.
- [10] Abdussalam A, Xu G. Recent advances in electrochemiluminescence luminophores[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(1): 131–146.
- [11] Kerr E, Alexander R, Francis P S, *et al.* A comparison of commercially available screen-printed electrodes for electrogenerated chemiluminescence applications[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 8: 628483.
- [12] Wang L, Luo D, Qin D, *et al.* Cathodic electrochemiluminescence of a CdSe/ZnS QDs-modified glassy carbon electrode and its application in sensing of Pb^{2+} [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(4): 1395–1400.
- [13] Chen S, Zheng Y, Zhang B, *et al.* Cadmium ions mediated turn-on electrogenerated chemiluminescence of ZnS nanoparticles for highly selective cadmium detection in seafood[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2023, 1266: 341363.
- [14] Yu X, Shen Q, Yu M, *et al.* An intense cathodic electrochemiluminescence from carbon-nanosheets in situ grown on glassy carbon electrode and application in immunoanalysis via biometallization strategy[J/OL]. *Microchimica Acta*, 2024, 191(9). [2025-07-21].
- [15] Zhao G, Li X, Zhao Y, *et al.* Electrochemiluminescence assay of Cu^{2+} by using one-step electrodeposition synthesized CdS/ZnS quantum dots[J]. *Analyst*, 2017, 142(17): 3272–3277.
- [16] Wang D M, Gai Q Q, Huang R F, *et al.* Label-free electrochemiluminescence assay for aqueous Hg^{2+} through oligonucleotide mediated assembly of gold nanoparticles[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2017, 98: 134–139.
- [17] Hu F X, Wang J, Chen S, *et al.* Enhanced electrochemiluminescence from reduced graphene oxide-CdTe quantum dots for highly selective determination of copper ion[J]. *Luminescence*, 2019, 34(7): 666–672.
- [18] Chen J, Wang Q, Liu X, *et al.* Black phosphorus quantum dots as novel electrogenerated chemiluminescence emitters for the detection of Cu^{2+} [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(34): 4680–4683.
- [19] Zhang X, Hou X, Lu D, *et al.* Porphyrin functionalized carbon quantum dots for enhanced electrochemiluminescence and sensitive detection of Cu^{2+} [J]. *Molecules*, 2023, 28(3): 1459.
- [20] Zhang J, Devaramani S, Shan D, *et al.* Electrochemiluminescence behavior of meso-tetra(4-sulfonatophenyl) porphyrin in aqueous medium: Its application for highly selective sensing of nanomolar Cu[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(25): 7155–7163.
- [21] Xia B, Chu M, Wang S, *et al.* Graphene oxide amplified electrochemiluminescence of graphitic carbon nitride and its application in ultrasensitive sensing for Cu^{2+} [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 891: 113–119.
- [22] 胡晓蝶, 王雅迪, 李慧萧, 等. 钽基金属有机凝胶的电化学发光及其在中药材铜离子检测中的应用研究[J]. *中南药学*, 2025, 23(6): 1658–1663.
- [23] Lei Y M, Wen R X, Zhou J, *et al.* Silver ions as novel coreaction accelerator for remarkably enhanced electrochemiluminescence in a PTCA- $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ system and its application in an ultrasensitive assay for Mercury ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(11): 6851–6858.
- [24] Huang J, Dong R, Habibul M, *et al.* An electrochemiluminescence aptasensor based on poly(aniline-luminol)/graphene oxide/chitosan for ultra-sensitive detection of Hg^{2+} [J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(12): 12945–12958.
- [25] Cao S P, Luo Q X, Li Y J, *et al.* Gold nanoparticles decorated carbon nitride nanosheets as a coreactant regulate the conversion of the dual-potential electrochemiluminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ for Hg^{2+} detection[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(42): 5625–5628.
- [26] Liu H, Gao X, Zhuang X, *et al.* A specific electrochemiluminescence sensor for selective and ultra-sensitive mercury(II) detection based on dithiothreitol functionalized copper nanocluster/carbon nitride nanocomposites[J]. *Analyst*, 2019, 144(14): 4425–4431.
- [27] Lei Y, Qiu F, Jin X Y, *et al.* A high-sensitive sensor with HEPES-enhanced electrochemiluminescence of benzo[3,4]uril for Fe^{3+} and its application in human serum[J]. *Analyst*, 2020, 145(5): 1810–1816.
- [28] Zhao Y, Zhang Y, Jie G. An “on-off” electrochemiluminescence biosensor based on DNA nanotweezer probe coupled with tripod capture DNA for high sensitive detection of Pb^{2+} [J]. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2021, 326: 128985. ■