СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1130780 A

3(5D) G 01 N 21/77

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

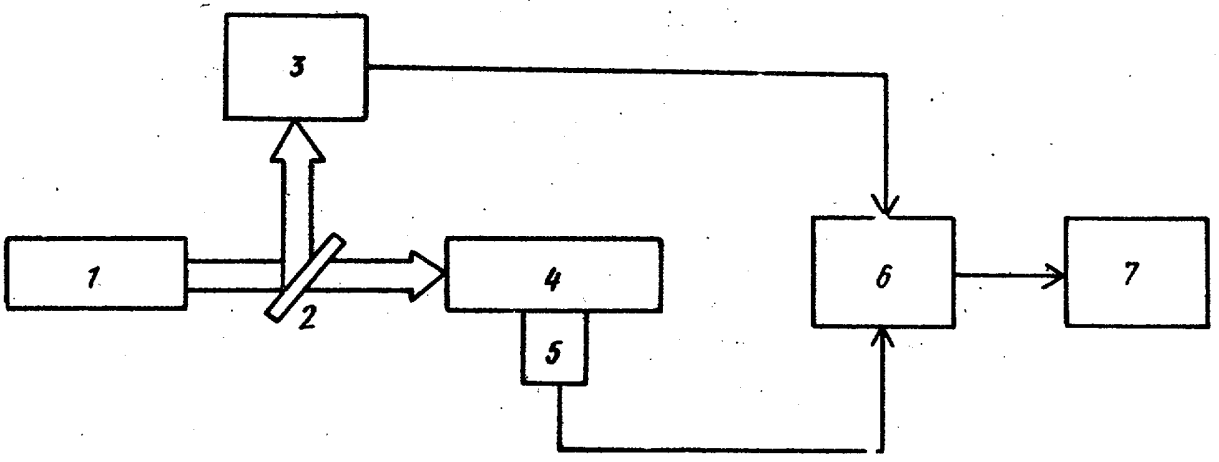
(21) 3511774/24-25
(22) 16.11.82
(46) 23.12.84. Бюл. № 47
(72) А.Ф.Бункин, Г.В.Кудрявцев, Г.В.Лисичкин и А.Л.Суровегин
(71) Ордена Ленина институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского
(53) 535.24(088.8)
(56) 1.Авторское свидетельство СССР № 805145, кл. G 01 N 21/76, 1981.

2. Miller G. N., Rocks B.F., Thorburn B.D. Anal. Chim. Acta, 1976, v.86, p. 93.

3. Березин Н.В. и др. Биохимия, 1977, т.42, с. 1631.

4. Гоменюк А.С. и Шайдуров В.О. Использование оптико-акустического эффекта в жидкостях для спектрального анализа микроконцентраций примеси.-"Оптико-механическая промышленность", 1979, № 6, с. 1-4 (прототип).

(54)(57)СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В ЖИДКОСТЯХ, включающий пропускание лазерного излучения с длиной волны видимого диапазона через оптико-акустическую кювету, заполненную исследуемой жидкостью, и последующую регистрацию полученного оптико-акустического сигнала, по величине которого судят о концентрации перекиси водорода, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения точности и экспрессности определения, в оптико-акустическую кювету дополнительно вводят 10^{-5}- 10^{-4} м/л красителя и $(1-2)\cdot10^{-10}$м/л катализатора, причем в качестве красителя используют о-дианизидин, а в качестве катализатора - пироксидазу из хрена.



Фиг.1

(19) SU (11) 1130780 A

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам анализа микроколичеств примесей, в частности перекиси водорода, в жидкостях с использованием лазеров, и может быть использовано в микробиологии, фотохимии, а также в других областях науки и техники, связанных с решением задач определения предельно малых (порядка 10^{-10} – 10^{-14} м/л) количеств перекиси водорода в жидких средах.

Известен способ определения перекиси водорода, реализованный в устройстве для хемилюминесцентного анализа, заключающийся в наблюдении интенсивности люминесценции, возникающей при взаимодействии перекиси водорода с некоторыми химическими реагентами, в частности с феррицианид-люминолом. Чувствительность такого способа оценивается $9 \cdot 10^{-10}$ м/л [1].

Недостатком этого способа является то, что его чувствительность зависит от кислотности исследуемой среды. Оптимум чувствительности наблюдается при pH=10,5, т.е. при определении перекиси водорода в нейтральных средах чувствительность падает [2].

На точность измерений заметно влияет присутствие таких металлов, как Mn, Co, Cu, Cd, Pb.

