

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ РЕАКЦИЯ 4-АМИНОФТАЛГИДРАЗИДА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ Cu (II)

Л. И. Дубовенко, Т. И. Рымар

При реакции гидразида 4-аминофталево́й кислоты с перекисью водорода в щелочной среде в присутствии гемина возникает голубоватая хемилюминесценция (ХЛ) с максимумом в области 418—419 нм [1, 2]. Проведенные нами опыты показали, что кроме гемина интенсивность свечения усиливается в присутствии ионов Cu (II) и Co (II). Хемилюминесцентные реакции с участием 4-аминофталгидразида (4-АФГ), ближайшего аналога люминола, ранее практически не изучались.

Цель настоящей работы — выяснить особенности химизма ХЛ-реакции в системе 4-АФГ — Cu (II) — H_2O_2 в щелочной среде, а также установить возможность ее применения для определения следов меди в растворе. Для приготовления растворов использовали пергидроль и КОН марки «ос. ч.», а также $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «х. ч.». Гидразид был синтезирован из 4-нитрофталимида. В работе использовали свежеприготовленные растворы на бидистиллированной воде. Хемилюминесцен-

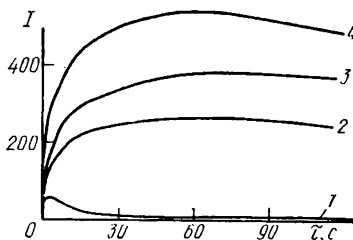


Рис. 1. Кинетические кривые хемилюминесценции в системах 4-АФГ — H_2O_2 (1) и 4-АФГ — Cu (II) — H_2O_2 (2—4). $C_{4\text{-АФГ}} = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1 \times 10^{-3}$ г·моль/л; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ (2), $2,0 \cdot 10^{-7}$ (3), $2,4 \cdot 10^{-7}$ (4) г·ион/л; pH 10,8.

цию измеряли на приборе с приемником излучения ФЭУ-19А [3]. Значения pH контролировали pH-метром pH-262 со стеклянным электродом. Спектры поглощения измеряли спектрофотометром СФ-16.

Кинетические кривые хемилюминесценции, возникающей при реакции 4-АФГ с H_2O_2 в присутствии Cu (II), приведены на рис. 1. С увеличением концентрации меди интенсивность свечения растет. В системе без меди свечение гораздо менее интенсивно, но более продолжительно.

Необходимо было выяснить роль ионов меди в усилении свечения, причины ускоренного гашения свечения в присутствии меди, а также определить конечный продукт хемилюминесцентного превращения 4-АФГ. Известно, что многие ХЛ-реакции с участием люминола (гидразида 3-аминофталево́й кислоты) в присутствии ионов металлов-катализаторов проходят через образование промежуточных координационных соединений [4, 5]. Мы попытались выяснить, реагирует ли медь с 4-АФГ в щелочной среде. Предварительные опыты показали, что в отсутствие гидразида в данных условиях pH медь выпадает в осадок в виде гидроксида, а при добавлении 4-АФГ осадок растворяется и раствор приобретает голубовато-зеленоватую окраску. Появление полосы с максимумом в области 620—680 нм в спектрах поглощения, измеренных для систем 4-АФГ — КОН и 4-АФГ — Cu — КОН, подтвердило образование нового соединения меди с 4-АФГ (рис. 2).

Для установления стехиометрии между компонентами реакции применен метод сдвига равновесия. Изучена зависимость светопоглощения смеси 4-АФГ — Cu — КОН от концентрации 4-АФГ при постоянной концентрации меди и pH 11,5. Из рис. 3 видно, что тангенс угла наклона близок к 1, то есть соотношение компонентов $\text{Cu} : 4\text{-АФГ} = 1 : 1$. Такое же соотношение получено при $C_{\text{CuSO}_4} = 5 \cdot 10^{-4}$ г·моль/л.

