

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Т.Г. ШЕВЧЕНКО

На правах рукописи

ДРОКОВ
Виссарион Григорьевич

ХЕМИЛОМИНЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ЛЮЦИТЕРИНА
С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ
ИОНОВ МЕДИ И ЦЕРИЯ

02.00.02 - аналитическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

/Диссертация написана на русском языке/

К и е в - 1 9 7 5

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Киевского ордена
Ленина государственного университета им. Т.Г.Шевченко.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор

М.М.Тананайко

кандидат химических наук, доцент

Л.И.Дубовенко

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН УССР, доктор

химических наук, профессор А.Т.Пилипенко

кандидат химических наук А.В.Терлецкая

Ведущее учреждение: Одесский филиал ИОНХ АН УССР

Защита диссертации состоится "29" сентября 1975 г. на
заседании Ученого Совета химического факультета КГУ.

Автореферат разослан "27" июня 1975 года.

Ваши отзывы /в двух экземплярах, скрепленных печатью/ просим
направлять по адресу: г. Киев-ГСП-1, ул.Владимирская, 64,
химический факультет, ученому секретарю.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Киевского госуниверситета.

Ученый секретарь Совета

доктор химических наук,

профессор

М.М.Тананайко

Важной задачей современной аналитической химии является развитие методов анализа, посвященных определению микроколичеств элементов. Один из таких методов - хемилюминесцентный анализ, сочетающий высокую чувствительность с простотой аппаратуры и методики определения. Он основан на зависимости интенсивности свечения, которое сопровождает хемилюминесцентные реакции, от концентрации реагирующих компонентов, в частности, от концентрации катализаторов. Поскольку интенсивность свечения пропорциональна скорости хемилюминесцентной реакции, то этот метод можно считать особым разделом кинетических методов анализа.

Хемилюминесцентная реакция люцигенина /10,10'-диметилбиакридиний-нитрата, Ic / с перекисью водорода в щелочной среде - одна из немногих реакций, которые сопровождаются ярким свечением и могут применяться в хемилюминесцентном анализе, однако возможности такого применения изучены еще недостаточно. Механизм этой реакции чрезвычайно сложен и окончательно не выяснен, хотя ее исследованию посвящено уже немало интересных работ. Изучение влияния ионов металлов позволило выделить немногочисленную группу таких металлов, микроколичества ионов которых усиливают свечение в системе люцигенин-перекись водорода-щелочь. Из этой группы весьма интересными, но еще не изученными были системы с медью и церием, которые и стали объектом нашего исследования. Каталитическое действие ионов меди /II/ подробно изучалось ранее в другой хемилюминесцентной реакции - люминола с перекисью водорода. Каталитические же свойства церия в аналитической химии до последнего времени практически не использовались. Целью нашей работы было исследование хемилюминесцентных реакций в системах люцигенин-медь-перекись водорода и люцигенин-церий-перекись водорода в широком интервале concentra-

ций реагирующих компонентов, выяснение оптимальных условий, возможностей аналитического применения и особенностей механизма этих реакций.

ХЕМИЛОМИНЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ЛЮЦИГЕНИНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МЕДИ /П/.

Для количественного измерения хемилюминесцентного свечения мы применяли фотоэлектрический и фотографический методы. В первом случае свечение регистрировали фотоумножителем и на диаграммной ленте самописца получали изменение интенсивности свечения (I) во времени (t) - кинетическую кривую хемилюминесценции. Во втором случае свечение нескольких проб /для получения одной зависимости/ регистрировали на одной фотопластинке и после соответствующей обработки измеряли интенсивность почернения пятен (ΔS), соответствующую сумме свечения каждой пробы за время экспозиции.

Изучение влияния концентрации щелочи на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода в присутствии и в отсутствие ионов меди /П/ при различных концентрациях реагирующих компонентов проводилось в интервале от pH 10,5 до 3 и КОН. На рис. 1а приведены кинетические кривые хемилюминесценции при разных концентрациях щелочи, а на рис. 1б - максимальная интенсивность при тех же концентрациях щелочи и зависимость суммы свечения /за первые минуты реакции/ от pH.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от концентрации щелочи проявляется двойное влияние ионов меди /П/ на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода. С одной стороны медь /П/ выступает ингибитором этой реакции, что особенно ярко выражено при pH 12,5-13; с другой стороны в более щелочной среде (pH > 13,5) при достаточной концентрации перекиси

водорода она усиливает свечение.

