

ZIF-67 纳米片介导的 luminol 化学发光及水中过氧化氢的测定

谢建新¹, 孙红梅², 刘语涵², 李树光³, 陈文静^{*2}

(1. 黔南民族师范学院 化学化工学院, 贵州 都匀 555800; 2. 玉溪师范学院 化学生物与环境学院, 云南 玉溪 653100; 3. 云南玉溪锦瀚印刷包装有限公司, 云南 玉溪 653100)

摘要:发现沸石咪唑酯类骨架结构材料 ZIF-67 纳米片能高效催化 luminol-H₂O₂ 体系的化学发光, 发光信号可增大至原来的 200 倍。探讨了 ZIF-67 纳米片对 luminol-H₂O₂ 体系的催化可能的影响因素, 包括 luminol 溶液的 pH、luminol 和 ZIF-67 纳米片的浓度等, 研究了体系可能的化学发光反应机理。评估了方法的实际可行性, 对过氧化氢测定的线性范围在 0.1~100 nmol/L 之间, 检出限为 0.02 nmol/L, 并成功用于雨水中过氧化氢的测定, 加标回收率 96.1%~101.1%。结果表明, ZIF-67 纳米片在化学发光领域具有潜在的应用前景。

关键词: ZIF-67; luminol; 化学发光; 过氧化氢; 环境水样

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)10-0029-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0328

ZIF-67 Nanosheets-Mediated Luminol Chemiluminescence for Sensitively Sensing Hydrogen Peroxide in Water Samples

XIE Jian-xin¹, SUN Hong-mei², LIU Yu-han², LI Shu-guang³, CHEN Wen-jing^{*2} (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 555800, China; 2. School of Chemistry, Biology and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi 653100, China; 3. Yunnan Yuxi JinHan Printing and Packaging Co., Ltd., Yuxi 653100, China)

Abstract: The nanosheets of zeolite imidazole framework ZIF-67 exhibited pronounced catalytic activity in enhancing the chemiluminescence (CL) of the luminol-H₂O₂ system, and the CL signal was increased by 200 times. Additionally, influence factors such as pH, luminol concentration, and ZIF-67 NSs concentration on the catalytic performance of ZIF-67 NSs were investigated, and the possible CL reaction mechanism was explored. In order to evaluate the practical feasibility of the method, the linear range and detection limit of hydrogen peroxide were determined, and the linear range was found to be between 0.1~100 nmol/L, with a detection limit of 0.02 nmol/L. The method has been successfully applied for the detection of hydrogen peroxide in rain water samples with acceptable recoveries ranging from 96.1% to 101.1%. These results indicated that ZIF-67 NSs had significant potential application prospects in the field of CL.

Key words: ZIF-67; luminol; chemiluminescence; H₂O₂; environmental water samples

化学发光, 依靠自身化学反应释放的能量产生激发态物质, 从而导致发光。因其不需要外来光源, 背景信号低, 化学发光检测灵敏度高, 线性范围宽, 测定对象最为适合浓度范围变化大的物质^[1,2]。然而, luminol-H₂O₂ 体系的化学发光较弱, 灵敏度不能达到实际分析的需求, 需要加入不同的催化剂或能量转移物质以增强化学发光信号。随着纳米材料研究的不断兴起, 纳米材料催化化学发光研究领域取得快速的发展和进步^[3-5]。

目前 luminol-H₂O₂ 化学发光体系的催化剂主要有金属纳米粒子^[6]、金属氧化物纳米粒子^[7]、碳基纳米材料^[8]、单原子催化剂^[9]和金属有机骨架材料^[10,11]等。金属纳米粒子, 主要是贵金属纳米粒子如 Au^[6]、Ag^[12]、Pt^[13]等, 但它们价格昂贵, 而相对廉价的金属氧化物纳米粒子、单原子催化剂在酸性环境下有着金属离子渗漏的风险, 碳

基纳米材料活性相对较弱, 催化活性中心不显著。金属有机骨架由于比表面积高, 结构可调, 具有金属活性催化中心和类似天然酶有机骨架, 成为 luminol 化学发光体系催化剂的首要选择。文献

