

化学发光分析研究

吕九如

学术论文自选集



陕西师范大学出版社

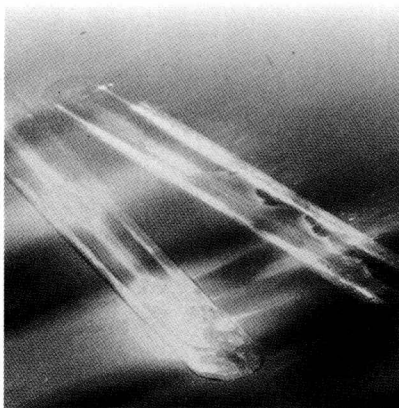
Research on

chemiluminescence

化学发光分析研究

吕九如

学术论文自选集



陕西师范大学出版社

Research on
chemiluminescence
analysis

图书代号:ZZ7N0649

图书在版编目(CIP)数据

化学发光分析研究/吕九如著. —西安:陕西师范大学出版社, 2007. 6

ISBN 978-7-5613-3808-7

I. 化… II. 吕… III. 化学发光分析—文集 IV. 0657.39-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 103766 号

化学发光分析研究

——吕九如学术论文自选集

特邀编辑	聂菲
责任编辑	雷永利
责任校对	聂菲
装帧设计	徐明
出版发行	陕西师范大学出版社
社址	西安市陕西师大 120 信箱(邮政编码:710062)
网址	http://www.snuph.com
经销	新华书店
印刷	人民日报社西安印务中心
开本	787mm×1092mm 1/16
印张	39
插页	4
字数	786 千
版次	2007 年 6 月第 1 版
印次	2007 年 6 月第 1 次
书号	ISBN 978-7-5613-3808-7
定价	80.00 元

读者购书、书店添货或发现印刷装订问题,请与本社营销中心联系、调换。

电话:(029)85307826 85303622(传真)

E-mail:jcc@snnup.net

序 言

1979年，我沐浴着改革开放的春风，有幸成为恢复研究生制度后陕西师范大学的首届研究生，投在著名分析化学家章竹君先生的门下攻读硕士学位，从此踏上了艰难曲折但又充满快乐和希望的科学研究之路。时光荏苒，不觉已走过了二十八个春秋。

二十八年来，我一直从事化学发光分析的研究。起初的研究工作集中在金属离子的化学发光分析上。所建立的金和铬的化学发光分析方法以其灵敏度高，选择性好，仪器廉价，操作简便而备受关注，在学界产生了一定的影响。1992年我们发表在《Analytica Chimica Acta》262卷第2期上一篇关于金的化学发光分析的论文是我国学者在国外学术刊物上发表的第一篇关于化学发光分析的论文。

随后的研究范围逐渐扩大，主要涉及到鲁米诺/光泽精-还原剂体系化学发光分析、高锰酸钾体系化学发光分析、可溶性锰(IV)体系化学发光分析、铁氰化钾体系化学发光分析以及偶合反应化学发光分析、分子印迹化学发光分析和后化学发光分析，建立了许多无机物和有机物的化学发光分析方法，为拓展化学发光分析研究的范围，扩大化学发光分析的对象，探索化学发光反应的规律和机理做了一些有益的工作。

值得一提的是，我们在“分子印迹化学发光分析研究”国家自然科学基金

项目中,将对目标分子具有特异性识别功能的分子印迹聚合物用于化学发光分析,成功地建立了分子印迹-化学发光分析方法,为改善化学发光分析的选择性提供了一条简单有效的途径。这项研究工作的一篇论文作为封面文章发表在英国皇家学会主办的分析化学杂志《The Analyst》2005年130卷上,该杂志在题为“Chemical Science in China”的社论中给予了这项研究成果很高的评价。研究工作得到认同,这实在是一件令人难忘的事。

回首近三十年的科学研究工作,虽然成果不丰,业绩平平,但我为之倾注过大量的心血,付出过辛勤的劳动。每每翻检过去的论文,常有敝帚自珍之感,也有顾影自怜之情。恰逢学校领导和朋友们一再鼓励,于是就从已发表的论文中挑选出100篇,集结成册,出版面世。这第一是对我们以往的科研工作做个小结,第二则是“嘤其鸣也,求其友声”。