Поскольку ХЛ-реакция проходит в присутствии перекиси водорода, интересно было выяснить, не входит ли и перекисная частица в состав комплекса. Для этого измерены спектры поглощения смесей 4-АФГ—Cu—KOH и 4-АФГ—Cu—H₂O₂—KOH при одинаковых концентрационных условиях. С введением перекиси водорода спектры поглощения по форме не изменяются (см. рис. 2), однако значительное увеличение светопоглощения во всем интервале длин волн дает основание полагать о возможности координации ионом меди еще и перекисной частицы. При добавлении перекиси водорода визуально наблюдается некоторое изменение оттенка окрашенного раствора аминофталатного комплекса меди, но максимум поглощения, полученный при измерении на спектрофотометре, остается там же. Таким образом, усиление ХЛ при реакции

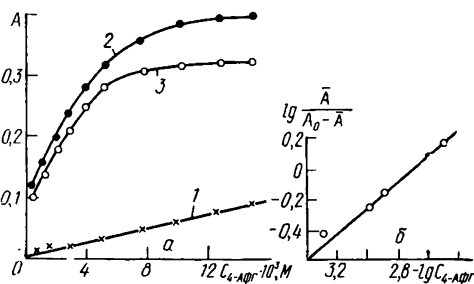
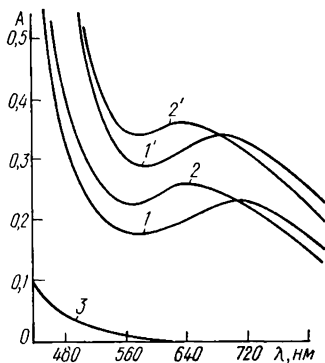


Рис. 2. Спектры поглощения смесей АФГ—Cu (1, 2), АФГ—Cu—H₂O₂ (1', 2') и раствора 4-АФГ (3) при рН 10 (1, 1', 3) и 11,9 (2, 2'). $C_{4-АФГ} = 1,4 \cdot 10^{-2}$, $C_{CuSO_4} = 4 \cdot 10^{-3}$, $C_{H_2O_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ г·моль/л.

Рис. 3. Зависимость светопоглощения от концентрации 4-АФГ (а) в системах 4-АФГ—KOH (1) и 4-АФГ—Cu—KOH (2) и отклонение от аддитивности (3); логарифмическая обработка полученных данных (б). $C_{CuSO_4} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М; рН 11,5; $\lambda = 400$ нм; $b = 20$ мм.

4-АФГ с H₂O₂ в присутствии Cu (II) связано с образованием каталитически активного сложного промежуточного комплекса, в состав которого входят медь и, вероятно, оба лиганда. В таких комплексах, по-видимому, облегчается перенос электрона от восстановителя к окислителю. Подобные промежуточные соединения образуются при реакциях люминола с H₂O₂ в присутствии меди и кобальта [4, 5].

Роль иона меди в ХЛ-реакциях не ограничивается ее участием в образовании активного промежуточного комплексного соединения, хотя вклад, по-видимому, весьма существен. Являясь катализатором разложения перекиси водорода в щелочной среде, медь, вероятно, способствует увеличению концентрации активных форм перекиси или кислорода (возможно, радикалов), необходимых для более полного превращения гидразида в эмиттер. Такие суждения высказывались в работах [6—8] и других. Таким образом, роль ионов меди в ХЛ-реакциях весьма многогранна.

Необходимо было выяснить, какой из компонентов реакционной смеси расходуется в первую очередь, что и приводит к уменьшению интенсивности свечения и далее к его полному гашению. В исследуемой системе наряду с ХЛ идет и другой конкурирующий процесс — каталитическое разложение перекиси водорода. Мы предположили, что ускоренное гашение свечения в присутствии меди обусловлено более быстрым расходом H₂O₂. Для проверки этого было изучено изменение интенсивности свечения во времени в серии растворов в присутствии меди и без нее со следующими общими концентрациями компонентов: $C_{4-АФГ} = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2O_2} = 10^{-2}$, $C_{CuSO_4} = 10^{-5}$ г·моль/л. Значения рН изменялись от 10,5 до 13 и далее до 1н. KOH.