收稿日期: 2024-06-12; 网络首发日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21465024); 黔南民族师范学院高层次人才引进人才研究专项项目(qnsyrc202201); 黔南民族师范学院 2024 年度重点研究科研能力提升工程项目(2024zdzk14); 云南省教育厅科学研究项目(2024J0883); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202311390002)。

作者简介: 谢建新(1973-), 男, 云南玉溪人, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米分析化学。

通讯作者: 陈文静, E-mail: chenwenjing@yxnu.edu.cn。

引用本文: 谢建新, 孙红梅, 刘语涵, 等. ZIF-67 纳米片介导的 luminol 化学发光及水中过氧化氢的测定[J]. 化学试剂, 2024, 46(10): 29-34。

报道双金属二维铁/钴金属有机骨架纳米片^[10]和 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 三金属有机干凝胶^[11], 高效催化 luminol- H_2O_2 化学发光体系, 其中 FeCoNi 三金属有机干凝胶可使 luminol- H_2O_2 发光强度增强 3 000 倍之多, 主要归结于 FeCoNi 三金属有机干凝胶比表面积大、多孔的结构以及暴露的金属活性位点。ZIF-67 是 Co^{2+} 与 2-甲基咪唑制得类沸石结构的金属有机骨架材料, 常被作为载体^[14]或模板^[15]合成复合纳米材料, 但其本身的纳米酶催化活性研究不多, 甚至报道没有纳米酶催化活性, 这可能与其形貌和粒径等有关。2018 年文献^[16]报道 ZIF-67 被发现具有内在的过氧化物模拟酶催化活性, 能够催化 TMB 氧化为蓝色的_{ox} TMB, 并用于比色检测过氧化氢。最近报道 Co^{2+} -ZIF-67 一身兼 4 种纳米酶催化活性, 即 POD、OXD、CAT 和 SOD 模拟酶活性^[17], 能够催化底物 TMB、多巴胺、NADH、luminol 的氧化。文献涉及到 Co^{2+} -ZIF-67 能够催化 H_2O_2 氧化 luminol 产生化学发光, 但没有系统研究此化学发光及其应用。

本文选择沸石咪唑酯类骨架材料 ZIF-67 纳米片作为 luminol- H_2O_2 化学发光体系的高效催化剂, 增强 luminol- H_2O_2 体系的化学发光信号。对 ZIF-67 纳米片增敏 luminol- H_2O_2 化学发光体系的各影响因素进行了考察并应用于 H_2O_2 的分析传感, 同时对可能的化学发光机理进行探讨。

1 实验部分

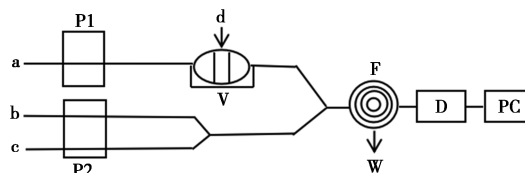
1.1 主要仪器与试剂

IFFM-E 型流动注射化学发光分析仪(西安瑞迈分析仪器有限公司); F-7000 型荧光分光光度计(日本 Hitachi 集团公司); UV-2550 型紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司); FA2004 型电子天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司); PHS-3C 型 pH 计(上海仪电分析仪器有限公司); KQ-500DB 型超声清洗器(江苏昆山舒美超声仪器有限公司)。

鲁米诺(luminol, 德国 Merck 公司); ZIF-67 纳米片(江苏先丰纳米材料科技有限公司); 过氧化氢、无水碳酸钠(西陇科学股份有限公司); 氢氧化钠、盐酸、碳酸氢钠、硫脲、抗坏血酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 氯化硝基四氮唑蓝(NBT, 天津市风船化学试剂科技有限公司); 叠氮化钠(成都麦卡希化工有限公司), 以上试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 化学发光分析方法

