Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 3

*ХИМИЯ*

А. А. ПОНОМАРЕНКО

# О ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОМ КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

*(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 I 1955)*

Люминесцентный анализ, основанный на наблюдении хемилюминесценции, изучен мало и используется в основном для качественного открытия ряда веществ ([1, 2]). В последнее время было предложено использовать вещества, дающие явление хемилюминесценции, в качестве индикаторов ([3]).

В настоящей работе предлагается использовать явление хемилюминесценции для количественного анализа.

Известно, что хемилюминесцентные реакции сопровождаются превращением химической энергии в световую. Скорость хемилюминесцентной реакции, а следовательно, и интенсивность свечения зависят от ряда факторов, в том числе и от концентрации реагирующих веществ. На зависимости интенсивности свечения от концентрации реагирующих веществ при прочих равных условиях и основывается предлагаемый метод.

Для гидразидов замещенных фталевой кислоты наиболее яркая хемилюминесценция в общем случае наблюдается при наличии трех групп веществ: I — щелочного раствора гидразида, II — окислителя, III — веществ, обычно называемых катализаторами. К I группе веществ могут быть отнесены гидразиды следующих кислот: 3-аминофталевой (люминол), 3-оксифталевой, 4-оксифталевой, 3-нитрофталевой, $\Delta^{2,6}$-дигидрофталевой, цис-$\Delta^{3,5}$-дигидрофталевой и некоторые другие. Ко II группе веществ относится ряд соединений, действующих в щелочной среде как окислители, например, перекись водорода и перекиси некоторых металлов, соли щелочных и щелочноземельных металлов хлорноватистой кислоты, марганцовокислый калий и другие соединения. К III группе веществ относятся гемин крови, железосинеродистый калий, соединения меди, ряд комплексных солей ([4]) и другие соединения.

Как уже указывалось выше, наиболее яркая хемилюминесценция наблюдается при сливании растворов трех веществ, принадлежащих к трем вышеуказанным группам. Если взять систему веществ люминол — перекись водорода — аммиакат меди и уменьшать содержание любого из этих веществ до определенного предела, то последующее уменьшение количества этого вещества будет сильно влиять на интенсивность хемилюминесценции. На этом основании можно построить калибровочную кривую для любого из веществ системы, пользуясь которой можно провести количественное определение этих веществ.

Из приведенных выше данных видно, что хемилюминесцентным методом в принципе может быть количественно определено больше двух десятков веществ. Однако число таких соединений резко увеличивается за счет веществ, способных реагировать с любым из соединений указанных трех групп веществ. Эти соединения составляют IV группу веществ, которые можно определить хемилюминесцентным методом. К IV группе

веществ, в частности, принадлежат многочисленные соединения как органические, так и неорганические, которые могут окисляться за счет соединений II группы. Так, из органических соединений могут быть определены многие альдегиды, моно- и дисахариды, ароматические амины, фенолы, аминофенолы и другие соединения.

Не исключена возможность использования количественного хемилюминесцентного анализа и для V группы веществ, которые хотя и не реагируют с I, II, III группами веществ, но могут реагировать с IV группой.

Для проведения хемилюминесцентного анализа нами было сконструировано несколько приборов, при помощи которых можно проводить анализ как в темноте, так и на свету. Основными частями прибора являются: воронка, отверстие которой закрывается пришлифованной палочкой, кювета от колориметра КОЛ-1, снабженная мешалкой и моторчиком с практически постоянной скоростью вращения, селеновый фотоэлемент и чувствительный зеркальный гальванометр.

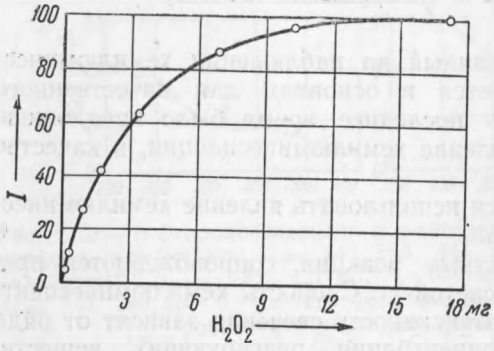


Рис. 1. Калибровочная кривая для перекиси водорода

Методика анализа, несколько изменявшаяся в зависимости от выбранной системы, может быть иллюстрирована следующим примером. В случае системы люминол — перекись водорода — аммиакат меди отмеренное количество люминола (5 мл) и аммиаката меди (10 мл) помещалось в воронку, а перекись водорода (5 мл) — в кювету. После этого пускалась в ход мешалка, палочка вынималась и раствор люминола и аммиаката меди переводился из воронки в кювету. Интенсивность хемилюминесценции регистрировалась путем фиксирования максимального показания гальванометра. Определения проводились трижды и брались средние результаты. На само определение затрачивается очень мало времени, обычно 3—4 сек.