是为序。

吕九如

2007年6月

目 录

一、金属离子的化学发光分析

- 铬(III)催化鲁米诺-过氧化氢体系化学发光反应的研究……………(1)
- 钢铁及矿石中痕量铬的化学发光分析……………(9)
- 水中铬(III)和铬(VI)的化学发光测定 ……………(14)
- 鲁米诺- AuCl_4^- - H_2O_2 体系化学发光反应的研究——矿石中痕量金的测定……………(18)
- 巯基棉分离富集-流动注射液相化学发光法测定化探样品中的痕量金 ……………(23)
- 时间分辨化学发光分析的研究 I .金和银的同时化学发光测定 ……………(27)
- 泡沫塑料富集固相表面化学发光法测定痕量金的研究……………(31)
- Determination of Trace Gold by Solid Surface Chemiluminescence Analysis……………(35)
- 地质样品中金的化学发光测定法……………(41)
- 水中铬(VI)和铬(III)的在线化学发光监测法 ……………(45)
- An On-line Chemiluminescence Analysis for Trace Gold……………(50)

二、鲁米诺/光泽精-还原剂体系化学发光分析

- 还原剂与鲁米诺化学发光反应的研究(II)——钒(II)-鲁米诺化学发光反应 …(55)
- Investigations on the Chemiluminescence Reaction Between Luminol and
Reductant ……………(59)
- 鲁米诺-氰化物化学发光反应的研究——环境水样中氰化物的测定 ……………(65)
- 还原剂与鲁米诺化学发光反应的研究(III) . 钼(III)-鲁米诺化学发光反应……………(68)
- 还原剂与鲁米诺化学发光反应的研究(IV) ——痕量铀的流动注射-化学发光
测定……………(72)
- 无机还原剂与光泽精化学发光反应的研究……………(77)
- 无机还原剂铁(II)-光泽精化学发光反应的研究 ……………(82)
- 无机还原剂与光泽精化学发光反应的研究 II . 钼(III) -光泽精化学发光反应…(86)
- 无机还原剂与光泽精化学发光反应的研究 III . 钒(II) -光泽精体系的化学
发光反应 ……………(91)
- 无机还原剂铀(III)-光泽精化学发光反应的研究 ……………(95)
- Flow Injection Electrogenerated Chemiluminescence Determination of Vanadium

and its Application to Environmental Water Sample	(100)
Sensitive and Selective Determination of Molybdenum by Flow Injection Chemiluminescence Method Combined with Controlled Potential Electrolysis Technique	(106)

三、偶合反应化学发光分析

偶合反应化学发光分析	(114)
利用 H_2O_2 -KI-鲁米诺体系化学发光法测定痕量钼	(128)
钒(V)-亚铁氰化钾-鲁米诺化学发光体系测定钒	(131)
铬(VI)-亚铁氰化钾-鲁米诺体系化学发光反应的研究	(134)
儿茶酚胺类药物的流动注射化学发光分析	(138)
吗啡烷型生物碱类药物的化学发光分析法研究	(142)
在线偶合化学发光法测定抗坏血酸	(146)

四、高锰酸钾体系化学发光分析

高锰酸钾-有机物化学发光反应体系	(150)
吗啡和海洛因等生物碱的高效液相色谱化学发光测定	(153)
HPLC 分离化学发光检测药物中的马钱子碱、土的宁和麻黄类生物碱	(157)
L-酪氨酸-高锰酸钾-过氧化氢流动注射化学发光体系的研究	(162)
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Tetracyclines	(166)
$KMnO_4$ -OP Chemiluminescence System for FIA Determination of Hydrogen Peroxide ...	(172)
A New Method for Brucine Analysis Based on Its Chemiluminescence Reaction with Potassium Permanganate	(178)
流动注射化学发光测定罗通定中延胡索乙素	(184)
高锰酸钾-连二亚硫酸钠-核黄素化学发光体系的研究	(188)
高锰酸钾-左旋多巴化学发光体系测定左旋多巴	(192)
流动注射化学发光法测定利血平	(196)
流动注射化学发光法测定甲氨蝶呤	(200)
$KMnO_4$ -Octylphenyl Polyglycol Ether Chemiluminescence System for Flow Injection Analysis of Uric Acid in Urine	(204)
流动注射-化学发光法测定维生素 B_6	(210)
流动注射化学发光法测定安乃近	(214)
高锰酸钾-甲醛-氨基比林化学发光体系的研究	(218)
高锰酸钾-甲醛-Fe(II) 化学发光新体系的研究	(222)
流动注射化学发光法测定盐酸异丙嗪	(226)
高锰酸钾-甲醛- $C_2O_4^{2-}$ 化学发光体系的研究	(230)
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Ethamsylate Based on	