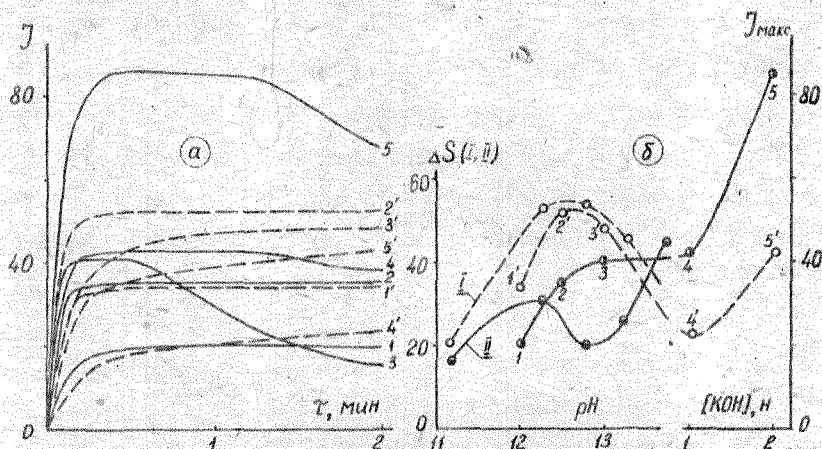


Рис. 1. Влияние концентрации щелочи на хемилюминесценцию в системах $Le - H_2O_2$ /штриховые линии/ и $Le - Cu/P/-H_2O_2$ /сплошные линии/. Общие концентрации компонентов, г-мол/л: $[Le] = 2 \cdot 10^{-6}$ (1-5, 1'-5'), 10^{-4} (I, II); $[H_2O_2] = 10^{-2}$ (1-5, 1'-5'), $2 \cdot 10^{-5}$ (I, II); $[CuSO_4] = 2 \cdot 10^{-5}$. 1, 1' - pH 12; 2, 2' - pH 12,5; 3, 3' - pH 13; 4, 4' - 1 N КОН; 5, 5' - 2 N КОН.

Для выяснения причин ингибиторного действия меди /П/ было изучено разложение перекиси водорода в условиях хемилюминесцентной реакции. Оказалось, что в области pH 12,5-13,5 влияние pH на уменьшение суммы свечения /рис. 1б, кривая П/ аналогично влиянию

pH на скорость разложения перекиси водорода, а прекращение свечения в области, близкой к pH 13, обусловлено разложением перекиси водорода в системе. Таким образом, имеется определенная связь между ингибиторным действием меди /П/ на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода и ее каталитическим влиянием на разложение перекиси водорода. Поскольку при pH 12 и 12,5 происходит только снижение интенсивности свечения без изменения формы кинетических кривых /рис.1а, кривые 1,1' и 2,2'/, можно предположить, что в присутствии меди /П/ ускоряются реакции, снижающие стационарную концентрацию HO_2^- - той формы перекиси водорода, которая непосредственно взаимодействует с люцигенином при этих значениях pH. В конечном итоге эти реакции приводят к разложению перекиси водорода, что проявляется при pH 13 и находит отражение в быстром уменьшении интенсивности свечения в присутствии меди /рис.1а, кривая 3/.

Для разработки фотографического метода количественного определения меди по ингибиторному эффекту при pH 12,8 мы установили оптимальные концентрации компонентов хемилюминесцентной реакции, то есть концентрации, отвечающие максимальной разнице в сумме свечения в присутствии и в отсутствие меди /П/. Зависимость суммы свечения от концентрации меди /П/ в оптимальных условиях реакции /экспозиция 10 мин./ близка к прямолинейной. Чувствительность реакции, то есть количество меди, которое дает эффект в два раза превышающий среднее значение флукутации фона, в данных условиях составляет 0,03 мкг в 2 мл раствора. Средняя относительная ошибка выполненных определений - около 10%. Разработанная методика применена для определения малых количеств меди в алюминии с предварительным отделением ее в виде диэтилдитиокарбамината эк-

отрацией хлороформом в присутствии ЭДТА и цитрата при pH 8,5. Методика работы проверена на стандартном образце алюминия 74-А /содержание элементов в %: Cu 0,005, Zn 0,002, Fe 0,026, Ti 0,007, Si 0,38/. Получен результат $0,0047 \pm 0,0009\%$ Cu ($n=4$, $P=0,95$).

Необходимость отделения меди при определении ее по ингибиторному действию связана с тем, что определению мешают ионы, образующие в условиях реакции осадки гидроксидов, и ионы, микроколичества которых усиливают свечение (кобальт, никель, марганец /П/, висмут, хром /Ш/). Так как ингибиторное действие меди /П/ на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода связано с ее каталитическим влиянием на разложение перекиси водорода, мы предположили, что сознательное введение ионов, усиливающих хемилюминесценцию люцигенина с перекисью водорода, сделает уменьшение концентрации перекиси под действием меди более заметным и даст возможность повысить чувствительность реакции на медь.