图 1 为 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系的流路, 反应液由两个蠕动泵泵入流通池混合, 设置泵速为 3.0 mL/min。测量时, 泵管按图 1 所示分别插入载流(超纯水)、ZIF-67 溶液、luminol 溶液和 H_2O_2 溶液中, 此时 ZIF-67 溶液没有注入化学发光反应体系, 得到的是 luminol- H_2O_2 体系的基线化学发光信号, 当基线平稳后, 转动进样阀, 此时 ZIF-67 溶液被载流注入到 luminol- H_2O_2 反应体系中, 产生的微弱化学发光信号经光电倍增管放大(设置光电倍增管负高压为 -600 V), 数据采集系统采集数据并传输给电脑, 可观察到体系的化学发光强度迅速升高, 记录绝对化学发光强度和背景值。每个样品连续测定 3 次。



a. 载流; b. ZIF-67; c. H_2O_2 ; d. 鲁米诺; P1 和 P2. 蠕动泵; V. 进样阀; F. 流通池; W. 废液; D. 检测器; PC. 个人电脑

图 1 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系的流路图

Fig.1 Flow diagram of ZIF-67-luminol- H_2O_2 system

1.3 化学发光动力学测定

Luminol- H_2O_2 体系的化学发光动力学, 可以通过静态注射法进行测定。取出化学发光检测器中流通池, 放入石英烧杯, 加入 1.0 mL (5×10^{-6} mol/L) luminol 溶液, 此时信号为基线信号, 从检测器上方注射孔用注射器注入 0.5 mL (1.0×10^{-6} mol/L) H_2O_2 溶液, 此为 luminol- H_2O_2 体系的化学发光动力学。同法注入 0.5 mL (1.0×10^{-6} mol/L) H_2O_2 溶液和 0.5 mL (5 mg/L) ZIF-67 溶液即得到 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系的化学发光动力学。

2 结果与讨论

2.1 化学发光动力学

图 2 为 ZIF-67 NSs 加入前后 luminol- H_2O_2 体系的化学发光动力学。从图 2 可知, ZIF-67 NSs 能显著增强 luminol- H_2O_2 体系的化学发光。ZIF-67 NSs 可使 luminol- H_2O_2 体系的化学发光信号提升 200 倍, 而且化学发光信号响应更快, 时间从 1.35 s 缩短至 0.15 s, 表明 ZIF-67 NSs 催化增强 luminol- H_2O_2 体系的化学发光反应是一个快反应。

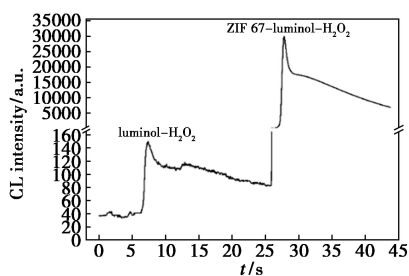


图 2 Luminol- H_2O_2 和 ZIF-67-luminol- H_2O_2 的化学发光动力学曲线

Fig.2 Kinetic curve of luminol- H_2O_2 and ZIF-67-luminol- H_2O_2 chemiluminescence

2.2 Luminol 溶液缓冲介质 pH 影响

Luminol 的化学发光一般在碱性介质中稳定, 所以选择共轭酸碱对 NaHCO_3 - Na_2CO_3 作为 ZIF-67- H_2O_2 体系的缓冲介质。缓冲介质 NaHCO_3 - Na_2CO_3 按其体积比为 5:5、4:6、3:7、2:8、1:9、0:10 配制, 得到一系列 NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲溶液。在 luminol、 H_2O_2 和 ZIF-67 NSs 溶液的浓度分别为 5.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-6} 、10 mg/L 时, 用配制好的 0.1 mol/L NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲液稀释鲁米诺溶液, 测定不同 pH 值下体系的化学发光强度和背景值, luminol 溶液的 pH 值可测定未反应掉的 pH 来获得。图 3 为 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系的化学发光强度受 luminol 溶液 pH 值的影响结果。从图 3 可知, 增加 luminol 溶液的 pH 值, ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系的化学发光强度呈现先增后降趋势, 化学发光强度在 pH 10.35 时最大, 故选择体积比为 4:6 的 0.1 mol/L NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲液 (pH 10.35) 作为 luminol 溶液的缓冲介质。