При таких больших концентрациях компонентов хемилюминесценция, измеряемая при помощи ФЭУ [3], оказалась очень продол-

жительной: в системах с медью — до 1—2 ч, а без меди — более 7 ч. По визуальным наблюдениям свечение прекращается значительно раньше.

Мы попытались выяснить, остается ли в растворе к моменту практически полного прекращения свечения перекись водорода. Для этого все растворы после резкого ослабления свечения подкисляли серной кислотой и определяли в них содержание оставшейся перекиси водорода фотометрическим методом с сульфатом титанила. При всех значениях pH свечение ослабевает и далее гаснет главным образом из-за ускоренного разложения H_2O_2 . Повторное добавление перекиси к растворам, в которых свечение уже прекратилось, вызывает новую вспышку. Наблюдалась корреляция между скоростью разложения H_2O_2 и продолжительностью свечения, особенно в растворах с медью. Так, при pH 12,6 и 13 в растворах с медью наблюдалось яркое, но не продолжительное свечение, к моменту гашения которого в растворах не обнаружено оставшейся перекиси. В аналогичных растворах без меди, когда скорость разложения перекиси гораздо меньше, все еще наблюдалось слабое свечение, в растворах при тех же значениях pH обнаружено соответственно 6 и 38 % H_2O_2 .

Эти данные находятся в соответствии с приведенными ранее [5], согласно которым максимальное разложение H_2O_2 в присутствии меди наблюдается при pH 12,5—13. В этих условиях свечение наименее продолжительно. Установлено, что максимальное усиление свечения в присутствии меди наблюдается при pH 10—11. Отсутствие корреляции между оптимальными значениями pH каталитического разложения H_2O_2 и хемилюминесценции в присутствии меди подтверждает, что более весомый вклад в усиление ХЛ в присутствии меди вносит, по-видимому, образование каталитически активного промежуточного соединения, а не ускоренное под действием меди разложение H_2O_2 . Не исключаются и другие, еще не изученные факторы.

Для идентификации конечного продукта хемилюминесцентного превращения 4-АФГ применяли спектрофотометрический метод. Было приготовлено два раствора, в которых $C_{4-АФГ} = 5 \cdot 10^{-4}$, $C_{H_2O_2} = 10^{-2}$ г·моль/л. В первый из них была введена медь ($2 \cdot 10^{-5}$ г·ион/л), во втором растворе медь отсутствовала. После прекращения свечения измеряли спектры поглощения этих растворов и сравнивали их со спектром поглощения $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора 4-аминофталата калия. Эти спектры идентичны, следовательно, конечным продуктом ХЛ превращения 4-АФГ как в присутствии меди, так и без нее является 4-аминофталат. В этом наблюдается аналогия хемилюминесцентного превращения 4-аминофталгидрида с превращением люминола в реакции с H_2O_2 , где конечным продуктом идентифицирован 3-аминофталат-ион.

Для нахождения оптимальных условий ХЛ определения меди изучена зависимость интенсивности свечения от концентрации H_2O_2 , реагента и от pH раствора. ХЛ измеряли в системах с медью и без нее. Оптимальными принимали концентрации реагентов (или pH раствора), при которых разница в интенсивности свечения в этих двух системах была максимальной. Интенсивность свечения фиксировали через 10, 30, 60 и 120 с на приборе при чувствительности $R = 3$.

Зависимость интенсивности ХЛ от pH раствора исследовали при следующих общих концентрациях компонентов: $C_{4-АФГ} = 1,2 \cdot 10^{-5}$, $C_{H_2O_2} = 5 \cdot 10^{-3}$, $C_{CuSO_4} = 4 \cdot 10^{-7}$ г·моль/л. Значения pH изменялись от 10 до 13 и далее до 1 н. КОН. Максимальное усиление свечения в присутствии меди наблюдается при pH 10—11. Такие же результаты получены при $C_{H_2O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$ г·моль/л.