Permanganate Oxidation	(234)
Chemiluminescence Flow Injection Analysis of Amoxicillin by a Permanganate-Based Reaction	(241)
高锰酸钾-甲醛-尿酸化学发光体系的研究	(248)
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Naproxen Based on KMnO ₄ -Na ₂ SO ₃ Reaction in Neutral Aqueous Medium	(252)
Chemiluminescence Flow Injection Analysis of β -lactam Antibiotics Using Luminol-permanganate Reaction	(259)
五、可溶性锰(IV)体系化学发光分析	
锰(IV)-甲醛流动注射化学发光体系测定酪氨酸	(266)
锰 C-抗坏血酸-甲醛化学发光体系的研究	(271)
可溶性锰(IV)化学发光反应的研究	(276)
流动注射化学发光分析法测定三类磺胺类药物	(283)
六、铁氰化钾及次氯酸钠体系化学发光分析	
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Polyhydroxy Phenols Using Luminol-Ferricyanide/Ferrocyanide System	(288)
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Rutin Based on its Enhancing Effect on the Luminol-Ferricyanide/Ferrocyanide System	(293)
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Captopril Based on its Enhancing Effect on the Luminol-Ferricyanide/Ferrocyanide Reaction	(299)
鲁米诺-[铁氰化钾-亚铁氰化钾]-酚磺乙胺化学发光体系	(304)
流动注射化学发光测定潘生丁	(308)
七、过氧化氢体系化学发光分析	
利用 Cr(III)-鲁米诺-H ₂ O ₂ 化学发光体系测定 H ₂ O ₂ 的研究	(313)
流动注射化学发光法测定痕量硫	(319)
Investigation on the Chemiluminescence Reaction of Luminol-H ₂ O ₂ -S ²⁻ /R-SH System	(323)
Flow Injection Chemiluminescence Determination of Thiamine Based on its Enhancing Effect on the Luminol-hydrogen Peroxide System	(330)
Determination of Parathion Residues in Rice Samples Using a Flow Injection Chemiluminescence Method	(336)
Determination of Monocrotophos Pesticide by Flow Injection Chemiluminescence Method Using Luminol-hydrogen Peroxide System	(343)

八、分子印迹-化学发光分析

- Flow Injection Chemiluminescence Determination of Epinephrine Using
Epinephrine-Imprinted Polymer as Recognition Material (350)
- 分子印迹-化学发光分析法测定安乃近..... (360)
- 非那西丁的分子印迹-化学发光分析法研究..... (367)
- Determination of Morphine by Molecular Imprinting-Chemiluminescence Method ... (375)
- Molecular Imprinting-Chemiluminescence Sensor for the Determination of Brucine... (383)
- Determination of Indomethacin in Urine Using Molecule
Imprinting-Chemiluminescence Method (393)
- Molecular Imprinting-Chemiluminescence Determination of Norfloxacin Using
Norfloxacin- Imprinted Polymer as Recognition Material (404)
- Use of Molecule Imprinting-Chemiluminescence Method for the
Determination of Tamoxifen in Breast Cancer Sufferer's Urine (412)
- Molecular Imprinting-Chemiluminescence Determination of Trimethoprim
Using Trimethoprim-Imprinted Polymer as Recognition Material (422)
- Chemiluminescence Determination of Indapamide Using Indapamide-Imprinted
Polymer as Recognition Material (433)
- Chemiluminescence Sensor for the Determination of Perphenazine Based on
Molecular Imprinted Polymer (446)
- Investigating the Post-chemiluminescence Behavior of Phenothiazine
Medications in the Luminol-potassium Ferricyanide System:
Molecular Imprinting-post-chemiluminescence Method for
the Determination of Chlorpromazine Hydrochloride..... (456)
- 铁氰化钾-鲁米诺体系后化学发光反应及其分析应用研究——分子印迹-后化学
发光法测定双嗜达莫 (470)
- 高锰酸钾-鲁米诺化学发光体系分子印迹-后化学发光法测定奋乃静 (479)