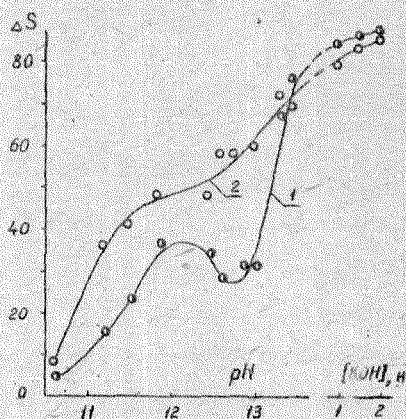


Рис. 2. Зависимость суммы свечения от концентрации щелочи в системах $\text{Lc} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Co}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ (1) и $\text{Lc} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Co}^{2+}$ (2). Общие концентрации компонентов, г-мол/л: $[\text{Lc}] = 2 \cdot 10^{-5}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-3}$; $[\text{CoSO}_4] = 2 \cdot 10^{-8}$; $[\text{CuSO}_4] = 2 \cdot 10^{-7}$.

Было изучено действие кобальта /П/, как одного из наиболее

эффективных катализаторов хемилюминесценции люцигенина, а также марганца /П/ и висмута /Ш/, для которых оптимальное pH каталитического действия близко к pH ингибиторного действия меди/pH 12,5-13/. Наблюдаемая симбатность влияния pH на свечение в системах $\text{Ce-H}_2\text{O}_2\text{-Cu}^{2+}$ /рис.16, кривая П/ и $\text{Ce-H}_2\text{O}_2\text{-Me}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ /например, для Co^{2+} , рис.2, кривая I/ указывает на одинаковый механизм ингибиторного действия меди. Наибольшее повышение чувствительности определения меди по ингибиторному действию достигнуто в присутствии висмута /Ш/ - 0,1-0,2 нг/мл /конечный объем 2 мл/. Это на два порядка выше, чем в его отсутствие, и на порядок превышает чувствительность определения меди по каталитическому действию на другую хемилюминесцентную реакцию - люминола с перекисью водорода - в присутствии активаторов. Важно также то обстоятельство, что висмут заведомо вводится в систему /не менее, чем в 1000-кратном по отношению к меди количестве/, поэтому определению меди не мешает небольшое количество висмута, которое может экстрагироваться вместе с медью при отделении ее от других мешающих элементов экстракцией хлороформом в виде диэтилдитиокарбамината. Методика была применена для определения меди в высокочистом мышьяке, содержащем микропримеси меди $/5 \cdot 10^{-6}\%$ /, висмута и некоторых других элементов.

Изучив ингибиторное действие меди и возможности его аналитического применения, мы перешли к исследованию системы люцигенин-медь-перекись водорода в более щелочной среде /1-2 н КОН/, где свечение в присутствии меди /П/ усиливается. Было установлено, что действие меди носит каталитический характер: в конце реакции медь остается в растворе в виде гидроксокомплексов меди/П/, прекращение свечения обусловлено расходом основных компонен-

тов хемилюминесцентной реакции /в первую очередь - люцигенина/, дезактивации катализатора или накопления в системе ингибиторов не обнаружено.

Подробное изучение влияния порядка сливания компонентов показало, что свечение во всех случаях возникает сразу после сливания растворов /индукционного периода нет/, кинетические кривые приблизительно одинаковы по форме, но отличаются по максимальной интенсивности. Наилучшим оказался такой порядок сливания, когда к смеси растворов люцигенина и меди /П/ приливается смесь растворов КОН и H_2O_2 . При этом реакции перекиси водорода с люцигенином и с медью /П/ в сильнощелочной среде начинаются одновременно. В других случаях в заранее приготовленных растворах до сливания могут происходить превращения /главным образом, разложение перекиси водорода в присутствии меди и разложение люцигенина в присутствии концентрированной щелочи/, снижающие интенсивность свечения.

В условиях каталитического действия меди /П/ подробно изучалось влияние концентраций реагирующих компонентов на свечение.

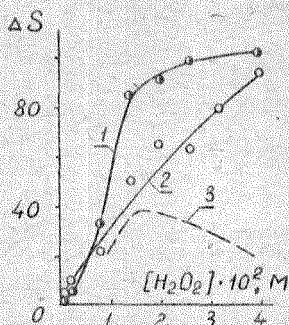


Рис. 3. Влияние концентрации перекиси водорода на сумму свечения в системах с медью /1/ и без нее /2/. Общие концентрации компонентов, г-мол/л: $[KOH]=1,0$; $[Lc]=[CuSO_4]=2 \cdot 10^{-5}$; кривая 3 - разница в сумме свечения.

Одна из таких зависимостей, — влияние концентрации перекиси водорода на сумму свечения за первую минуту реакции — представлена на рис.3. Как видно, при малых концентрациях перекиси водорода медь /П/ уменьшает свечение даже в I и КОН. При увеличении концентрации H_2O_2 свечение в системе с медью резко усиливается, затем достигает насыщения.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия определения меди /П/ по каталитическому эффекту: $[KOH] = 2,0$; $[I_2] = 10^{-5}$; $[H_2O_2] = 1,5 \cdot 10^{-2}$ г-мол/л. В этих условиях чувствительность определения меди фотографическим методом /экспозиция 1 мин./ составляет 0,5 мкг/мл, средняя относительная ошибка выполненных определений — около 20%.