Влияние концентраций перекиси водорода и 4-АФГ изучали при pH 10,8 и $C_{CuSO_4} = (2—4) \cdot 10^{-7}$ г·моль/л. Полученные зависимости имели вид кривых насыщения с выходом на горизонтальный участок при $C_{H_2O_2} = (0,8—1,0) \cdot 10^{-3}$ и $C_{4-АФГ} = (1—8) \cdot 10^{-5}$ г·моль/л. Эти концентрации перекиси и реагента принимали за оптимальные при определении меди.

Зависимость ХЛ от концентрации меди определяли следующим образом. В кювету вводили 0,3 мл $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора 4-АФГ, рассчитанное количество бидистиллята и различные количества (от 0,1 до 0,8 мл) $2 \cdot 10^{-6}$ М раствора сульфата меди. Затем вливали 0,5 мл 0,01 М раствора H_2O_2 , быстро перемешивали и измеряли интенсивность свечения. Общий объем раствора в кювете — 5 мл. Постоянство рН в растворах (рН 10,8) поддерживалось раствором 4-АФГ, исходный раствор которого готовили с добавлением щелочи. Калибровочный график, полученный для концентраций меди $(0,8-5,0) \cdot 10^{-7}$ г·ион/л, был прямолинейным. Предел обнаружения меди, то есть та ее концентрация, при которой полученный сигнал вдвое превышает среднюю флукуацию фона, составляет 0,04 мкг в 5 мл раствора.

Для проверки воспроизводимости результатов определяли медь в четырех параллельных пробах. Количество меди в 5 мл раствора при введении 0,064 мкг Си составляло $0,058 \pm 0,006$ ($P=0,95$). Относительная ошибка $\pm 8\%$. Таким образом, результаты и их статистическая обработка свидетельствуют об удовлетворительной воспроизводимости и точности метода.

Нами было изучено влияние ионов кобальта, железа, марганца, никеля и цинка на свечение в системе 4-АФГ — Си — H_2O_2 . Установлено, что Со (II) значительно усиливает свечение в исследуемой системе. Если же его концентрация в 10 и более раз меньше определяемой концентрации меди, то он не мешает ее определению. Не мешают определению меди эквивалентные и меньшие количества Mn (II), ≤ 10 -кратный избыток Fe (III), ≤ 50 -кратный избыток Ni (II) и ≤ 100 -кратный избыток Zn (II). Таким образом, предложенная методика весьма селективна, обладает достаточно низким пределом обнаружения, удовлетворительной воспроизводимостью и точностью.

1. *Gundermann K. D., Drawert M.* Sterische Resonanzhinderung bei alkylierten Aminophthalhydraziden.— Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1962, 95, S. 2018—2026.
2. *Калиниченко И. Е., Пилипенко А. Т., Баровский В. А.* Сравнение спектров интенсивности и квантового выхода хемилюминесценции в реакциях замещенных фталевых гидразидов с разными окислителями.— Укр. хим. журн., 1977, 43, № 10, с. 1102—1106.
3. *Калиниченко И. Е., Игольников В. Е.* Прибор для хемилюминесцентного анализа.— Там же, 1973, 39, № 6, с. 614—616.
4. *Ojima H.* Chemiluminescence of luminol in the presence of metallic complexes.— J. Chem. Soc. Japan Pure chem. Sect., 1959, 80, p. 1371—1375.
5. *Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская Н. М.* Хемилюминесцентный анализ.— Киев: Техніка, 1966.—200 с.
6. *Kubal J.* Mechanismus Chemiluminescence luminolu a cyklickych hydrazidi.— Chem. listy, 1970, 64, s. 113—127.
7. *Bremer T.* The mechanism of chemiluminescence in solution. II. Oxidation of 3-aminophthalhydrazide.— Bull. soc. chim. Belges, 1953, 62, p. 569—610.
8. *Seliger H. H.* Some aspects of the luminol light reaction.— In: Symposium on Light and Life. Baltimore, 1961, p. 200—205.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
14 июля 1982 г.