九、后化学发光分析

- 后化学发光反应及后化学发光分析方法的研究 (485)
- Chemiluminescence Behavior of Alkaline Earth Metal Ions in the
Permanganate-fluorescein Reaction..... (489)
- 高锰酸钾-鲁米诺反应体系中碱土金属离子 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 化学发光行为研究..... (497)
- Hydrazine-induced Post-chemiluminescence Phenomenon of
Permanganate-luminol Reaction and its Applications (504)
- Post-chemiluminescence Behaviour of Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} in the

Potassium Ferricyanide-luminol Reaction	(512)
Flow-injection Post Chemiluminescence Determination of Atropine Sulfate	(520)
Sensitive Determination of Phenothiazines in Pharmaceutical Preparation and Biological Fluid by Flow Injection Chemiluminescence Method Using Luminol-KMnO ₄ System	(529)
Flow-injection Chemiluminescence Analysis of Cloperastone Hydrochloride	(538)
Direct Chemiluminescence Determination of Ibuprofen by the Enhancement of KMnO ₄ - sulphite Reaction	(546)
流动注射后化学发光法测定舒必利	(554)
高碘酸钾-鲁米诺后化学发光反应的研究——流动注射-后化学发光法测定异烟肼 ..	(561)
高碘酸钾-鲁米诺体系中一些后化学发光反应的研究	(567)
流动注射后化学发光法测定盐酸地尔硫卓	(574)
Post-chemiluminescence Phenomenon of NBS-luminol Reaction and its Applications: Flow-injection Post-chemiluminescence Analysis of Piroxixam	(581)

十、以荧光试剂为化学发光试剂的化学发光分析

Determination of Ketotifen by Using Calcein as Chemiluminescence Reagent	(588)
Novel Chemiluminescence System with Calcein as Chemiluminescence Reagent	(596)
铁氰化钾-钙黄绿素化学发光体系测定酮替芬的研究	(606)

铬(III)催化鲁米诺-过氧化氢体系化学发光反应的研究

章竹君 吕九如

(陕西师范大学化学系 西安)

痕量铬的液相化学发光分析法以灵敏度高、线性范围宽、仪器设备简单、操作方便快捷而见长于铬的其它分析方法。

鲁米诺-过氧化氢体系已用于水样和生物样品中痕量铬的化学发光测定^[1,4]。本文在自己设计的仪器上系统地研究了铬(III)催化这一体系的化学发光反应,找到了反应的最佳条件,提高了测定的灵敏度,检测极限由 $6.8 \times 10^{-12} \text{ g/mL}$ ^[3]降低到 $1.5 \times 10^{-12} \text{ g/mL}$,线性范围由文献报道的4个数量级^[4]扩大到 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$ 的6个数量级。变动系数在6.7%到0.8%之间。同时,找到了排除铁(III)、钴(II)干扰的有效方法,从而提高了测定方法的选择性。在此基础上,制定出了水体中痕量铬(III)和铬(VI)以及血液中痕量铬的化学发光分析法,并将化学发光法首次应用于矿石和钢铁中铬的快速微量分析,结果较为满意。本文对该反应的机理也进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 液相化学发光分析仪

自制(原理图见图1)

1.1.2 标准铬(III)溶液

用 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (优级纯)配成 10^{-6} g/mL 铬(III)溶液,使用时再逐级稀释。

