

УДК 543.3:535.379

О.В. Зуй, В.В. Гончарук

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА

Приведен краткий исторический очерк возникновения и развития хемилюминесцентного анализа, дана оценка уровня современного развития этой перспективной области аналитической химии следов элементов и задачи, тенденции исследований на ближайшее будущее.

Хемилюминесценция — свечение, возникающее в процессе химической реакции, является основой, на которой развивается высокочувствительный хемилюминесцентный анализ. По чувствительности он сопоставим с нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой, а в ряде случаев превосходит их, достигая пико-, фемто- и атто-молей ($1 \cdot 10^{-12}$, $1 \cdot 10^{-15}$, $1 \cdot 10^{-18}$ М). В связи с этим хемилюминесцентный метод уже более 40 лет широко применяется в аналитической химии, в контроле ряда производственных, биологических и других процессов. Хемилюминесцентный анализ быстро развивается, являясь простым, дешевым и высокочувствительным средством определения целого ряда разнообразных соединений [1, 2]. Благодаря новым инструментам и новейшей технике, возникшим в последние годы, хемилюминесценция в настоящее время применяется для решения каждодневных задач качественного обнаружения и количественного определения различных веществ.

Краткий исторический очерк и современный уровень развития. Хотя явление "холодного свечения" было впервые описано еще Р. Бойлем в 1667—1668 гг. (свечение фосфора [3]), лишь в конце XIX — начале XX века был обнаружен ряд органических соединений, при окислении которых излучается значительно более яркий свет — люминол, лофин, люцигенин, силоксен, эфиры щавелевой кислоты и др.

В 30—40-е годы прошлого века в России и одновременно в других странах были проведены работы по изучению теоретических основ хемилюминесцентных (ХЛ) процессов. Сравнительное изучение ряда соединений, излучающих

свет в процессе химических реакций, позволило определить наиболее активные из них, названные хемилюминесцентными индикаторами. Известно [4, 5], что при окислении циклических гидразидов, полученных как из жирных, так и ароматических дикарбоновых кислот, наблюдается хемилюминесценция. Однако окисление гидразидов с шестичленным кольцом сопровождается более интенсивной хемилюминесценцией [6—8]. Одним из лучших ХЛ индикаторов этого класса соединений, который и в настоящее время наиболее широко используется в анализе, является люминол (гидразид 3-аминофталево-й кислоты), хотя позже было установлено, что высокой ХЛ активностью обладают и некоторые его производные. Так, разработаны методики определения микроколичеств Pb, Cu, V (IV), Co с использованием 4-диэтиламинофтальгидразида [9—14].

Механизм окисления люминола сложен. Этому вопросу посвящены многочисленные исследования ученых разных стран в течение десятилетий, еще со времени его открытия [1, 2, 6—8, 15—17]. Ранние работы по изучению хемилюминесцентных свойств люминола, люцигенина, лофина, силоксена обобщены и критически охарактеризованы в монографии [1].

Хемилюминесценцию в аналитической химии начали применять в 30—50-х годах прошлого века в Германии (методы качественного обнаружения неорганических и органических соединений по свечению [15, 18]), затем в Венгрии (титриметрические методы, основанные на хемилюминесценции [19]). С 1952 года начались систематические исследования ХЛ реакций гидразидов замещенных фталево-й кислоты во Львове под руководством профессора А.А. Пономаренко [20]. Предложена индикаторная смесь для

© О.В. Зуй, В.В. Гончарук, 2005

титрования кислот щелочью. Позже львовской школой разработаны методики определения микроколичеств фенола, пирокатехина, резорцина и других органических веществ, основанные на ослаблении хемилюминесценции люминола с пероксидом водорода в присутствии аммиака меди. Исследованы ХЛ реакции люминола для количественного определения Sb (V), Co (III), Ni (II), Cu (II), Hg (II), Fe (III) как катализаторов реакции люминола с пероксидом водорода [21]. В качестве окислителей часто использовались органические пероксиды [22—24]. Развитие хемилюминесцентного метода анализа во Львовском университете и Львовской коммерческой академии продолжается и в настоящее время. Изучаются хемилюминесцентные реакции люминола (H_2L) с пероксикислотами, хемилюминесценция производных акридиния и механизм этих реакций [25—32]. Разработаны высокочувствительные методики определения Fe (III), Mn (II), H_2O_2 , показана возможность определения нанограммовых количеств гидразина.

