

5. *Лятницкий И. В., Макачук Т. Л., Гаврилова Э. Ф.* Исследование устойчивости некоторых РЗЭ с диантипирилметаном.— Журн. неорган. химии, 1977, 22, № 7, с. 1767—1774.
6. *Комплексные соединения РЗЭ / К. Б. Яцимирский, Н. А. Костромина, З. А. Шека, Н. К. Давиденко, Е. Е. Крисс, В. И. Ермоленко.*— Киев: Наук. думка, 1966.—494 с.
7. *Взаимодействие ионов лантаноидов с фторид-ионами / Г. Н. Королева, С. А. Гава, Н. С. Полуэктов, А. И. Кириллов, М. Э. Корнелли.*— Докл. АН СССР, 1976, 228, с. 1384.

Киевский
государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила
18.04.83

УДК 535.379

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ ХЛОРОФИЛЛА

Н. М. Луковская, Н. Ф. Кущевская

Хемилюминесценция хлорофилла известна [1, 2], однако в аналитической химии не использовалась. Цель данной работы — поиск хемилюминесцентных реакций хлорофилла, установление оптимальных концентрационных условий возникновения хемилюминесценции и выяснение возможности использования хлорофилла как хемилюминесцентного реагента в аналитической химии.

Для опытов мы использовали очищенные индивидуальные формы хлорофилла, полученные в Институте физиологии растений АН УССР. Используя опыт возникновения хемилюминесценции с другими реагентами, мы изучили действие на растворы хлорофилла окислителей: KIO_4 , KIO_3 , $K_2S_2O_8$, H_2O_2 , $KMnO_4$, $K_3Fe(CN)_6$, $NaNO_2$, $KClO_3$, $KBrO_3$, Br_2 , Cl_2 , смеси $H_2O_2 + Cl_2$, $H_2O_2 + K_3Fe(CN)_6$. Хемилюминесценция возникает с периодатом калия, персульфатом калия и перекисью водорода, которые были использованы далее для поиска каталитических реакций хлорофилла в присутствии солей металлов. Хлорофилл растворяли в диметилформамиде, ацетоне, этиловом спирте, хлороформе, бензоле, эфире (в воде он не растворим). Опыты показали, что лучшей средой для проведения хемилюминесцентных реакций является 40 %-ный диметилформамид или 50 %-ный этиловый спирт. При использовании других растворителей интенсивность хемилюминесценции меньше или вообще хемилюминесценция не возникает.

Хемилюминесценция хлорофилла наблюдается только в щелочной среде. Активность форм хлорофилла *a*, *b* и смеси *a+b* в хемилюминесценции с периодатом различна (рис. 1). В дальнейшем изучали хемилюминесценцию с формой *a* и смесью *a+b*. Исходные растворы периодата, персульфата, ЭДТА готовили ежедневно по навескам перекристаллизованных препаратов. Растворы готовили на бидистилляте. Интенсивность хемилюминесценции измеряли на хемилюминесцентном фотометре [3].

Периодат, персульфат, перекись водорода без катализаторов вызывают слабое свечение хлорофилла. Введение 10^{-3} М раствора ЭДТА уменьшает свечение в полтора-два раза. Эта концентрация ЭДТА не оказывает влияния на активность катализаторов в изученных реакциях.

Изучено действие на свечение хлорофилла с указанными выше окислителями при pH 10—13 следующих солей металлов: Pt (IV), Pd (II), Ir (IV), Rh (III), Ru (IV, VI), Os (VIII), Ag (I), Au (III); Tl (III), Mn (II), Cr (III), Bi (III), V (IV), Ti (III, IV), Mo (VI), Re (VII), Ta (V), Nb (V), Zr (IV), Hf (IV), Pb (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Sb (III), Ce (III, IV), Sn (II, IV), Cd (II), Hg (II), Fe (III).