1.1.3 鲁米诺分析液

量取 250 毫升 10^{-2} M 鲁米诺贮备液(用北京化工厂生产的试剂配制)于 1 升烧杯中,加

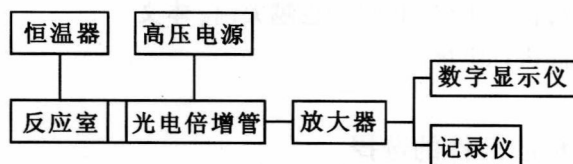


图 1a 液相化学发光分析仪方框图

入 100 毫升 10^{-2} M EDTA 溶液, 8.4 克 NaHCO_3 , 60 克 KBr 和 500 毫升水, 用 1 M NaOH 溶液调节 pH 为 12 后配成 1 升溶液。此溶液中鲁米诺浓度为 2.5×10^{-4} M。

1.1.4 H_2O_2 溶液 4×10^{-2} M。

1.1.5 EDTA 溶液 1×10^{-2} M。

1.1.6 KBr 溶液 2.5 M。

本文所用试剂至少是分析纯, 所用水是二次交换水。

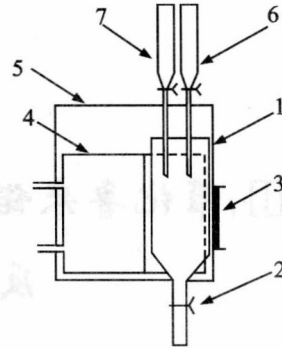


图 1b 反应室示意图

1. 反应池 2. 废液排放活塞 3. 滤光片 4. 恒温水槽
5. 暗盒 6. 试液贮管 7. 试剂贮管

2 实验步骤

用移液管分别移取 10 毫升 2.5 M KBr 溶液、5 毫升 10^{-2} M EDTA 溶液和一定量铬标准溶液或试样溶液于 50 毫升容量瓶中, 调节 pH 为 3, 加水至标线, 摇匀, 作为试液。

吸取 1.8 毫升鲁米诺分析液和 1.2 毫升 H_2O_2 溶液, 经由试剂贮管加入反应池中, 再吸取 1.00 毫升试液, 注入试液贮管, 迅速而平稳地打开试液贮管活塞, 把试液加入反应池内。记录反应的发光信号。测定完毕后, 打开废液排放活塞, 排出反应废液, 用水将试液贮管和反应池洗涤三次。

3 结果与讨论

3.1 化学发光反应的动力学性质

由图 2 可见, 铬(III)浓度为 8×10^{-9} g/mL 时, 从反应开始到发光强度到达最大值, 仅历时 0.5 秒, 完成反应也只需 5 秒时间。实验表明, 铬(III)浓度越大, 反应进行得就越快, 信号峰也越尖锐。本文以峰高进行定量。

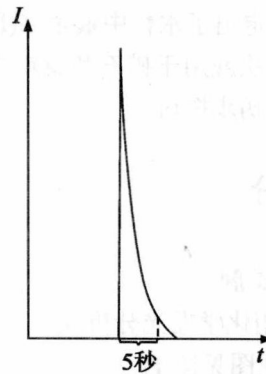


图 2 化学发光反应动力学曲线

3.2 反应条件的选择

3.2.1 介质

比较在 0.1 M NaHCO_3 - Na_2CO_3 、 NaOH 、0.1M H_3BO_3 - NaOH 和 0.1 M NH_4Cl - NH_4OH 等四种介质中反应的发光强度。结果发现, 在几乎所有的 pH 下, 在 0.1 M NaHCO_3 - Na_2CO_3 ,

介质中进行的反应都具有最大的发光强度。而且, pH 为 12 时, 发光强度出现峰值。本文选用 pH 为 12 的 0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 作为反应介质。