С 1958 года в Киеве под руководством академика УССР А.К. Бабко, а затем академика АНУ А.Т. Пилипенко разрабатывались методы количественного определения следов элементов и их соединений в водных и неводных растворах [21]. В 1966 году опубликована первая монография по хемилюминесцентному анализу [1], что стимулировало широкое развитие ХЛ анализа и за рубежом. Школой академика А.К. Бабко проведены работы по изучению роли комплексообразования в ряде хемилюминесцентных реакций [33—38]. Изучено комплексообразование в системах $H_2L-Cu-H_2O_2$ [33—35], $H_2L-Mn-оксихинолин-H_2O_2$ [36]. Исследовано действие катализаторов в реакциях люминола и его аналогов с пероксидом водорода — солей железа, кобальта, никеля, осмия, рутения, палладия; с персульфатом — солей серебра, никеля; с периодатом — солей никеля, рутения, родия, иридия; с феррицианидом — солей серебра, кобальта, никеля, кадмия [21, 39—41]. Определены квантовые выходы хемилюминесценции при окислении H_2L рядом окислителей [42—45]. Так, найден квантовый выход хемилюминесценции при окислении H_2L феррицианидом, гипохлоритом и смесями H_2O_2 с феррицианидом, с солью кобальта и карбонатом натрия, с солью железа и ацетилацетоном и с ацетоуксусным эфиром. Для реакций с участием пероксида водорода квантовый выход соответст-

вует $(6-7) \cdot 10^{-3}$, а в остальных случаях — $10^{-4}-10^{-5}$ фотон/мол [42]. Эти данные сопоставлены с результатами других исследователей [46, 47]. Изучен также квантовый выход хемилюминесценции в реакциях окисления люминола персульфатом и периодатом в присутствии катализаторов — солей никеля (II) и родия (III) соответственно [43]. При окислении H_2L персульфатом в оптимальных условиях выход света составил $(5.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$, а в реакции H_2L с периодатом, также в оптимальных условиях, — $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ фотон/мол. Изучалась хемилюминесценция в реакциях замещенных фталевых гидразидов — аминфталевых и оксифталевых ($R = 3NH_2, 4NH_2, 3OH, 4OH$) при использовании различных окислителей — феррицианида, галогенов, пероксида водорода [38, 44]. В реакциях с H_2O_2 применяли в качестве катализаторов гемин, комплексы марганца с *o*-фенантролином, смешанные комплексы марганца с *o*-фенантролином и цитратом. Показано, что способность фталевых гидразидов к хемилюминесценции определяется как природой и положением заместителя в бензольном кольце, так и природой окислителя, условиями окисления. Изучены константы ионизации отдельных хемилюминесцентных индикаторов [48, 49]. Разработаны высокочувствительные методики определения многих компонентов с использованием каталитических хемилюминесцентных реакций, реакций прямого окисления-восстановления с применением в качестве окислителей феррицианида, галогенов, гетерополикислот, висмутата и др. Исследованы хемилюминесцентные реакции с применением процессов активирования [50—53], двойного активирования [54, 55]. Изучено ингибирование ХЛ реакций люминола неорганическими и органическими соединениями (соединения серы, амины, нафтолы, аминокислоты и некоторые другие) [21, 56—59]. Исследование механизма ингибирования ХЛ реакций показало, что уменьшение скорости взаимодействий, сопровождающихся хемилюминесценцией, связано с изменением химического (комплексного, валентного) состояния неорганических компонентов вследствие их реакций с ингибиторами. Изучение ингибиторов некаталитической реакции H_2L с персульфатом позволило авторам [58] предположить, что тушение хемилюминесценции этанолом объясняется взаимодействием последнего с ион-радикалами $SO_4^{\cdot-}$, которые образуются при разложении персульфата и расходуются в конкурирующих реакциях с H_2L и с

ингибитором, а в случае ингибитора 2-аминофенола последний реагирует с ион-радикалами O_2^- , образующимися в ходе реакционно-го процесса. С 1980-х годов начаты исследования по изучению ХЛ реакций в гетерогенных системах (газ—жидкость, жидкость—твердое тело) и по использованию их в анализе [60—63]. Развитие хемилюминесцентного анализа в Украине до 1980 года описано в книге [21]. Проведенные работы позволили в определенной степени пролить свет на механизм ряда хемилюминесцентных реакций.