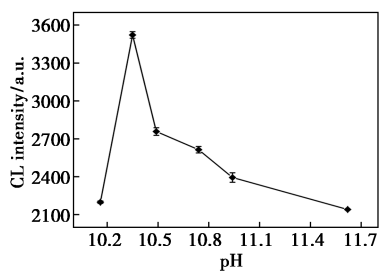


图 3 Luminol 溶液 pH 值对 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系化学发光强度的影响

Fig.3 Effect of the pH of luminol solution on the CL intensity of ZIF-67-luminol- H_2O_2 system

2.3 Luminol 浓度对体系化学强度的影响

控制过氧化氢溶液的浓度为 1.0×10^{-6} mol/L, ZIF-67 溶液的浓度为 10 mg/L, luminol 溶液 pH 值为 10.35 时, 设置 luminol 溶液的浓度为 $1.0 \times$

10^{-7} 、 5.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-6} 、 3.0×10^{-6} 、 5.0×10^{-6} 、 8.0×10^{-6} 、 1.0×10^{-5} mol/L, 测量体系的化学发光强度。从图 4a 可以看出, 体系化学发光强度随着 luminol 浓度的增加而增加, 这是因为 luminol 本身作为化学发光试剂的缘故。luminol 浓度进一步增大, 体系化学发光强度有所增加, 只是增加的幅度变缓。考虑到 luminol 浓度增大, 背景的信号值有所增加, 因此, 计算 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系的信背比 (见图 4b)。信背比随着 luminol 浓度的增加而升高, luminol 浓度在 5.0×10^{-6} mol/L 时信背比最大。故综合上述实验结果, 鲁米诺浓度在 5×10^{-6} mol/L 时 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系化学发光强度最强, 故鲁米诺最佳浓度确定为 5×10^{-6} mol/L。

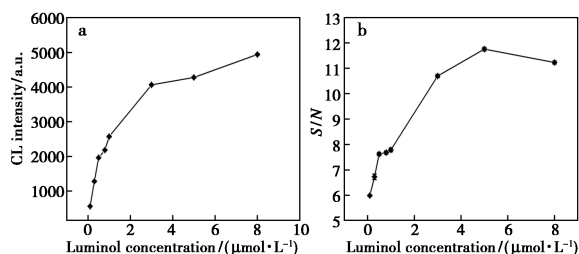


图 4 鲁米诺溶液浓度对 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系化学发光强度 (a) 和信背比 (b) 的影响

Fig.4 Effect of the luminol concentration on the CL intensity (a) and the ratio of signal-noise (b) of the ZIF-67-luminol- H_2O_2 system

2.4 ZIF-67 浓度对体系化学强度的影响

设定鲁米诺溶液的浓度为 5.0×10^{-6} mol/L, 过氧化氢的浓度为 1.0×10^{-6} mol/L, 鲁米诺溶液的 pH 控制为 10.35 时, ZIF-67 溶液的浓度依次为 1、3、5、8、10、15 mg/L, 测定不同 ZIF-67 溶液浓度下体系的化学发光强度, 记录体系的化学发光强度和背景值, 计算不同 ZIF-67 溶液浓度下的绝

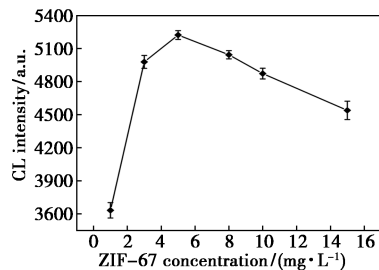


图 5 ZIF-67 溶液的浓度对 ZIF-67-luminol- H_2O_2 体系化学发光强度的影响

Fig.5 Effect of the concentration of ZIF-67 solution on the CL intensity of ZIF-67-luminol- H_2O_2 system