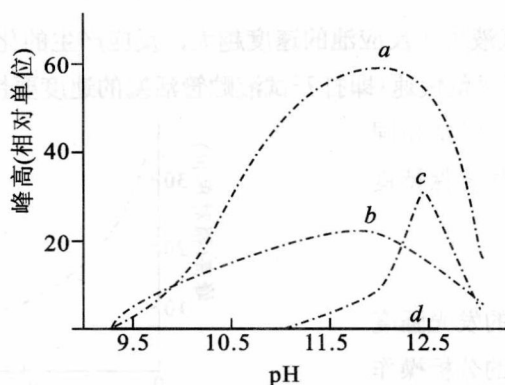


图 3 介质与发光强度的关系

a- 0.1 M $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$; b- 0.1 M $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaOH}$;

c- NaOH; d- 0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$

3.2.2 鲁米诺分析液的浓度

鲁米诺分析液中鲁米诺浓度为 2.5×10^{-4} M 时, 反应的发光强度最大。本文选用此浓度为鲁米诺分析液的浓度。

3.2.3 过氧化氢溶液的浓度

可得到最大发光强度的过氧化氢溶液浓度是 4×10^{-2} M。本文选用此值为过氧化氢溶液的浓度。

3.2.4 鲁米诺与过氧化氢混合液的体积

把鲁米诺分析液和过氧化氢溶液按 3:2 体积比混合成不同体积的混合液进行试验, 结果发现, 选用混合液的体积为 3 毫升时, 化学发光强度最大。

3.2.5 试液中 EDTA 的浓度

EDTA 可与大多数金属离子迅速形成稳定的络合物, 但与铬(III)离子成络很慢。所以, 向试液中加入 EDTA, 在其未与铬(III)离子呈络时就进行发光测定, 则可排除多数离子的干扰, 但是, 如果 EDTA 浓度太高, 它就会与铬(III)离子以明显的速度络合, 反而干扰测定。

实验表明, 试液中 EDTA 的浓度低于 2×10^{-2} M 时, 反应的发光强度保持不变, 高于此数值时, 发光强度明显减小。本文选用 1×10^{-3} M 为试液中 EDTA 的浓度。

3.2.6 试液的 pH

试液的 pH 在 4-2.5 之间时, 反应的发光强度较大, 而且试液十分稳定。所以, 铬(III)试液的 pH 选定为 3。

3.2.7 溴离子的浓度

溴离子可以增强此反应的化学发光强度^[3]。实验表明, 溴离子加到试液中的增强作用大于加到鲁米诺分析液中的这种作用, 而且, 在试验的范围内, 发光强度随溴离子浓度的增大而增大。本文选用 0.5 M 为试液和鲁米诺分析液中溴离子的浓度。此时, 反应的发光

强度为无溴时的 3.6 倍。

3.2.8 试液流速

由图 4 可以看出, 试液进入反应池的速度越大, 反应产生的化学发光就越强。为了提高测定的灵敏度, 加样要尽量快速(即打开试液贮管活塞的速度要快); 为了提高测定的精密密度, 每次加样的速度要保持相同(即“打开活塞”这一操作要保持良好的重复性)。

3.2.9 反应温度

温度升高 1°C , 反应的发光强度约增加 2%。所以, 一般的分析操作在室温下进行即可满足测定对准确度和精密度的要求。

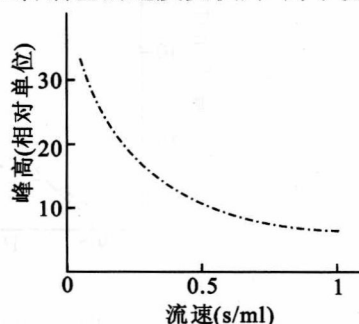


图 4 试样流速与发光强度的关系

4 鲁米诺分析液和过氧化氢溶液的稳定性

鲁米诺分析液在配制 4 小时后达到稳定。 25°C 以下可使用 7 天左右, 过氧化氢溶液可稳定 20 天以上。

5 工作曲线

按文中所述实验步骤操作, 反应的发光强度与试液中铬(III)离子的浓度在 $1 \times 10^{-11} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ g/mL}$ 范围内呈很好的线性关系。为了提高测定的准确度, 工作曲线应按 1 个数量级铬(III)离子浓度分段绘制。