В 60—70-е годы исследованию механизма хемилюминесцентных реакций посвящен ряд работ, выполненных и в других научных центрах [64—70]. Из-за сложности вопроса изучение деталей механизма хемилюминесценции во многих реакциях продолжается и в настоящее время [71—74]. Выяснена роль радикальных процессов и, особенно, роль супероксидных и карбонатных ион-радикалов в хемилюминесценции люминола.

Все приведенные в настоящей статье ХЛ методики определения ультрамикромпонентов, в том числе и методики [75, 76], могут быть использованы в анализе питьевых, природных вод. В публикациях [77, 78] подытожены работы о ХЛ методах, широко используемых в мониторинге вод.

Изучение газофазных хемилюминесцентных реакций началось в 70-е годы [79—81] и активно развивается в настоящее время [2]. Разработанные методики важны для анализа воздуха, контроля отдельных производств.

В журнале "Analytical Chemistry" систематически публикуются обзоры по хемилюминесцентным методам анализа.

В настоящее время наряду с применением классических хемилюминесцентных реакций предложены новые стратегии, использующие не только действие окислителей, восстановителей, катализаторов, активаторов или ингибиторов, но также применение сопряженных реакций [2], методов разрешения во времени [82], а также межфазный анализ (детектирование на границе раздела фаз газ—жидкость и жидкость—твердая поверхность [60, 61, 83—98]). Разработаны методы, сочетающие реакционную динамическую газовую экстракцию с хемилюминесцентным детектированием раствором люминола на границе фаз газ—жидкость. Высокие значения коэффициентов диффузии в газах по сравнению со значениями таковых в жидких средах обус-

ловливают быстрое возникновение "отклика" (в виде хемилюминесцентного сигнала) в ходе реакционного процесса. Этот вариант хемилюминесцентного анализа использован для определения микроколичеств анионов в водах: Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , ClO^- , BrO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- [60, 61, 83—92]. Определяемый анион превращают в хемилюминесцентно активный продукт (I_2 , Br_2 , Cl_2 , NO_2), который далее извлекают из водного раствора инертным газом и детектируют раствором люминола по излучению света. Методы высокочувствительны (ПрО ~ 1 мкг/л) и экспрессны, время анализа — 3–5 мин. Для определения PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , GeO_3^{2-} , SiO_3^{2-} разработаны высокочувствительные хемилюминесцентные методы с предварительным сорбционным концентрированием гетерополикислот или их ионных ассоциатов с катионными ПАВ на бумажных фильтрах [93—98]. Предел обнаружения (ПрО) составляет ~ 1 мкг/л. Характерной чертой обоих вариантов хемилюминесцентного метода является возможность сочетать реакции, протекающие при различных значениях pH. Так, образование хемилюминесцентно активных газообразных продуктов, как и получение гетерополикислот в водных растворах, происходит лишь в кислых средах, в то время как детектирование раствором люминола, как известно, возможно лишь при pH 10—13. Методы не сложны в выполнении, не требуют использования токсичных органических растворителей и дорогой аппаратуры. Это новое направление в хемилюминесцентном анализе, позволяющее сочетать концентрирование микрокомпонентов с хемилюминесцентным детектированием, перспективно для определения и других компонентов.

Число хемилюминесцентных реакций, применяемых в аналитических целях, с каждым годом возрастает, удваиваясь за 15 лет, и их использование расширяется. Например, применение пероксиоксалатной хемилюминесценции в сочетании с различными флуорофорами значительно расширяет область применения этого сравнительно нового метода детектирования. В фармацевтике хемилюминесцентный анализ стал мощным инструментом благодаря открытию новых хемилюминесцентных систем, основанных на прямом окислении молекул различными окислителями не только в щелочной, но и в кислой среде [99].