Хемилюминесценцию хлорофилла с периодатом усиливают соли платины, палладия, родия, ртути, таллия; с персульфатом — хрома, кобальта, меди; с перекисью водорода — осмия, марганца и свинца. Менее активными являются соли рутения, циркония, гафния, олова и висмута. Остальные указанные соединения неактивны. Наиболее яркое

свечение наблюдается при окислении хлорофилла периодатом в 40 %-ном диметилформамиде в присутствии солей платины, палладия, родия, ртути и таллия.

Максимальная интенсивность хемилюминесценции в каталитических реакциях достигается, если к смеси компонентов добавить щелочь. Интенсивность свечения всех катализаторов будет ниже, если щелочь приливать вначале. По-видимому, это связано с дезактивацией катализаторов до начала реакции вследствие гидролиза.

Кинетические кривые хемилюминесценции хлорофилла в присутствии катализаторов приведены на рис. 2. В зависимости от природы катализаторов наблюдается разный характер свечения. С введением платиновых металлов максимальная интенсивность свечения наблюда-

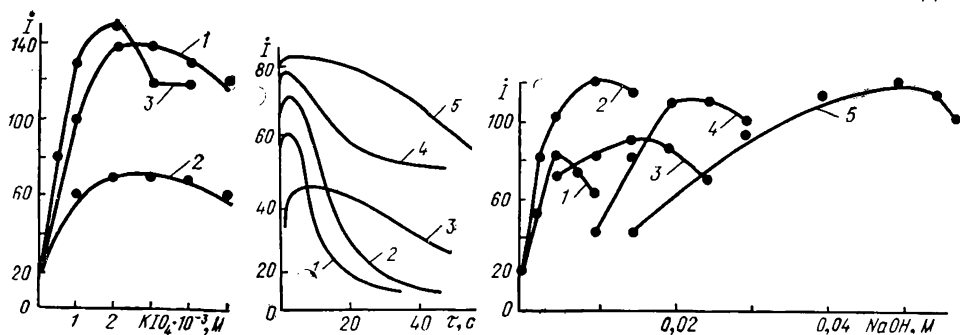


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения от концентрации периодата: 1 — в присутствии хлорофилла *a*; 2 — хлорофилла *b*; 3 — смеси *a*+*b*. $\text{Chl } 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Pt (IV)} 10^{-5}$, $\text{NaOH } 1,5 \cdot 10^{-2}$.

Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции хлорофилла с периодатом: 1 — в присутствии платины; 2 — палладия; 3 — родия; 4 — ртути; 5 — таллия. $\text{KIO}_4 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Chl } 10^{-2}$, $\text{Pt, Pd, Rh } 5 \cdot 10^{-5}$, $\text{Hg } 10^{-5}$, $\text{Tl } 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; рН 12—13.

Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения от концентрации щелочи: 1 — в присутствии ртути; 2 — таллия; 3 — палладия; 4 — платины; 5 — родия. $\text{Chl } 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} \text{ M}$, $\text{KIO}_4 10^{-3}$, $\text{Hg, Tl } 5 \cdot 10^{-4}$, $\text{Pt, Pd, Rh } 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

ется сразу же при смешивании компонентов реакции (свечение кратковременное). В присутствии ртути и таллия интенсивность его во времени медленно уменьшается. Если к высветившемуся раствору прибавить поочередно новые порции компонентов реакции, то свечение возникает вновь, но интенсивность его меньше ($I_I=100$, $I_{II}=40$).

Изучены концентрационные условия возникновения хемилюминесценции в каталитических реакциях хлорофилла с окислителем. Наибольший хемилюминесцентный эффект наблюдается при концентрации хлорофилла $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} \text{ M}$, периодата — $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} \text{ M}$ (см. рис. 1). Оптимальная щелочность для Pt (IV) — $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, Pd (II) — $1,5 \cdot 10^{-2}$, Rh (III) — $5 \cdot 10^{-2}$, Hg (II) — $5 \cdot 10^{-3}$, Tl (III) — $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (рис. 3).