Значительная часть работы была посвящена вопросам механизма каталитического действия меди /П/ и путям повышения чувствительности реакции на медь. Были рассмотрены следующие возможные причины усиления свечения в присутствии меди.

1. Образование в системе перекиси меди. Однако перекись меди образуется главным образом в условиях ингибиторного действия меди и является важным промежуточным соединением в процессе гетерогенно-каталитического разложения перекиси водорода.
2. Образование в системе меди /I/, которая может ускорять восстановительные стадии хемилюминесцентной реакции люцигена. Однако проведенные исследования показали, что медь /I/ в I-2 и щелочи не способна восстанавливать люциген и вызывать в отсутствие H_2O_2 , подобно некоторым другим восстановителям, вспышку свечения. В присутствии H_2O_2 происходит окисление меди /I/ и ее действие тождественно меди /П/.

3. Образование в системе меди /Ш/. Наиболее характерной особенностью хемилюминесцентной реакции в системе люцигенин-медь-перекись водорода является резкий переход от ингибиторного к каталитическому действию меди /рис.1 и 2/, который наблюдается именно в тех условиях, когда медь /П/ переходит из осадка гидроокиси в раствор и становится возможным ее окисление до меди /Ш/. При повышенных концентрациях меди и перекиси водорода в I и щелочи в присутствии ионов бария образуется неустойчивый темно-красный осадок купрата /Ш/ бария, подобный описанному в литературе.

Тщательное сопоставление результатов проведенных исследований с литературными данными подтверждает предположение об образовании меди /Ш/ в процессе каталитической реакции в системе люцигенин-медь-перекись водорода. Процесс разложения купрата /Ш/ может служить источником кислородных радикалов, которые играют важную роль на определенных стадиях хемилюминесцентной реакции люцигенина. Кроме того, медь /Ш/ может непосредственно окислять какой-либо продукт превращения люцигенина, ускоряя одну из стадий хемилюминесцентной реакции. В процессе такого взаимодействия не исключено образование нестойких промежуточных соединений катализатора с субстратом реакции.

Мы попытались стабилизировать медь /Ш/ в процессе реакции, а также изучили другие возможные пути повышения чувствительности каталитической реакции на медь. В литературе описано активирующее действие некоторых аминов на каталитическую реакцию в системе люцигенин-марганец /П/-перекись водорода за счет их стабилизирующего действия на каталитически активный марганец /Ш/. Описана также активация аминами каталитической реакции в системе лю-

минол-медь-перекись водорода. В нашей системе активирующего действия аминов обнаружить не удалось. Специфические комплексообразователи для меди /III/, например, периодат, из-за сильных окислительных свойств мешают проведению хемилюминесцентной реакции.

Описанное в литературе активирующее действие гидроокисей магния и кадмия на каталитическую реакцию в системе люцигенин-марганец-перекись водорода в условиях каталитической реакции в системе люцигенин-медь-перекись водорода не проявляется. Известно, что чувствительность хемилюминесцентной реакции люцигенина на некоторые катализаторы /с оптимальным pH в области 11-13/ повышается при введении в систему спирта /метанол, этанол и др./. Мы установили, что в 1-2 н щелочи, где проявляется каталитическое действие меди /II/, свечение в присутствии спирта становится вспышкообразным, что резко затрудняет его регистрацию. Таким образом, изучение известных пути повышения чувствительности оказались не эффективными, что указывает на существенное различие механизма сопоставленных хемилюминесцентных каталитических реакций.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ ЛЮЦИГЕНИН-МЕДЬ /II/- ПЕРКИСЬ ВОДОРОДА

Важность одновременного начала реакций перекиси водорода с люцигенином и с медью /II/ в сильнощелочной среде, установленная при изучении влияния порядка сливания компонентов, показывает, что каталитический эффект может быть связан с промежуточными соединениями, которые образуются в самом начале реакции. Для выделения таких промежуточных соединений из сферы реакции мы использовали их способность экстрагироваться бензолом.

Реакцию проводили в делительной воронке в объеме 5 мл в

присутствии 5 мл бензола. Тотчас после сливания всех компонентов начинали интенсивное равномерное встряхивание, которое продолжалось определенное время /по секундомеру/. После окончания экстракции водную фазу отделяли и измеряли оптическую плотность отфильтрованного через сухой фильтр бензольного экстракта. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А при толщине слоя 1 см, раствором сравнения был бензол.