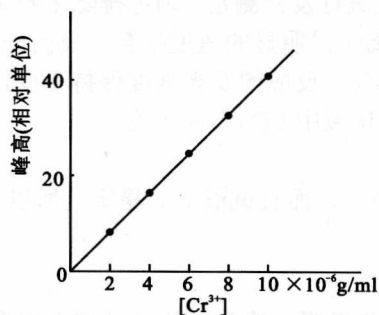


图 5 工作曲线

放大=1, 记录仪量程=50mV

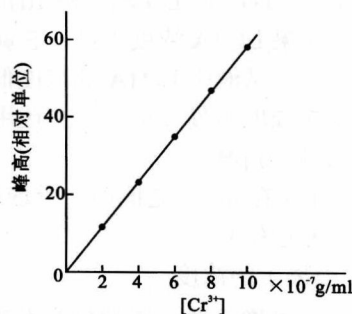


图 6 工作曲线

放大=1, 记录仪量程=200mV

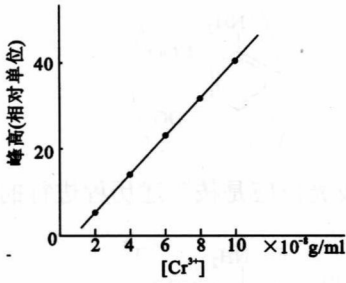


图7 工作曲线
放大=10, 记录仪量程=50mV

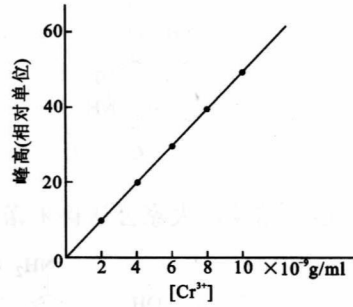


图8 工作曲线
放大=200, 记录仪量程=50mV

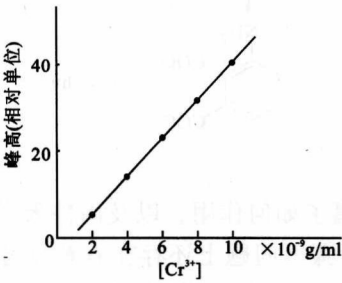


图9 工作曲线
放大=1000, 记录量程=5mV

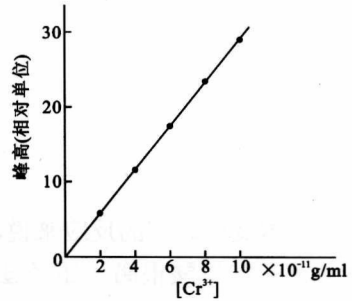


图10 工作曲线
放大=1000, 记录仪量程=5mV

6 干扰研究

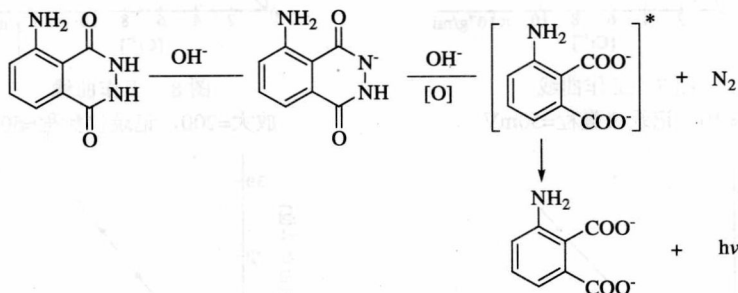
在测定条件下, 考察了 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Th^{2+} 、 ZrO^{2+} 、 V^{2+} 、 MoO_4^{3-} 、 WO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ru^{4+} 、 Rh^{3+} 、 Pd^{2+} 、 OsO_4^{2-} 、 Ir^{4+} 、 Pt^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 SiO_3^{2-} 、 Pb^{2+} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 AsO_4^{3-} 、 SbO^{2-} 、 Bi^{3+} 、 CO_3^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 等四十四种离子对测定的干扰情况, 其中只有 Co^{2+} 有严重干扰。其它离子浓度为 Cr^{3+} 浓度 100 倍时均不干扰测定。 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 2000 倍于 Cr^{3+} 浓度时, 无干扰。如果试液中的 EDTA 浓度采用 $2 \times 10^{-3} M$, Fe^{2+} 的干扰浓度是 Cr^{3+} 浓度 1000 倍。用 $1 \times 10^{-3} M$ 邻二氮菲作掩蔽剂, 则 Co^{2+} 浓度为 Cr^{3+} 浓度的 20 倍时对测定无干扰。在试样中钴含量太高的情况下, 可在处理试样时, 于试样的 8N 盐酸溶液中加入少量 100 目氯型强碱性阴离子交换树脂, 搅拌 3 分钟, 使大量钴与铬分离。