对发光强度。如图 5 所示,随着 ZIF-67 溶液的浓度的增加,ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系绝对发光强度先增大后降低,在 ZIF-67 溶液浓度为 5 mg/L 时 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系绝对化学发光强度最强。故 ZIF-67 溶液的浓度为 5 mg/L 作为后续实验的最优条件。

2.5 过氧化氢分析性能

在最优实验条件下,保持鲁米诺溶液浓度为 5×10^{-6} mol/L, ZIF-67 溶液的浓度为 5 mg/L,控制鲁米诺溶液的 pH 值为 10.35 时,过氧化氢的浓度由低到高依次为 0 、 1.0×10^{-10} 、 1.0×10^{-9} 、 5.0×10^{-9} 、 8.0×10^{-9} 、 1.0×10^{-8} 、 3.0×10^{-8} 、 5.0×10^{-8} 、 8.0×10^{-8} 、 1.0×10^{-7} 、 5.0×10^{-7} 、 8.0×10^{-7} 、 1.0×10^{-6} mol/L,测量不同过氧化氢浓度下体系的化学发光强度,记录相应浓度下的绝对发光强度和背景值,计算体系的相对发光强度($\Delta I = I - I_0$),其中 I 是加入过氧化氢标准溶液的化学发光强度, I_0 是不加入过氧化氢标准溶液的化学发光强度。

图 6 为 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的相对化学发光强度与过氧化氢浓度之间的线性关系图。由图 6 可知,过氧化氢在浓度 $1.0 \times 10^{-10} \sim 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L 范围内存在良好线性相关关系。线性方程为 $\Delta I = 391.73[\text{H}_2\text{O}_2] + 313.75$,相关系数为 $R^2 = 0.9920$ 。平行测量 3.0×10^{-8} mol/L 的过氧化氢溶液的化学发光强度 11 次,所建立方法的相对标

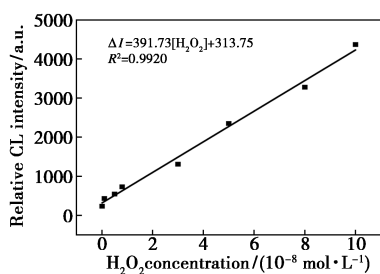


图 6 过氧化氢标准曲线

Fig.6 Standard curve of hydrogen peroxide

表 1 不同纳米材料的分析性能

Tab.1 Analysis performance of various nanomaterials

纳米材料	线性范围	检出限	文献
Zn-N-C	0.01 ~ 3 mmol/L	—	[18]
α -CoNi LDH	0.1 ~ 12 μ mol/L	0.05 μ mol/L	[19]
PMoV ₂	5 ~ 5 000 nmol/L	5 nmol/L	[20]
Hemin-mPEG	0.002 ~ 3 μ mol/L	1.8 nmol/L	[21]
Ag NCs	0.14 ~ 100 μ mol/L	0.016 μ mol/L	[22]
ZIF-67 NSs	0.01 ~ 100 nmol/L	0.02 nmol/L	本法

准偏差为 2.31%。以 $3\sigma/k$ 计算该方法检出限(其中 σ 表示空白试样的标准偏差, k 表示拟合直线的斜率),检出限为 2.0×10^{-11} mol/L。与其他纳米材料催化鲁米诺-过氧化氢体系比较,方法检出限灵敏(表 1),而且 ZIF-67 NSs 材料没有贵金属,没有高温或热解等过程,经济而且高效。

2.6 共存离子的干扰测定

为提高所建立方法的抗干扰能力,对雨水中常见共存离子如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的干扰情况进行了测定。设定过氧化氢的浓度为 3.0×10^{-8} mol/L 时,测量干扰离子共存时体系的化学发光强度,以相对化学强度变化率为 $\pm 5\%$,计算 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的抗干扰能力。结果发现,1 000 倍的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子,500 倍的 NH_4^+ 离子,100 倍的 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 离子,10 倍的 Pb^{2+} 离子等不干扰过氧化氢的测定。发现 1 倍的 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 干扰测定,加入 3.0×10^{-8} mol/L 的 EDTA,可降低 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 干扰。故分析实际样品时,预先加入等量的 EDTA 降低过渡金属离子的干扰。