Зависимость получаемых результатов от температуры, при соблюдении всех прочих равных условий, может быть характеризована следующими цифрами: 186, 213 и 271 усл. ед., соответственно, для температур 28, 22 и 13°. Из этого следует, что анализ нужно проводить, пользуясь растворами, температура которых колеблется в пределах нескольких десятых градуса.

Для характеристики предлагаемого метода приводим некоторые данные проведенных исследований.

Определение перекиси водорода. Использовалась система люминол — перекись водорода — аммиакат меди. Применялись растворы: 0,002 *М* раствор люминола, изготовленный путем растворения люминола в 0,1 *н* растворе едкого натра; 0,001 *М* раствор аммиаката меди, изготовленный путем растворения $CuSO_4$ в 1% аммиаке, и 1; 0,1; 0,01 *М* растворы перекиси водорода. В воронку помещалась смесь, состоящая из 10 мл аммиаката меди и 5 мл люминола. В кювету вводилось 5 мл раствора перекиси водорода, который составлялся из рассчитанного количества указанных выше растворов перекиси водорода и дестиллированной воды.

Проведенные исследования показали, что чувствительность метода составляет 0,17 мг перекиси водорода в 20 мл конечного объема. Оптимальные условия определения — от 0,17 до 12 мг. На рис. 1 приведена калибровочная кривая для перекиси водорода. Было определено содержание перекиси водорода в растворах иодометрическим и хемилюминесцентным методами. Найдено перекиси водорода иодометрическим методом в трех растворах: 1,39; 2,74 и 5,09 мг, хемилюминесцентным методом, соответственно: 1,40; 2,67 и 5 мг. Отклонение данных, найденных хемилюми-

несцентным методом, от данных, полученных иодометрическим методом, составляет 0,71; 2,55 и 1,77%.

Определение меди. Использовалась вышеуказанная система. Максимум интенсивности свечения наблюдался при наличии в растворе 0,63 мг меди, что отвечает молярному отношению люминола : перекись водорода : аммиакат меди 1 : 50 : 1. Чувствительность метода от 0,012 мг в 20 мл конечного объема; оптимальные условия определения — от 0,012 до 0,5 мг. Найдено меди в двух образцах иодометрическим методом 0,051 и 0,025 мг; хемилюминесцентным методом, соответственно, 0,050 и 0,024 мг; отклонения составили 1,96 и 4,00%.

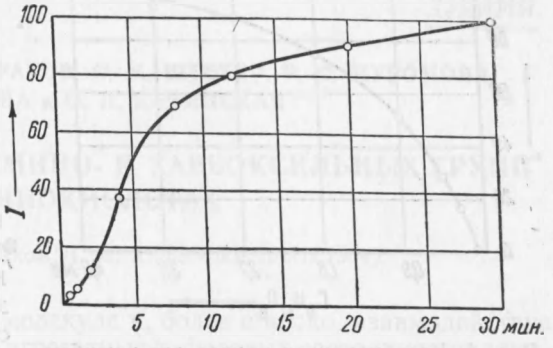


Рис. 2. Кривая зависимости интенсивности хемилюминесценции от времени, прошедшего после сливания анилина и хлорноватистокислого натрия

Определение хлорноватистокислого натрия. Применялась система люминол — хлорноватистокислый натрий. Максимальная хемилюминесценция наблюдалась при добавлении 29,46 мг окислителя, т. е. при молярном отношении веществ системы 1 : 40. Чувствительность метода 0,74 мг в 20 мл конечного объема; отклонения данных, найденных хемилюминесцентным методом, от найденных иодометрическим составляли от 1,5 до 4%.