7 反应机理的研究

多方面的研究工作已经证明^[7,8], 无论在什么介质内, 也无无论在何种氧化体系中, 氧化鲁米诺化学发光反应的发光体都是胺基邻苯二甲酸根离子, 即该反应产生的化学发光是反应的激发态胺基邻苯二甲酸根离子中处于第一电子激发态最低振动能级的价电子跃迁到基态各个不同振动能级时产生的光辐射。



根据这一结论, 大家公认鲁米诺的化学发光反应是按下述历程进行的:



但是, 对于本文所研究的反应来说, 在铬(III)离子如何作用、以及由鲁米诺 1 价阴离子转变成氨基邻苯二甲酸根离子还经过哪些中间步骤等问题上还存在着意见分歧。Burdo 等人认为, 反应中铬(III)离子失去 1 个电子转变成铬(IV), 鲁米诺同时被氧化成鲁米诺自由基。此自由基进一步被氧化而产生化学发光^[5]。Potterson 等^[3]人则认为铬(III)是反应的催化剂, 但未提出实验根据。

本文的研究结果表明, 在反应中铬(III)的价态没有发生变化, 它是反应的催化剂。在完成催化作用之后, 铬(III)形成了某种稳定的络合物。主要的实验依据是:

1. 在铬的各种价态中, 只有自由的三价铬离子在该体系中能产生化学发光。

2. 将 A(铬(III)离子溶液)和 B(铬(III)离子与鲁米诺过氧化氢反应混合液)两种样本用丁醇-醋酸(36%) - 水(4:1:2)体系作为展开剂进行纸上层析, 把各样本层析后的滤纸条分段灰化后用化学发光法检测, 以确定铬在其上的位置。实验结果如下:

纸上层析图谱

样本	铬斑点的 R_f 值
A	0.1
B	0.4 0.5 0.9

由上表可以看出, 铬(III)离子在反应后不再以自由铬(III)离子的形式存在, 因为 B 样本的层析图谱上, 在 $R_f=0.1$ 处不存在铬, 而这一 R_f 值是自由铬(III)离子在层析图谱上唯一的位置。由于使用的展开剂是有机物的有效展开剂, B 样本的层析图谱也就表明了铬(III)离子在反应后形成了三种较稳定的络合物。这些络合物是什么, 还有待于进一步的研究来确定。

3. 把铬(III)离子溶液加到鲁米诺过氧化氢混合液中, 待发光反应结束后, 用此反应废

液作试液进行测定，未检测出发光信号。把反应废液的 pH 调节到 6，以此溶液为试液进行测定，结果获得发光信号。分别用 pH 调至 5 和 4 的废液进行同样的试验，结果随废液 pH 的减小，得到的发光信号逐渐增强。实验结果说明，铬(III)是以较稳定的络合物存在于碱性反应废液之中。废液的 pH 减小时，络合物部分离解，释放出少量的、但却能催化鲁米诺-过氧化氢体系化学发光反应的自由铬(III)离子。溶液的 pH 值越小，络合物离解度越大，释放出的自由铬(III)离子浓度越大，反应的发光强度也就越大。由此可以证明在反应中铬(III)的价态不曾发生变化，仍以三价态存在于溶液之中。

曾有人认为叠氮醌是鲁米诺化学发光反应的中间产物^[9]，这一设想已为实验所证实^[6]。考虑到转变成氨基邻苯二甲酸根离子最有可能的物质是具有桥式六元环结构的过氧化物，



再根据上面所得出的结论，本文对铬(III)催化鲁米诺-过氧化氢体系化学发光反应提出如下的反应历程：