После открытия важной роли аденозинтрифосфата (АТФ) в биолюминесцентных реакциях (свечение светлячков) были разработаны

простые и очень чувствительные методы определения АТФ, которые применяются в медицине, биологии, сельском хозяйстве, промышленности и в анализе окружающей среды [100]. Применение хемилюминесценции в последнее время расширяется в биомедицинской области в связи с бурным развитием генной технологии на молекулярном уровне. Хемилюминесцентные метки с успехом заменили радиоизотопы в иммуноанализе, обладая преимуществами как с точки зрения чувствительности, так и безопасности в обращении. Производные изолюминола и эфиров акридиния являются основой промышленно производимых наборов для клинической диагностики [101].

Хемилюминесцентное свечение используют для детектирования в проточно-инжекционном анализе [102—104], в газовой и жидкостной хроматографии [105]. Хемилюминесцентное детектирование компонентов в потоке после их хроматографического разделения применяется для анализа различных биологических и фармацевтических препаратов. Для детектирования используются пероксиоксалаты, люцифераза светлячков, люцигенин и люминол. Для послеколонного детектирования в высокоэффективной жидкостной хроматографии чаще всего используются пероксиоксалаты.

Проведены исследования по применению хемилюминесцентного детектирования в капиллярном электрофорезе. При этом достигнута высокая чувствительность ($\sim 10^{-17}$ М) и селективность, что позволяет идентифицировать и количественно определять различные компоненты в сложных смесях [106—108]. Надежность и удобство капиллярно-электрофоретического разделения в сочетании с высочайшей чувствительностью хемилюминесцентных реакций делает комбинацию этих методов многообещающей для применения во многих областях, включая анализ окружающей среды, биомедицину, геологию и др. Для совершенствования метода необходимо создание электрофоретических схем на чипах с миниатюризированной капиллярной геометрией на планарной подложке. Такие суперминиатюризированные системы обеспечат лучшее сочетание разделения с детектированием.

Благодаря развитию микроэлектроники и оптоэлектроники, устройств с сопряжением заряда, волоконной оптики и робототехники разработаны хемилюминесцентные приборы нового поколения с улучшенными техническими характеристиками. Нынешнее поколение люмино-

метров представляет собой цифровые инструменты, управляемые компьютерами или микропроцессорами, что приводит к повышению чувствительности и точности. В настоящее время разработаны камеры хемилюминесцентных приборов, включающие устройства с сопряжением заряда (CCD-cameras). Они позволяют получать изображения светящейся поверхности [2].

В последние десятилетия проводятся работы по созданию хемилюминесцентных сенсоров. Хемилюминесцентный сенсор — это аналитическое устройство, включающее активный материал и передатчик с целью детектирования в постоянном режиме концентрации химических веществ в пробах разного типа с использованием хемилюминесцентного излучения. Важным преимуществом хемилюминесцентных сенсоров по сравнению с люминесцентными и другими сенсорами является отсутствие источника внешнего возбуждающего света, что уменьшает фоновое свечение. Первый хемилюминесцентный сенсор был сконструирован в 1978 году [109] для определения содержания пероксида водорода. Позже были созданы сенсоры для мониторинга газовой фазы на содержание O_2 , O_3 , оксидов азота, аммиака, следов органических растворителей, а также для мониторинга вод на содержание хлора, меди, аммиака, кобальта, цианида, сульфита, оксалата [2], фосфата [110]. Создание хемилюминесцентных сенсоров затруднено недостаточной устойчивостью используемых растворов реагентов.

Дальнейшее совершенствование хемилюминесцентных сенсоров должно быть направлено на увеличение времени жизни хемилюминесцентных реагентов и на повышение селективности тщательным выбором применяемых хемилюминесцентных систем.

Задачи и перспективы. Известно, что стимулы развития аналитической химии связаны с условиями развития общества (требования производства, здравоохранения, экологии, геологии, биологии, медицины). В аналитической химии существует все возрастающая потребность в быстрых, чувствительных, дешевых и селективных методах детектирования. Хемилюминесцентный анализ отвечает многим из этих требований, в связи с этим он интенсивно развивается.

В настоящее время представляется возможным предсказывать хемилюминесцентные свойства органических соединений на основании математически выведенных функциональных зависимостей хемилюминесцентных свойств от

структуры соединений [111]. В связи с этим к перспективному направлению дальнейшего развития хемилюминесцентного анализа необходимо отнести исследование новых хемилюминесцентных систем, пригодных для создания высокочувствительных методов анализа конкретных объектов. Не менее важно дальнейшее развитие области применения классических хемилюминесцентных систем, таких, как люминольная, расширение применения известных хемилюминесцентных реакций.