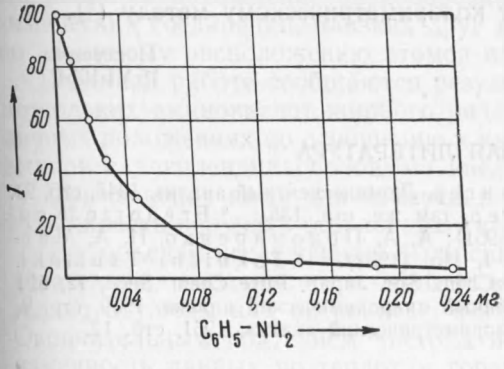


Рис. 3. Калибровочная кривая для анилина

Определение анилина. Применялась, как и в последующих определениях система люминол — хлорноватистокислый натрий. Использовался 0,1 *М* раствор хлорноватистокислого натрия. В воронку помещалось 5 мл люминола и 10 мл дестиллированной воды, в кювету — 2,5 мл раствора анилина и 2,5, мл раствора хлорноватистокислого натрия. Была обнаружена сильная зависимость интенсивности хемилюминесценции от времени, прошедшего от сливания анилина (0,23 мг) и окислителя до начала проведения определения. Добавка анилина вначале сильно подавляла интенсивность свечения, что видно из рис. 2. Анилин выступает здесь как ингибитор окислительного процесса. Из этих данных следует, что можно предполагать наличие цепной реакции при взаимодействии люминола с хлорноватистокислым натрием и, кроме того, что хемилюминесцентный метод может быть применен для исследования кинетики процесса. Учитывая эти данные, в дальнейшем при получении калибровочной кривой и определении анилина опыт проводили точно через 1 мин. после сливания окислителя и анилина. Калибровочная кривая для анилина показана на рис. 3. Чувствительность метода равна 0,0028 мг анилина в 20 мл конечного объема; оптимальные условия — от 0,0028 до 0,08 мг; отклонения данных, найденных этим методом, от фактического содержания анилина в растворах колебались в пределах $\pm 3\%$.

Определение ацетальдегида. Оптимальные условия: от 2,5 до 12,5 мг ацетальдегида в 20 мл конечного объема; отклонения

данных, найденных хемилюминесцентным методом, от фактического содержания колебались в пределах ±3%.

Определение глюкозы. Согласно принятой классификации, глюкоза, так же как анилин и ацетальдегид, относится к IV группе веществ. Найдено, что добавление глюкозы вызывает в условиях опыта усиление эффекта хемилюминесценции. Так, добавление 4,5 мг глюкозы вызывает увеличение показания гальванометра в 2 раза. На этом основании была получена калибровочная кривая для глюкозы, показанная на рис. 4. Чувствительность метода — 0,09 мг в 20 мл конечного объема; оптимальные условия — от 0,09 до 4 мг; отклонения данных, найденных этим методом, от фактического содержания глюкозы колебались в пределах ±2%.

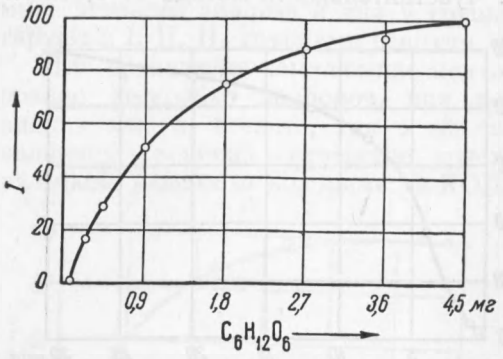



Рис. 4. Калибровочная кривая для глюкозы

Приведенные выше материалы свидетельствуют о принципиальной возможности на основании наблюдения явления хемилюминесценции проводить количественное определение значительной группы веществ и исследовать кинетику сравнительно быстро протекающих процессов. Из этих же данных видно, что хемилюминесцентный анализ является чувствительным методом и может быть отнесен к группе микрохимических методов ([5]). По точности определений он примерно соответствует колориметрическому методу ([6]).

Львовский торгово-экономический институт

Поступило 16 VI 1954

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. А. Константинова-Шлезингер, Люминесцентный анализ, 1948, стр. 21. [2] М. А. Константинова-Шлезингер, там же, стр. 135. [3] Frederic Kenny, R. B. Kurtz, Anal. Chem, **23**, 339 (1951); А. А. Пономаренко, Н. А. Маркарьян, А. И. Комлев, ДАН, **86**, № 1, 115 (1952). [4] Tokuichi Tsumaki, Tamotsu Joshino, Kazuo Hiro, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **72**, 624 (1951). [5] И. Н. Коренман, Количественный микрохимический анализ, 1949, стр. 9. [6] А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, 1951, стр. 12.