2.7 雨水中过氧化氢的检测

雨水用 0.45 μ m 的滤膜抽滤,除去颗粒物,备用。取 1.0 mL 雨水,稀释 100 倍,加入掩蔽剂 EDTA 来降低过渡金属离子的干扰,至少平行测定 3 次,计算出其相对发光强度。取稀释后加入掩蔽剂 EDTA 的雨水,加入不同浓度的过氧化氢溶液,计算加标回收率,回收率在 96.1% ~ 101.6% 之间(表 2),表明所建立的方法能够准确用于实际水样的分析。

表 2 实际水样中过氧化氢分析结果

Tab.2 Analysis results of hydrogen peroxide in actual water samples

样品	检出量/ (μ mol·L ⁻¹)	加入量/ (μ mol·L ⁻¹)	测得量/ (μ mol·L ⁻¹)	回收率 /%
雨水	0.677	0.70	1.35	96.1
		2.10	2.81	101.6
		3.50	4.10	97.8

2.7 反应机理

通过 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 化学发光体系的紫外-可见吸收光谱、化学发光光谱和自由基猝灭试验对 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的化学发光机理进行探讨(图 7 和表 3)。图 7a 为 ZIF-67 溶液、luminol 溶液、luminol-H₂O₂ 溶液和 ZIF-67-luminol-

H₂O₂ 溶液的紫外-可见吸收光谱。发现在 303 nm 和 349 nm 处,鲁米诺溶液显示两个典型的紫外吸收峰,ZIF-67 溶液在紫外区没有显示紫外吸收峰。luminol-H₂O₂ 和 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 溶液的紫外吸收光谱与 luminol 溶液的一样,没有产生新的吸收峰。说明加入 ZIF-67 溶液后没有导致新物质生成,ZIF-67 只是扮演催化剂的角色,作为催化剂催化增强 luminol-H₂O₂ 的化学发光,化学发光信号增强。

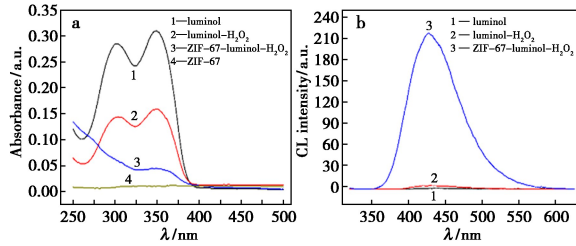


图 7 Luminol-H₂O₂ 体系的紫外-可见吸收光谱(a)和 CL 光谱(b)

Fig.7 UV-Vis absorption spectra (a) and CL spectra(b) of luminol-H₂O₂ system

测定 luminol、luminol-H₂O₂ 和 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 的化学发光光谱,如图 7b 所示,luminol、luminol-H₂O₂ 和 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的最大发光波长均在 425 nm 处。ZIF-67 显著增强体系的化学发光强度,但没有新的化学发光体产生。这个现象说明 ZIF-67 仅作为催化剂起催化作用,与紫外-可见吸收光谱结果一致。

为考察 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 催化化学发光体系中主要的活性氧物种,在体系中加入自由基的猝灭剂,测量猝灭剂的加入对体系化学发光强度的抑制程度(表 3)。从表 3 可以看出,·OH、O₂⁻ 自由基猝灭剂加入后,抑制率均达到 99% 以上。说明·OH 和 O₂⁻ 自由基均参与 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的化学发光反应。

表 3 不同猝灭剂对 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的影响^注

Tab.3 Effect of various quenchers on the system of ZIF-67-luminol-H₂O₂

清除剂	自由基	浓度/(mmol·L ⁻¹)	抑制率/%
空白	—	—	0
叠氮化钠	¹ O ₂	5	10.43
抗坏血酸	·OH, O ₂ ⁻	5	99.83
硫脲	·OH	5	99.74
NBT	O ₂ ⁻	5	99.53

