

## ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
Минск, Республика Беларусь

Майсюк И. А.

Позняк А. А. – канд. физ.-мат. наук, доцент

Приведен краткий обзор флуоресцентных и хемилюминесцентных индикаторов, их природа, физико-химические свойства, а также рассмотрены процессы, протекающие в химических системах при использовании данных типов индикаторов. Рассматриваются возможные области применения каждого из исследуемых типов индикаторов.

Индикатор можно определить в общих чертах как вещество, которое указывает на состояние системы относительно избранного компонента, или на степень равновесия системы, или на момент (точку), в который система достигает требуемого состояния. Такой индикатор обладает чувствительностью, избирательностью и является специфическим реагентом для частиц данного вида. В титриметрии этими частицами являются обычно титрируемое соединение или реагент, которым титрируют. При взаимодействии с такими частицами индикатор подвергается некоторому заметному и четко определяемому визуальному изменению, например исчезновению первоначальной окраски, флуоресценции, люминесценции или образованию мути в растворе. Благодаря своим свойствам индикаторы, особенно индикаторы, присоединяющие ионы, а также окислительно-восстановительные индикаторы комплексов металлов, которые представляют собой чувствительные визуальные реагенты для данного вида частиц, используются также в спектрофотометрии, флуориметрии, и других оптических методах анализа [1]. При применении индикаторов в этих и других методах, в которых возможно прямое измерение с помощью калибровочной кривой, точность определения ограничивается 2-4 %. В то же время при использовании индикатора в титровании точность может быть лучше 0,01 % при условии, что индикатор правильно выбран и титрование проведено на соответствующем уровне. Эти два условия составляют главную основу титриметрии с использованием визуальных индикаторов.

Когда молекула при поглощении энергии переходит из основного состояния в возбужденное, то она может терять избыточную энергию в результате столкновения с другими молекулами; при этом наблюдается эмиссия энергии, если молекула возвращается из возбужденного состояния к колебательно-возбужденным уровням основного состояния [1]. Этот процесс, сопровождающийся прямым переходом возбужденных частиц из возбужденного в основное состояние за очень короткий промежуток времени (порядка  $10^{-8}$  с), называется флуоресценцией. Частота колебаний испускаемого излучения ниже частоты поглощенного излучения.

Возбуждающее и испускаемое излучения могут находиться в ультрафиолетовой части спектра, поэтому они не видимы для человеческого глаза. Подобное явление характерно для паров бензола и других простых органических молекул. Многие органические вещества разлагаются так быстро после поглощения возбуждающего излучения, что степень флуоресценции очень незначительна. В чистом жидком состоянии или в растворе простые неорганические и органические вещества редко флуоресцируют, возможно, потому, что в них происходит множество дезактивирующих столкновений, в результате которых энергия почти полностью рассеивается в виде тепла. Чтобы молекула флуоресцировала, необходимо, чтобы она имела определенную электронную конфигурацию (т. е. быть катионом, анионом или нейтральной молекулой). Имеются соединения, представляющие интерес вследствие того, что на их флуоресценцию сильно влияют химические элементы и/или изменения в физической среде, которые вызывают изменения в интенсивности, положении или ширине полос спектра флуоресцентного излучения.

Во многих веществах, флуоресцирующих при облучении УФ-светом, изменяется окраска раствора или меняется интенсивность флуоресценции (т. е. может усиливаться или угасать) в зависимости от природы и концентрации посторонних ионов, содержащихся в системе. Вещества, флуоресцентные свойства которых в растворе зависят от концентрации ионов водорода, окислительно-восстановительного потенциала или concentra-

ции иона металла, можно использовать в качестве флуоресцентных индикаторов в методах титрования, при которых в точке эквивалентности происходит четкое изменение одного из этих свойств [1]. Очень немногие индикаторы дают изменение флуоресценции в точке эквивалентности, если титрование проводится при дневном или искусственном свете, в то время как при УФ-облучении наблюдается четкое изменение флуоресценции.

Излучение света, сопровождающее химические реакции, называют хемилюминесценцией. В этих реакциях часть энергии высвобождается из системы в виде протонов, хотя в то же самое время температура системы существенно отличается от соответствующей температуры светового излучения. Поэтому хемилюминесценцию также называют «холодным светом», т. е. вызывается нетепловой релаксацией возбуждения [1].

К хемилюминесцентным системам относятся сложные молекулы, содержащие один электрон на молекулярной орбитали, который способен легко возбуждаться. В таких молекулах либо самопроизвольно, либо под влиянием сильных парамагнитных радикалов ( $O$ ,  $O^2$  и т. д.) либо под влиянием растворенного кислорода одна из пар электронов, образующих двойную связь, возбуждается и переходит из синглетного в возбужденное триплетное состояние. Это значит, что пара электронов, имеющих первоначально антипараллельный спин переходят в триплетное состояние, для которого характерен параллельный спин. В триплетном состоянии электрон более устойчив, чем в синглетном состоянии, так как в соответствии с принципом Паули вероятность возвращения электрона из триплетного состояния в синглетное крайне мала. Устойчивость таких молекул возрастает к тому же потому, что они могут образовывать перекисные соединения с газообразным кислородом, перекисями или свободными радикалами кислорода, присутствующими в растворе, и при этом высвобождается очень немного энергии. Затем эти перекиси, затратив определенную энергию активации при столкновении, разрушаются, а возбужденный электрон в триплетном состоянии возвращается в невозбужденное состояние, что сопровождается испусканием хемилюминесцентного «холодного света». В зависимости от условий (присутствие катализатора, температура и т. д.) а также от присутствия веществ, блокирующих свободные радикалы, возможен перенос электрона без светового излучения.

Химические процессы, приводящие к испусканию энергии хемилюминесценции, обычно являются окислительно-восстановительными реакциями, а энергия реакции окисления переводит молекулу индикатора в возбужденное состояние. Такой молекулой может быть соединение, не участвующее в реакции, периодически регенерируемое вещество или же продукт окисления, способный испускать свет. Свечение (хемилюминесценция) происходит в присутствии данного окислителя, если при изменении pH начинается реакция. В таком случае эту реакцию можно использовать в качестве кислотно-основного индикатора. Однако часто хемилюминесцентная реакция начинается только тогда, когда при данном значении pH стандартный раствор окислителя добавлен в таком количестве, что окислительно-восстановительный потенциал системы достиг определенного значения [1]. Отсюда следует, что хемилюминесцентную реакцию можно также использовать в качестве окислительно-восстановительного индикатора. Если же окислительно-восстановительную среду использовать в качестве титранта, который образует осадок с анализируемым веществом в титриметрическом анализе, то появление и исчезновение люминесценции можно использовать для определения конечной точки осадительного титрования. Аналогичным способом люминесцирующие системы используются в комплексонометрическом титровании. Так как хемилюминесцентные реакции протекают до тех пор, пока не закончится индикатор или осадитель, то процессы с участием люминесцирующих систем являются необратимыми.

Из механизма протекания хемилюминесцентных реакций следует, что они очень чувствительны к присутствию посторонних веществ, которые могут выступать в роли катализаторов либо ингибиторов. Эти вещества часто вызывают сильное свечение, но в большинстве случаев они тушат люминесценцию. Как следствие вышеизложенного, становится очевидной обоснованность применения хемилюминесцирующих систем в каталитических методах анализа.

Список используемых источников:

1. Бишоп Э. [и др.]. Индикаторы в 2-х т. – М.: Мир, 1976.