Весьма важными будут новые сведения о механизме протекающих хемилюминесцентных реакций, о составе образующихся соединений.

Для повышения селективности хемилюминесцентного анализа, для обеспечения его многокомпонентности и экспрессности перспективно сочетание его с хроматографическими методами разделения — ионной, высокоэффективной жидкостной хроматографией, капиллярным электрофорезом, а также использование хемилюминесцентного детектирования в проточно-инжекционном анализе.

Значительный научный и практический интерес будут представлять дальнейшие исследования хемилюминесцентных реакций в гетерогенных системах. Новые сведения в области реакционной газовой экстракции с хемилюминесцентным детектированием, твердофазной хемилюминесценции будут способствовать более глубокому пониманию механизма реакций, протекающих на границе раздела фаз, и расширению области применения хемилюминесцентного анализа. Актуальным является также изучение новых гибридных методов, сочетающих предварительное концентрирование и разделение компонентов с хемилюминесцентным детектированием.

Детектирование при дискретном вводе проб выполняется при использовании простейших дешевых приборов. Сочетание хемилюминесцентного детектирования с предварительным разделением компонентов требует использования соответствующего оборудования с хемилюминесцентным детектированием в потоке. В связи с этим важными задачами являются также:

– интенсификация приборостроения, конструирование миниатюрных люминометров, в том числе пригодных для использования на месте отбора проб;

– автоматизация химического контроля, основанная на использовании хемилюминесцентного детектирования;

– создание надежных в эксплуатации хемилюминесцентных сенсоров.

Развитие названных исследований будет основой для более широкого внедрения хемилюминесцентных методов анализа: при определении следовых количеств супертоксикантов в объектах окружающей среды, анализе веществ особой чистоты, контроле производства и др. Нет сомнения в том, что хемилюминесцентный анализ, являясь весьма перспективным в решении многих задач аналитической химии, будет и впредь интенсивно развиваться.

РЕЗЮМЕ. Наведено короткий історичний нарис виникнення та розвитку хемілюмінесцентного аналізу, подано оцінку рівня сучасного розвитку цієї перспективної галузі аналітичної хімії мікрокількостей елементів та завдання, тенденції досліджень на найближче майбутнє.

SUMMARY. The paper gives short historical essay of emergence and evolution of chemiluminescence analysis, evaluation has been done of the level of contemporary development of this promising branch of analytical chemistry of element traces as well as trends, tendencies of research for the nearest future.

1. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. -Киев: Техніка, 1966.
2. *Chemiluminescence in Analytical Chemistry* / Ed. A.M. Garcia-Campana, W.R.G. Baeyens. -New York; Basel: Marcel Dekker, 2001.
3. Свейшников Б.Я. // Изв. АН СССР. -1945. -№ 9. -С. 314—317.
4. Вассерман Е.С., Миклухин Г.П. // Журн. общей химии. -1939. -9, № 7. -С. 606—619.
5. Вассерман Е.С., Миклухин Г.П. // Там же. -1940. -10, № 3. -С. 202—206.
6. Drew H.D.K. // Trans. Faraday Soc. -1939. -35. -P. 207—211.
7. Drew H.D.K., Hatt H.H. // J. Chem. Soc. -1937. -33, № 1. -P. 16—26.
8. Drew H.D.K., Pearman F.H. // Ibid. -1937. -33, № 1. -P. 26—33.
9. Пилипенко Л.А., Дубовенко Л.И. // Журн. аналит. химии. -1977. -32, № 3. -С. 478—481.
10. Пилипенко Л.А., Запорожец О.А. // Там же. -1989. -44, № 1. -С. 73—79.
11. Дубовенко Л.И., Запорожец О.А., Степанюк С.Ф. // Там же. -1985. -40, № 6. -С. 1016—1018.
12. Запорожец О.А., Дубовенко Л.И. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -1988. -№ 29. -С. 19—23.
13. Сухан В.В., Запорожец О.А. // Журн. аналит. химии. -1991. -46, № 12. -С. 2342—2348.
14. Linnik R.P., Zaporozhets O.A. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -375, № 8. -P. 1083—1088.
15. Albrecht H.O. // Z. Phys. Chem. -1928. -136, № 5. -S. 321—330.