注:化学发光反应条件:5.0 μmol/L 鲁米诺溶液,1.0 μmol/L 过氧化氢溶液,5 mg/L ZIF-67 溶液,0.1 mol/L 碳酸氢钠-碳酸钠缓冲液(体积比为 4:6)。

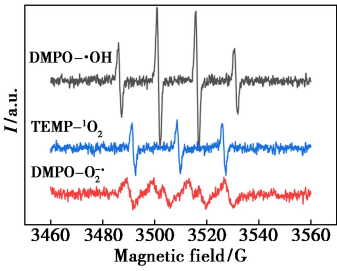


图 8 ZIF-67-luminol-H₂O₂ 体系的 EPR 图
Fig.8 EPR spectra of ZIF-67-luminol-H₂O₂

system in the presence of different trapping agents

H₂O₂ 化学发光反应。文献[10,23]报道单线态¹O₂ 作为主要活性物种参与化学发光,因此加入叠氮化钠到反应体系中,发现化学发光信号部分抑制,说明¹O₂ 也参与了化学发光反应。通过 EPR 测试,结果发现·OH、O₂⁻、¹O₂ 这 3 种自由基均有存在,其中·OH 自由基占较大比例(图 8)。

综上所述,ZIF-67 纳米片催化 luminol-H₂O₂ 化学发光体系可能的反应机理为鲁米诺在碱性条件下产生鲁米诺阴离子,ZIF-67 纳米片催化 H₂O₂ 分解产生羟基自由基·OH 和超氧阴离子自由基 O₂⁻,·OH 和 O₂⁻ 在 ZIF-67 纳米片催化下产生单线态¹O₂,鲁米诺阴离子在 3 种自由基作用下产生鲁米诺阴离子激发态,激发态当回到基态时,产生强烈发光^[10]。

3 结论

沸石咪唑酯类骨架结构材料 ZIF-67 纳米片能高效地催化增强 luminol-H₂O₂ 体系的化学发光,可使化学发光信号提升 200 倍。基于过氧化氢浓度与体系化学发光强度优异线性关系,建立过氧化氢高灵敏高选择性传感新方法,可用于环境水体和细胞内微量过氧化氢的测定。与定量产生过氧化氢的酶催化反应串联,如葡萄糖水解反应,可进一步检测血糖、尿酸、胆固醇等生理检测指标,因此 ZIF-67 纳米片具有在环境监测、生物传感和疾病诊断等领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] WANG R, YUE N, FAN A. Nanomaterial-enhanced chemiluminescence reactions and their applications[J]. *Analyst*, 2020, **145**(23): 7488-7510.
[2] 张连梅, 王宇红, 赵英杰, 等. 基于半导体量子点的电致化学发光试剂的研究进展[J]. *化学试剂*, 2022,