Прежде всего было исследовано как изменяются спектры поглощения экстрактов в процессе хемилюминесцентной реакции, то есть при увеличении времени между началом реакции и началом экстракции. Анализ полученных спектров показывает, что в самом начале реакции образуется неустойчивое соединение с $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм, которое быстро подвергается дальнейшим превращениям. В процессе реакции начинают накапливаться соединения с $\lambda_{\text{макс}} = 390$ и 365 нм. Проведенные исследования показали, что они являются продуктами побочных процессов, которым подвергается люцигенин в сильнощелочной среде. При действии разбавленной серной кислоты эти соединения рекстрагируются в водную фазу в виде люцигенина. В бензоле после этого можно обнаружить конечный продукт хемилюминесцентной реакции - 10-метилакридон - по характерному спектру поглощения.

В дальнейшей работе экстракцию начинали одновременно с началом реакции и изучали образование соединения с $\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм. Были измерены спектры поглощения экстрактов при различной концентрации щелочи и перекиси водорода в водной фазе. Полученные спектры обычно содержат полосу поглощения при 420 нм, слева от которой в отдельных случаях имеются незначительные дополнительные полосы поглощения, связанные, по-видимому, с образованием побоч-

ных продуктов. Наблюдается определенная симбатность между образованием соединения с $\lambda_{\text{макс}} = 420 \text{ нм}$ и интенсивностью хемилюминесценции. Так, в отсутствие перекиси водорода и при малых ее концентрациях /рис.4/ кривая светопоглощения для системы с медью /П/ проходит ниже, чем без меди /кривые 1 и 2/. При повышении концентрации H_2O_2 максимум при 420 нм в системе с медью резко возрастает. При больших концентрациях H_2O_2 / $> 2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ / максимумы при 420 нм для системы с медью и без нее сближаются. Полученная зависимость соответствует зависимости суммы свечения за первую минуту реакции от концентрации перекиси водорода /рис.3/.

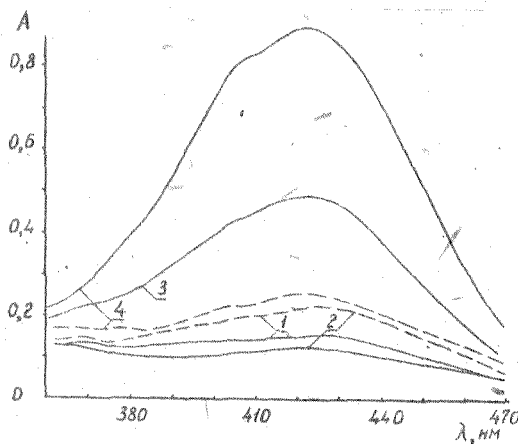


Рис. 4. Спектры поглощения бензольных экстрактов в системах с медью /сплошные линии/ и без нее /штриховые линии/ в зависимости от концентрации перекиси водорода. Общие концентрации компонентов в водной фазе, г-мол/л:

$[\text{Lc}] = [\text{CuSO}_4] = 2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{KOH}] = 1,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0$ /1/, $2 \cdot 10^{-4}$ /2/, $2 \cdot 10^{-3}$ /3/, $4 \cdot 10^{-3}$ /4/.

Таким образом, в условиях каталитической хемилюминесцен-

тной реакции в системе люцигенин-медь/П/-перекись водорода образуется активное промежуточное соединение, которое в процессе экстракции переходит в бензол и не подвергается дальнейшим превращениям /спектр поглощения экстрактов практически не изменяется в течение суток, а в темноте - несколько недель/. Хемиллюминесценция при этом прекращается. Анализ экстрактов и водной фазы после экстракции показывает, что медь в состав экстрагирующегося соединения не входит. В определенных условиях /повышенные концентрации перекиси водорода и щелочи/ экстракция становится значительной и в отсутствие меди, причем спектры имеют тот же вид. Медь /П/ выступает, таким образом, катализатором тех стадий хемиллюминесцентной реакции, продукт которых переходит в бензол.

Экстрагирующееся соединение по своим спектрам поглощения в УФ и ИК области, спектрам люминесценции и по химическим свойствам соответствует синтезированному нами 10,10'-диметилбиакридину /ДБА/. Однако ДБА является соединением, которое практически не способно растворяться в воде и подвергаться /в условиях изучаемой реакции/ превращениям, ведущим к хемиллюминесценции. Сопоставление полученных результатов с литературными данными о возможных промежуточных продуктах превращения люцигенина и свойствах ДБА при его выделении из реакционной смеси позволяет сделать заключение, что в процессе хемиллюминесцентной реакции образуется не собственно ДБА, а соединение очень близкое к нему по структуре, которое при переходе в бензол превращается в ДБА.

Бензолные экстракты достаточно интенсивно окрашены, поэтому каталитическое действие меди /П/ на реакцию образования экстрагирующегося соединения можно регистрировать фотометрически и ис-

пользовать для определения меди кинетическим методом. Мы изучили возможности такого определения.