16. Свешников Б.Я. // Журн. физ. химии. -1938. -**8**. -С. 441—450.
17. Свешников Б.Я. // Там же. -1938. -**11**, № 5. -С. 720—732.
18. Specht W. // Angew. Chem. -1937. -**50**, № 8. -С. 155—157.
19. Erdey L., Buzas I. // Acta chim. Acad. Scient. Hung. -1955. -**6**, № 1—4. -Р. 93—115.
20. Пономаренко А.А., Маркаръян Н.А., Комлев А.И. // Докл. АН СССР. -1952. -**86**, № 1. -С. 115, 116.
21. Развитие аналитической химии на Украине / Под ред. А.Т. Пилипенко. -Киев: Наук. думка, 1982.
22. Зинчук В.К., Комлев О.И. // Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. -1968. -№ 10. -С. 118—121.
23. Скоробогатий Я.П. // Там же. -1976. -№ 8. -С. 43—45.
24. Скоробогатий Я.П., Зинчук В.К. // Журн. аналит. химии. -1975. -**30**, № 4. -С. 819—821.
25. Зинчук В.К., Стадничук Е.Н. // Там же. -2001. -**56**, № 10. -С. 1050—1051.
26. Заверуха О.М., Скоробогатий Я.П., Зинчук В.К. // Докл. АН Украины. Сер. А. -1991. -№ 12. -С. 94—97.
27. Зинчук В.К. // Журн. аналит. химии. -2001. -**56**, № 12. -С. 1274—1277.
28. Гута О.М., Пацай І.О. // Укр. хім. журн. -2000. -**66**, № 3. -С. 39—42.
29. Гута О.М., Мідяний С.В., Василечко В.О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -1994. -№ 33. -С. 73—76.
30. Гута О.М., Мідяний С.В., Пацай І.О. // Там же. -1996. -№ 36. -С. 76—79.
31. Скоробогатий Я.П., Зарічний І.М., Зинчук В.К. // Укр. хім. журн. -1996. -**62**, № 5. -С. 26—29.
32. Зарічний І.М., Скоробогатий Я.П. // Там же. -2002. -**68**, № 6. -С. 96—100.
33. Бабко А.К., Луковская Н.М. // Там же. -1962. -**28**, № 7. -С. 862—865.
34. Бабко А.К., Луковская Н.М. // Там же. -1962. -**28**, № 8. -С. 968—972.
35. Бабко А.К., Луковская Н.М. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1962. -№ 5. -С. 619—621.
36. Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я., Пилипенко А.Т. // Кинетика и катализ. -1985. -**26**, № 2. -С. 304—307.
37. Калиниченко И.Е. // Журн. общей химии. -1995. -**65**, № 11. -С. 1805—1811.
38. Калиниченко И.Е., Баровский В.А., Пилипенко А.Т. // Там же. -1983. -**53**, № 8. -С. 1783—1788.
39. Луковская Н.М., Богословская Т.А. // Журн. аналит. химии. -1981. -**36**, № 5. -С. 961—967.
40. Луковская Н.М., Терлецькая А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1974. -**9**, № 11. -С. 2268—2270.
41. Луковская Н.М., Терлецькая А.В., Куцевская Н.Ф. // Там же. -1978. -**33**, № 4. -С. 750—753.
42. Калиниченко И.Е. // Укр. хім. журн. -1967. -**33**, № 7. -С. 749—753.
43. Калиниченко И.Е., Куцевская Н.Ф., Пилипенко А.Т. // Там же. -1985. -**51**, № 4. -С. 402—404.
44. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т., Баровский В.А. // Там же. -1977. -**43**, № 10. -С. 1102—1106.
45. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т., Ангелова Г.В. // Там же. -1974. -**40**, № 8. -С. 859—862.
46. Bremer T. // Bull. Soc. Chim. Belges. -1953. -**62**. -Р. 569—573.