- 44(2)**:169-177.
- [3] DEEPA S, VENKATESAN R, JAYALAKSHMI S, et al. Recent advances in catalyst-enhanced luminol chemiluminescence system and its environmental and chemical applications [J]. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2023, **11(3)**: 109 853.
- [4] IRANIFAM M. MOFs-, COFs- and MOGs-assisted chemiluminescence methods [J]. *Microchemical J.*, 2024, **199**: 110 096.
- [5] ZHU H, HUANG X, DENG Y, et al. Applications of nanomaterial-based chemiluminescence sensors in environmental analysis [J]. *Trends Anal. Chem.*, 2023, **158**: 116 879.
- [6] TIAN S, PENG C, XING H, et al. Boosting photon emission from the chemiluminescence of luminol based on host-guest recognition for the determination of dopamine [J]. *Anal. Chem.*, 2024, **96(1)**: 514-521.
- [7] DONG Z, XIA S, ALBOULL A, et al. Bimetallic CoMoO₄ nanozymes enhanced luminol chemiluminescence for the detection of dopamine [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2024, **7(3)**: 2 983-2 991.
- [8] YANG W, SONG H, SU Y, et al. K⁺ ion-doped mixed carbon nitride: A daylight-driven photocatalyst and luminophore for enhanced chemiluminescence [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14(4)**: 5 478-5 486.
- [9] OUYANG H, FU Z. Tailoring of active metal sites on nanozymes for chemiluminescence assays: From nanoparticles to isolated atoms [J]. *Trends in Anal. Chem.*, 2023, **169**: 117 382.
- [10] PENG Y, YU L, SHENG M, et al. Room-temperature synthesized iron/cobalt metal-organic framework nanosheets with highly efficient catalytic activity toward luminol chemiluminescence reaction [J]. *Anal. Chem.*, 2023, **95(50)**: 18 436-18 442.
- [11] LIU F, XIA S, ALBOULL A, et al. Remarkably enhanced luminol/H₂O₂ chemiluminescence with excellent peroxidase-like activity of FeCoNi-based metal-organic xerogels for the sensitive detection of dopamine [J]. *Anal. Chem.*, 2023, **95(24)**: 9 380-9 387.
- [12] YANG W, ZHOU J, HUANG Z, et al. Synthesis of nucleus-satellite like Ag nanoparticles based on dielectric barrier discharge system for prolonged chemiluminescence imaging of mercury ions [J]. *Microchemical J.*, 2023, **193**: 109 061.
- [13] MEI S, LIU B, XIONG X, et al. One-step fabrication of trimetallic alloy nanozyme catalyzer for luminol-H₂O₂ chemiluminescence and its application for miRNA-21 detection coupled with miRNA walking machine [J]. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2020, **186**: 113 280.
- [14] ZHANG C, NAN Z. 2D/3D-shaped Fe_{0.8}Ni_{0.2}S₂/ZIF-67 as a nanozyme for rapid measurement of H₂O₂ and ascorbic acid with a low limit of detection [J]. *Inorg. Chem.*, 2022, **61(35)**: 13 933-13 943.
- [15] LIU J, ZHANG W, PENG M, et al. ZIF-67 as a template generating and tuning “raisin pudding”-type nanozymes with multiple enzyme-like activities: Toward online electrochemical detection of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid in living brains [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12(26)**: 29 631-29 640.
- [16] WANG S, XU D, MA L, et al. Ultrathin ZIF-67 nanosheets as a colorimetric biosensing platform for peroxidase-like catalysis [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2018, **410(27)**: 7 145-7 152.
- [17] WU Y, QIN Y, MUPPIDATHI M, et al. Functional nanozymes consisting of Co²⁺-ZIF-67 metal-organic framework nanoparticles and Co²⁺-ZIF-67/polyaniline conjugates [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2024, **34(3)**: 2 306 929.
- [18] LEI J, SUN X, JIN Y, et al. Non-activity to high activity for catalyzing luminol-H₂O₂ chemiluminescence [J]. *Anal. Chem.*, 2022, **94(50)**: 17 559-17 566.
- [19] POURFARAJ R, KAZEMI S Y, FATEMI S J, et al. Synthesis of α - and β -CoNi binary hydroxides nanostructures and luminol chemiluminescence study for H₂O₂ detection [J]. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, 2018, **364**: 534-541.
- [20] JIA Y, SUN S, CUI X, et al. Enzyme-like catalysis of polyoxometalates for chemiluminescence: Application in ultrasensitive detection of H₂O₂ and blood glucose [J]. *Talanta*, 2019, **205**: 120 139.
- [21] WANG Z, DONG B, FENG G, et al. Water-soluble hemin-mPEG-enhanced luminol chemiluminescence for sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose [J]. *Anal. Sci.*, 2019, **35(10)**: 1 135-1 140.
- [22] SHENG Y, YANG H, WANG Y, et al. Silver nanoclusters-catalyzed luminol chemiluminescence for hydrogen peroxide and uric acid detection [J]. *Talanta*, 2017, **166**: 268-274.
- [23] WANG D, ZHANG Y, ZHENG L, et al. Singlet oxygen involved luminol chemiluminescence catalyzed by graphene oxide [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116(40)**: 21 622-21 628.