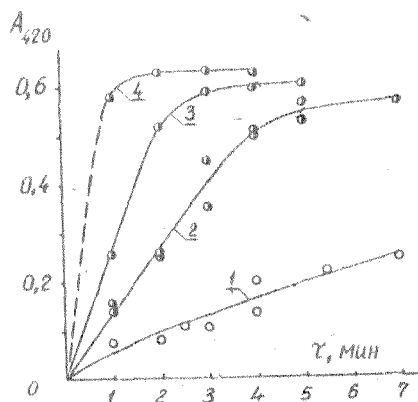


Рис. 5. Кинетические кривые экстракции в зависимости от концентрации меди /П/. Общие концентрации компонентов в водной фазе, г-мол/л:
 $[Ic] = 5 \cdot 10^{-5}$; $[H_2O_2] = 2 \cdot 10^{-3}$;
 $[KOH] = 0,5$; $[CuSO_4] = 0$ /П/;
 $0,5 \cdot 10^{-5}$ /2/; $1,25 \cdot 10^{-5}$ /3/;
 $2,5 \cdot 10^{-5}$ /4/.

На рис.5 приведены кинетические кривые экстракции /кривые, отражающие процесс образования и накопления в бензоле экстрагирующегося соединения/при разных концентрациях меди /П/. С уменьшением концентрации меди полная экстракция достигается медленнее и вероятность побочных процессов увеличивается, поэтому область насыщения несколько снижается. В начальной же части кривых, где угловой коэффициент соответствует скорости реакции, зависимость окраски экстрактов от концентрации меди /П/ в водной фазе дает возможность для определения последней. Чтобы установить оптимальные условия такого определения, то есть условия наибольшего различия в величине светопоглощения экстрактов для систем с медью и без нее, были получены кинетические кривые экстракции при различных концентрациях щелочи, перекиси водорода и люцигенина в присутствии и в отсутствие меди /П/. На основании полученных резуль-

татов были выбраны следующие условия реакции: $[I_2] = 10^{-4}$, $[H_2O_2] = 4 \cdot 10^{-3}$, $[кон] = 0,5$ г-мол/л; время экстракции 3 минуты.

В оптимальных условиях зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации меди /П/ в водной фазе в интервале $0,2-2,0 \cdot 10^{-6}$ г-мол/л оказалась прямолинейной, чувствительность определения составила около 0,01 мкг/мл /конечный объем 5 мл/. Это более чем на порядок превышает чувствительность определения меди по усилению свечения, когда регистрируется ее влияние на всю хемилюминесцентную реакцию в целом. В интервале концентраций 0,1-0,6 мкг в 5 мл были выполнены задачи по определению меди; при четырех параллельных определениях средняя квадратичная ошибка составила 0,03-0,04 мкг. Определение меди в растительных образцах /листья люпина/ было проведено по методу добавок. Предварительно содержание меди в них определялось дитизонным методом, что дало возможность сравнить результаты и показать правильность анализа. Более высокая чувствительность разработанного метода позволяет значительно уменьшить величину навески.

Одновременно с выяснением оптимальных условий определения меди кинетические кривые экстракции были использованы для определения порядка реакции по каждому из реагирующих компонентов методом начальной скорости реакции. Оказалось, что угловые коэффициенты логарифмических зависимостей начальной скорости реакции от начальной концентрации определенного компонента /при постоянных концентрациях остальных компонентов/ имеют дробные и непостоянные значения /то есть эти зависимости не являются прямыми/. По-видимому, в системе происходит ряд побочных реакций, в связи с чем каждый компонент может принимать участие одновременно в не-

скольких процессах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенный в работе экстракционно-кинетический метод может служить как для изучения механизма каталитической реакции, так и для разработки чувствительных методов определения микроколичеств веществ, катализирующих образование экстрагируемого соединения.

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ ЛЮЦИГЕНИНА С

ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ЦЕРИЯ.

Хемилюминесценция люцигенина с перекисью водорода усиливается при введении ионов церия /Ш/. Это явление можно было бы отнести за счет восстановительного действия церия /Ш/ в условиях хемилюминесцентной реакции, но уже проведенное нами подробное изучение влияния порядка сливания /ПС/ компонентов опровергает это предположение.