47. Lee J., Seliger H.H. // Symposium on Chemiluminescence. -Durham, NC. -1965. -Р. 129—138.
48. Бабко А.К., Дубовенко Л.И. // Укр. хім. журн. -1963. -**29**, № 5. -С. 479—483.
49. Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т., Баровский В.А. // Журн. общей химии. -1978. -**48**, № 2. -С. 334—338.
50. Дубовенко Л.И., Пилипенко Л.А. // Журн. аналит. химии. -1973. -**28**, № 3. -С. 468—472.
51. Пилипенко А.Т., Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я. // Там же. -1978. -**33**, № 8. -С. 1612—1616.
52. Матвеева Е.Я., Калиниченко И.Е., Пилипенко А.Т. // Там же. -1983. -**38**, № 4. -С. 710—714.
53. Пилипенко А.Т., Терлецькая А.В., Богословская Т.А., Луковская Н.М. // Там же. -1983. -**38**, № 5. -С. 807—810.
54. Пилипенко А.Т., Калиниченко И.Е., Матвеева Е.Я. // Там же. -1977. -**32**, № 10. -С. 2014—2017.
55. Калиниченко И.Е. // Укр. хім. журн. -1968. -**34**, № 3. -С. 307, 308.
56. Пилипенко А.Т., Луковская Н.М. // Журн. аналит. химии. -1970. -**25**, № 11. -С. 2077—2084.
57. Луковская Н.М., Богословская Т.А. // Там же. -1974. -**29**, № 4. -С. 674—681.
58. Калиниченко И.Е., Шевченко И.Н. // Укр. хім. журн. -1996. -**62**, № 3. -С. 40—43.
59. Луковская Н.М., Чмиленко Ф.А. // Там же. -1973. -**39**, № 6. -С. 603—609.
60. Piliipenko A.T., Zui O.V., Terletskaia A.V. // Fresenius' Zeitschrift fur Analyt. Chem. -1989. -**335**, № 1. -Р. 45—48.
61. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В. // Химия и технол. воды. -1990. -**12**, № 1. -С. 29—42.
62. Пилипенко А.Т., Терлецькая А.В., Зуй О.В. // Там же. -1988. -**10**, № 6. -С. 533—535.
63. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В. // Журн. аналит. химии. -1989. -**44**, № 9. -С. 1585—1588.
64. Русин Б.А., Роцин А.Л., Лексин А.Л. // Докл. АН СССР. -1978. -**241**, № 2. -С. 412—415.
65. Биохемиллюминесценция / Под ред. А.И. Журавлева. -М: Наука, 1983.
66. Васильев В.И., Васильев Р.Ф. // Химия высоких энергий. -1974. -**8**, № 5. -С. 465, 466.
67. Васильев Р.Ф., Вичутинский А.А. // Докл. АН СССР. -1962. -**142**, № 3. -С. 615—618.
68. Васильев Р.Ф., Русина И.Ф. // Там же. -1964. -**156**, № 6. -С. 1402—1405.
69. Лексин А.Н., Русин Б.А., Розынов Б.В. // Журн. аналит. химии. -1982. -**37**, № 12. -С. 2239—2244.
70. Seitz W.R. // J. Phys. Chem. -1975. -**79**, № 2. -Р. 101—106.
71. Hadd A.G., Birks J.W. // Selective Detectors for Chemical Analysis: Environmental and Biological Applications / Ed. R.E. Sievers. -New York: John Wiley and Sons, 1995. -Р. 209—240.
72. Merenyi G., Lind J., Eriksen T.E. // J. Biolumin. Chemilumin. -1990. -**5**, № 2. -Р. 53—56.
73. Xiao C., Palmer D.A., Wesolowski D.J. et al. // Anal. Chem. -2002. -**74**, № 9. -Р. 2210—2216.
74. Rose A.L., Waite T.D. // Ibid. -2001. -**73**, № 24. -Р. 5909—5920.
75. Гончарук В.В., Зуй О.В., Терлецька Г.В., Куцевська Н.Ф. // Мат-ли наук.-практ. конф. II Міжнар. водн. форуму Аква Україна. -Київ, 2004. -С. 286, 287.