Между интенсивностью свечения и концентрацией катализаторов в оптимальных химических условиях реакции наблюдается линейная зависимость. Графики зависимости линейные и пригодны для определения платины, палладия, родия, ртути и таллия. Предел обнаружения по 3σ -критерию платины, палладия составляет $4 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл, линейность интервала 0,04—0,4 мкг Pt (IV) , Pd (II) , относительное стандартное отклонение (S_r) 0,02; родия — $2 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл, линейность — 0,02—0,2 Rh (III) , S_r 0,01; ртути — $2 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, линейность — 0,2—2 мкг Hg (II) , S_r 0,03; таллия — $4 \cdot 10^{-1}$ мкг/мл, линейность — 0,4—4 мкг Tl (III) , S_r 0,02. Не мешают определению $\leq 0,001$ мкг осмия, рутения, $\leq 0,01$ мкг иридия, золота, серебра, никеля, свинца, кадмия, висмута железа.

Таким образом, показана возможность использования хлорофилла в качестве хемилюминесцентного реагента для определения микроколичеств платины, палладия, родия, ртути и таллия. Описанные новые каталитические хемилюминесцентные реакции хлорофилла с периодатом достаточно чувствительны и избирательны.

1. Iaji T., Bard A. J. The electrochemistry and chemiluminescence of chlorophyll *a* in N,N-dimethylformamid solutions.— J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, N 7, p. 2235—2240.
2. Fuhr H., Stauff J. Chemiluminescence arising from the action of Δq -molecular oxygen on chlorophyll-*a*.— Z. Naturforsch, 1973, 28, N 5/6, p. 302—309.
3. Калининченко И. Е., Игольников В. Е. Прибор для хемилюминесцентного анализа.— Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 614—615.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 16.11.82
Вторично — 27.05.83

УДК 543.42.062:546.33.46:547.458

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ И МАГНИЯ В ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЕ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Ф. Тищенко, Н. П. Евтушенко, С. Н. Остапюк

В настоящей работе определено содержание натрия и магния в электроизоляционной целлюлозе марки Э-1 по разработанной методике, позволившей полностью извлечь все элементы и повысить точность анализа на 20%. Изучено межэлементное влияние на точность анализа. Сопоставлены различные методы определения натрия для одного и того же образца [1, 2].

Деструкцию целлюлозы проводили по методике открытого сжигания [1] и кислотным разложением в смеси трех минеральных кислот (азотной, хлорной, серной) согласно руководству [2]. Содержание натрия устанавливали из 10—15 параллельных определений. Результаты анализа показали, что количество обнаруженного натрия в пробах, приготовленных кислотным разложением, существенно больше, чем при сухом сжигании образца.

Целлюлоза как частично переработанный растительный материал полностью разлагается в реакционной смеси только двух кислот — азотной и хлорной.

Деструкцию образца проводили следующим образом: 1 г воздушно-сухой целлюлозы помещали в реакционную колбу Кьельдаля, заливали 25 мл смеси азотной и хлорной кислот, взятых в отношении 5:1. Реакция проходила при температуре 150—250° и заканчивалась через 1,5 ч появлением прозрачного бесцветного раствора. После охлаждения раствор количественно переносили в мерную колбу емкостью 0,5 л и доводили до метки дистиллированной водой. Фоновый раствор готовили так же. Поскольку энергия используемого воздушно-ацетиленового пламени близка к потенциалу ионизации натрия (5,12 эВ, энергия пламени с температурой около 2000° равна 5 эВ), для подавления возможной ионизации натрия во все распыляемые растворы вводили по 0,1 мл децимолярного раствора хлорида цезия в качестве ионизирующего буфера [3].

На модельных растворах, составленных на основе литературных данных и результатов наших исследований, изучали межэлементное влияние на точность определения натрия и магния из одной и той же пробы. Оказалось, что сопутствующие матричные элементы (калий, кальций, алюминий и др.) существенно не влияют на результат анализа. Обнаружено также, что анионы NO_3^- и ClO_4^- используемых для деструкции целлюлозы кислот не влияют на определение магния, но несколько подавляют сигнал натрия. На основании результатов исследований влияния состава матрицы и анионов кислот деструктирующего раствора на сходимость данных анализа установили, что необходимые для калибровки шкалы прибора растворы можно готовить из