Свечение, возникающее при сливании растворов А и Б /таблица/ сразу после приготовления и спустя полчаса, регистрировалось фотоумножителем с самописцем. Полученная при этом максимальная интенсивность приведена в таблице. При ПС I еще до сливания происходит окисление церия в растворе Б и образование коллоидной гидроперекиси церия /IV/, однако явление усиления свечения не исчезает. Проведенные далее исследования показали, что ионы церия /IV/ также усиливают свечение. При ПС I церий /Ш/ и церий /IV/ вызывают одинаковый эффект /в I и КОН/. Усиление свечения связано, таким образом, с каталитическим действием коллоидной гидроперекиси церия /IV/. Если взаимодействие церия с КОН и H_2O_2 происходит одновременно с началом хемилюминесцентной реакции, то есть в присутствии люцигенина /на-

пример, РС 2/, усиление свечения становится более значительным. Полученные результаты показывают, что в процессе такого взаимодействия возможно образование нестойких промежуточных соединений гидролизанных /полимеризованных/ форм ионов церия с перекисью водорода, подобные описанным в литературе, которые и вызывают дополнительное усиление свечения люцигенина в начале реакции. Максимальный эффект наблюдается при РС 2, когда в растворах А и Б отсутствуют возможности для взаимодействия компонентов до сливания /люцигенина и церия со щелочью и перекисью водорода/, снижающие в других случаях эффект реакции.

Порядок сливания компонентов

Общие концентрации компонентов после сливания, г-мол/л:

$$[Ce] = 2 \cdot 10^{-6}; [H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-3}; [KOH] = 0,1; [Ce/III] = 2 \cdot 10^{-4}.$$

№	Раствор А	Раствор Б	Максимальная интенсивность свечения /в относительных единицах/ при сливании:	
			сразу после приготовления	спустя полчаса
0	Сс	КОН, H_2O_2	15	15
1	Сс	КОН, H_2O_2 , Сс /III/	24	20
2	Сс, Сс /III/	КОН, H_2O_2	37	36
3	Сс, H_2O_2	КОН, Сс /III/	31	22
4	Сс, КОН	H_2O_2 , Сс /III/	28,5	28
5	Сс, H_2O_2 , Сс /III/	КОН	29	23
6	Сс, КОН, Сс /III/	H_2O_2	37	20,5
7	Сс, КОН, H_2O_2	Сс /III/	36	33

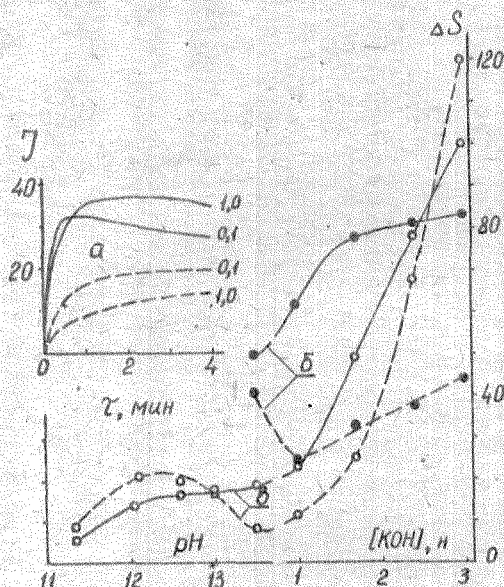


Рис. 6. Влияние концентрации щелочи на свечение в системах с церием /сплошные линии/ и без него /штриховые линии/. Общие концентрации компонентов, г-мол/л:

$[Ce] = 2 \cdot 10^{-6}$ /а/,
 $4 \cdot 10^{-6}$ /б/, $2 \cdot 10^{-5}$ /в/,
 $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-3}$ /а, б/,
 10^{-3} /в/, $[Ce /ш/]) =$
 $= 2 \cdot 10^{-4}$.

Кинетические кривые хемилюминесценции, полученные при разных ПС, а также при разных концентрациях щелочи /рис.6а/, показывают, что свечение в системе люцигенин-церий-перекись водорода возникает сразу после сливания компонентов, в первые 1-1,5 минуты достигает максимальной интенсивности, затем постепенно уменьшается. Такое свечение удобно регистрировать фотографически с экспозицией в течение нескольких минут. Изученная фотографическим методом зависимость суммы свечения от концентрации щелочи /рис.6/ показывает, что каталитическое действие церия в наибольшей степени проявляется в 1,5-2,0 н КОН и при достаточной концентрации перекиси водорода /кривые "б"/. При $pH < 13$ в присутствии церия сумма свечения может несколько снижаться. Это уменьшение незначительно, наблюдается только при низких концентрациях H_2O_2 /кривые

"в" / и связано со слабой активностью церия в разложении перекиси водорода, которая проявляется в этих условиях.

Результаты проведенного нами экстракционно-спектрофотометрического исследования превращений люцигенина в условиях каталитического действия церия в целом подобны тем, которые были получены для системы люцигенин-медь-перекись водорода. В отличие от системы с медью разница в светопоглощении экстрактов при 420 нм для системы с церием и без него невелика и нам не удалось подобрать таких концентрационных условий, чтобы образование экстрагирующегося соединения в присутствии катализатора было значительно больше, чем в его отсутствие. По-видимому, образование экстрагирующегося соединения не является той стадией, на которой наиболее отчетливо проявляется каталитическое действие церия.