76. Гончарук В.В., Терлецька Г.В., Богословська Т.О., Зуй О.В. // Там же. -С. 174—176.
77. Набиванець Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. -Киев: Наук. думка, 1981.
78. Пилипенко А.Т., Запорожець О.А. // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 4. -С. 321—329.
79. Pat. 3881869 USA, МКИ G01 N021/22 / R.M. Neti, G.J. Reeves. -Publ. 06.05.1975.
80. Stevens R.K. // Anal. Chem. -1973. -45, № 4. -P. 443A—449A.
81. Степанова А.Г., Божевольнов Е.А. // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. -1973. -35. -С. 187—190.
82. Kamidate T., Tani T., Watanabe H. // Anal. Sci. -1998. -14, № 4. -P. 725—729.
83. А.с. 1394101 СССР, МКИ G01 N1/28 / А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецькая, Н.В. Онопа. - Оpubл. 07.05.88.
84. Пилипенко А.Т., Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 3. -С. 230—234.
85. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В. // Там же. -1991. -13, № 9. -С. 847—851.
86. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 443—451.
87. Зуй О.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 592—597.
88. Зуй О.В. // Там же. -2000. -22, № 3. -С. 268—273.
89. Zui O.V., Terletskaia A.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351. -P. 212—215.
90. Zui O.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351. -P. 209—211.
91. Пилипенко А.Т., Терлецькая А.В., Зуй О.В. // Завод. лаборатория. -1991. -57, № 5. -С. 4—6.
92. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В. // Мат-лы XV Менд. съезда по общей и прикладной химии. -Минск, 1993. -2. -С. 22, 23.
93. Гончарук В.В., Зуй О.В., Максин В.И. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 1. -С. 69—74.
94. Пат. 55841А Украины, МКИ G01 N21/76 / В.В. Гончарук, О.В. Зуй, В.И. Максин. -Оpubл.15.04.03.
95. Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 4. -С. 387—394.
96. Zui O.V., Birks J. W. // Anal. Chem. -2000. -72, № 7. -P. 1699—1703.
97. Пат. 60643А Украины, МКИ G01 N21/76 / О.В. Зуй. -Оpubл. 15.10.03.
98. Зуй О.В. // Междунар. форум "Аналитика и аналитики". Каталог рефератов и статей. -2. -Воронеж, 2003. -С. 360.
99. Abbott R.W., Townshend A. // Anal. Proc. -1986. -23, № 1. -P. 25—26.
100. Lundin A. // Clinical and Biochemical Luminescence / Ed. L.J. Kricka, T.J.N. Carter. -New York: Marcel Dekker, 1982. -P. 43—74.
101. Kricka L.J. // Anal. Chim. Acta. -2003. -500, № 1—2. -P. 279—286.
102. Yagoob M., Nabi A., Worsfold P.J. // Ibid. -2004. -519, № 2. -P. 137—142.
103. Yagoob M., Nabi A., Worsfold P.J. // Ibid. -2004. -510, № 2. -P. 213—218.
104. Цаплев Ю.Б. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 2. -С. 182—184.
105. Chemiluminescence and Photochemical Reaction Detection in Chromatography / Ed. Birks J.W. -New York: VCH Publ., 1989.
106. Huang X.-J., Fang Z.-L. // Anal. Chim. Acta. -2000. -414, № 1—2. -P. 1—14.
107. Liu E.-B., Liu Y.-M., Cheng J.-K. // Ibid. -2002. -456, № 2. -P. 177—181.
108. Liu E.-B., Liu Y.-M., Cheng J.-K. // Ibid. -2001. -443, № 1. -P. 101—105.
109. Freeman T.M., Seitz W.R. // Anal. Chem. -1978. -50, № 9. -P. 1242—1246.
110. Morais I.P.A., Miro M., Manera M. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -506, № 1. -P. 17—24.
111. Zamora L.L., Mestre Y.F., Duarte M.J. et al. // Anal. Chem. -2001. -73, № 17. -P. 4301—4306.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 19.10.2004

УДК 543.621:543.242.3:546.66:546.22

Н.А.Чивирева, Н.Н.Голик, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, И.В.Стоянова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ И СУЛЬФОФТОРИДАХ ЛАНТАНИДОВ ПО СООТНОШЕНИЮ СОДЕРЖАНИЙ ОБЩЕЙ СЕРЫ И СУММЫ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

По результатам определения содержания общей серы (гравиметрически в виде BaSO_4) и суммы восстановителей — сульфид-иона и лантанида (II) (иодометрически) предложено обнаруживать и устанавливать соотношение разновалентных форм лантанидов в их сульфидах, а также иных форм серы (кроме сульфидной) в сульфотторидах редкоземельных элементов.

© Н.А.Чивирева, Н.Н.Голик, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, И.В.Стоянова, 2005