Хемилюминесцентная реакция в системе люцигенин-церий-перекись водорода представляет особый интерес в связи с применением каталитических свойств церия для его аналитического определения. Проведенные исследования позволили выбрать оптимальные условия хемилюминесцентного определения церия /Ш/: РС 2; $[\text{KOH}] = 1,5-2,0$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0-2,5 \cdot 10^{-3}$; $[\text{Ic}] = 2-3 \cdot 10^{-6}$ г-мол/л. В этих условиях зависимость максимальной интенсивности и суммы свечения /за первые минуты реакции/ от концентрации церия /Ш/ прямолинейна. Чувствительность определения при фотографической регистрации по сумме свечения составляет около 1 мкг/мл. Изучались возможные пути повышения чувствительности, фотоэлектрическая регистрация по максимальной интенсивности /с помощью хемилюминесцентного фотометра/ позволила повысить чувствительность до 0,3 мкг/мл. Было проведено определение церия в отсутствие и в присутствии посторонних

ионов. Определению не мешают другие РЗЭ и торий при их не более чем 100-кратном избытке по отношению к церию, а также 10-кратные количества титана, циркония и гафния.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние ионов меди и церия на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода в широком интервале концентраций реагирующих компонентов с использованием фотоэлектрического и фотографического методов регистрации хемилюминесценции.

2. Установлено, что в зависимости от концентрации щелочи проявляется двойное влияние меди /II/ на эту реакцию. Уменьшение свечения наблюдается, главным образом, при pH 12,5-13 и связано с каталитическим действием меди /II/ на разложение перекиси водорода в системе. Усиление свечения наблюдается в более щелочной среде /pH > 13,5/ и связано, как предполагается, с образованием в системе меди /III/.

3. Найдено, что максимальное усиление хемилюминесценции люцигенина с перекисью водорода ионами церия также проявляется в сильнощелочной среде /1-2 и КОН/. Усиление свечения наблюдается при введении церия в виде церия /III/ и церия /IV/ и связано, главным образом, с каталитическим действием коллоидной гидроперекиси церия /IV/.

4. Проведено экстракционно-спектрофотометрическое исследование превращений люцигенина в условиях каталитического действия меди и церия. Выделен и идентифицирован продукт промежуточных превращений люцигенина - $10,10^I$ -диметилбиакриден - и изучена кинетика его образования.

5. Найдены оптимальные условия хемилюминесцентных каталитических реакций в системах люцигенин-медь-перекись водорода и люциге-

нин-перий-перекись водорода и разработаны методики определения меди и перия по каталитическому эффекту /в 2 и щелочи/ с чувствительностью 0,5 и 0,3 мкг/мл соответственно.

Разработана методика экстракционно-кинетического определения меди по каталитическому влиянию на реакцию образования промежуточного экстрагирующегося соединения с чувствительностью 0,01 мкг/мл. Методика применена для определения меди в растительных образцах.

Показана возможность определения меди по ингибиторному действию на хемилюминесцентную реакцию люцигенина с перекисью водорода при pH 12,8 с чувствительностью 0,01-0,02 мкг/мл. Разработана методика определения микроколичеств меди в алюминии с предварительным отделением ее экстракцией в виде диэтилдитиокарбамината. Методика проверена на стандартном образце А1 74-А.

Установлено, что чувствительность определения меди по ингибиторному эффекту может быть повышена введением катализаторов хемилюминесценции люцигенина с H_2O_2 . Разработана методика определения меди в присутствии висмута/Ш/ с чувствительностью 0,1-0,2 нг/мл. Методика применена для определения меди в высокочистом мышьяке, содержащем микропримеси меди и висмута.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Л.И.Дубовенко, В.Г.Дроков. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим.технология, 15, 344 /1972/.
2. Л.И.Дубовенко, В.Г.Дроков. Изв. ВУЗ СССР. Химия и химтехнология, 16, 1010 /1973/.

3. В.Г.Дроков, Л.И.Дубовенко, Укр.хим.журн., 40, 549 /1974/.
4. Л.И.Дубовенко, М.М.Тананайко, В.Г.Дроков. Укр. хим.журн. 40, 758 /1974/.
5. Л.И.Дубовенко, А.П.Товмасов, А.М.Гута, В.Г.Дроков, Н.В.Белодидский. Сб. «Органические реагенты в аналитической химии. Третья Всесоюзная конференция», М., 1971, стр. 302.

Материалы диссертации были доложены на:

- III Всесоюзной конференции по органическим реагентам в аналитической химии, Москва, октябрь 1971 г.;
- научной конференции профессорско-преподавательского состава КГУ, март 1974 г.;
- заседании аналитической секции Киевского отделения ВХО им. Д.И.Менделеева, январь 1975 г.

БФ 72071... подписано к печати 18.VI 75. Объем 1,5 л. п. Формат 60x84/16
Тираж 150. Зак. 53124.

Киевская книжная типография научной книги. Киев, Реиния, 4.