Кроме того, недостатком этого способа является то, что при измерении микроколичеств перекиси водорода необходимо работать в режиме счета фотонов, т.е. для получения достоверн информации необходимо увеличение времени экспонирования.

Известен также способ определения перекиси водорода, заключающийся в измерении изменения оптической плотности исследуемой среды, возникающего при окислении красителя о-дианизидин перекисью водорода, при помощи спектрофотометра [3].

Недостатком этого способа является его относительно невысокая чувствительность. Реально достижимые значения чувствительности способа составляют около 10^{-8} м/л.

Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ определения микроконцентраций перекиси водорода в жидкостях, включающий пропускание лазерного излучения с длиной волны видимого диапазона через оптико-акустическую кювету, заполненную исследуемой жидкостью, и последующую регистрацию полученного оптико-акустического сигнала, по величине которого судят о концентрации перекиси водорода [4].

Недостаток известного способа заключается в том, что длина волны зондирующего лазерного излучения должна попадать в полосу поглощения исследуемого вещества, в противном случае чувствительность способа резко снижается. Повысить чувствительность способа можно за счет увеличения времени измерения, однако такой прием приводит к значительному снижению экспрессности способа.

Цель изобретения – повышение точности и экспрессности определения.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу определения микроконцентраций перекиси водорода в жидкостях, включающему пропускание лазерного излучения с длиной волны видимого диапазона через оптико-акустическую кювету, заполненную исследуемой жидкостью, и последующую регистрацию полученного оптико-акустического сигнала, по величине которого судят о концентрации перекиси водорода, в оптико-акустическую кювету дополнительно вводят 10^{-5} – 10^{-4} м/л красителя и $(1-2) \cdot 10^{-10}$ м/л катализатора, причем в качестве красителя используют о-дианизидин, а в качестве катализатора – пироксидазу из хрена.

При этом чувствительность способа не зависит от кислотности исследуемой жидкости, в результате чего предлагаемый способ может найти применение при исследовании широкого диапазона жидкостей.

На фиг.1 изображена схема устройства, реализующего предлагаемый способ определения микроконцентраций перекиси водорода в жидкостях; на фиг.2 – график выходного сигнала.

Устройство (фиг. 1) содержит лазер 1, выполненный на алюмонатриевом гранате с неодимом, позволяющий получать импульсы излучения с длиной волны $\lambda = 0,53$ мкм, частотой повторения до 50 Гц и энергией до 30 мДж в импульсе, разделительное зеркало 2, имеющее коэффициент отражения около 4% и направляющее излучение лазера на фотодиод 3 и в оптико-акустическую кювету 4. С оптико-акустической кюветой 4 соединен гидрофон 5, выполненный из пьезоке-

рамки ЦТС-19, выход которого соединен с электронной системой 6 обработки сигнала, на второй вход которой поступает сигнал с фотодиода 3, а выход соединен с пишущим вольтметром 7.

Способ осуществляется следующим образом.

В кювету 4 помещают исследуемую жидкость и включают лазер 1. Его излучение попадает на фотодиод 3 и в кювету 4, где происходит поглощение излучения и образуется акустический импульс, амплитуда которого определяется по формуле

$$A = \frac{\beta E \alpha}{2\pi r C_p \rho}, \qquad (1)$$

где E – энергия лазерного излучения;
α – коэффициент поглощения;
β – коэффициент термического расширения;
r – радиус лазерного пучка;
C_p – удельная теплоемкость;
ρ – плотность жидкости.

Акустический импульс преобразуется в электрический с помощью гидрофона 5 и подается на электронную систему 6 обработки сигналов, на второй вход которой подается сигнал с фотодиода 3, пропорциональный энергии падающего излучения. Электронная система 6 обрабатывает поступающие сигналы таким образом, что на ее выходе образуется напряжение, пропорциональное частному от деления амплитуд сигналов сигнального и опорного каналов, которое фиксируется на ленте пишущего вольтметра 7. Таким образом, амплитуда отклика пера пишущего вольтметра 7 пропорциональна коэффициенту поглощения исследуемой жидкости с некоторым коэффициентом пропорциональности, величину которого легко определить из опыта.

Для того, чтобы измерить концентрацию перекиси водорода в исследуемой жидкости, находящейся в оптико-акустической кювете 4, в последнюю добавляют 10^{-5}– 10^{-4} м/л красителя – о-дианизидин и $(1-2)\cdot10^{-10}$м/л катализатора – пироксидазу из хрена, причем растворы красителя и катализатора в исходном состоянии не имеют сильных полос поглощения в видимой области спектра, т.е. прозрачны.

Данные, обосновывающие выбор указанного интервала, приведены в таблице.

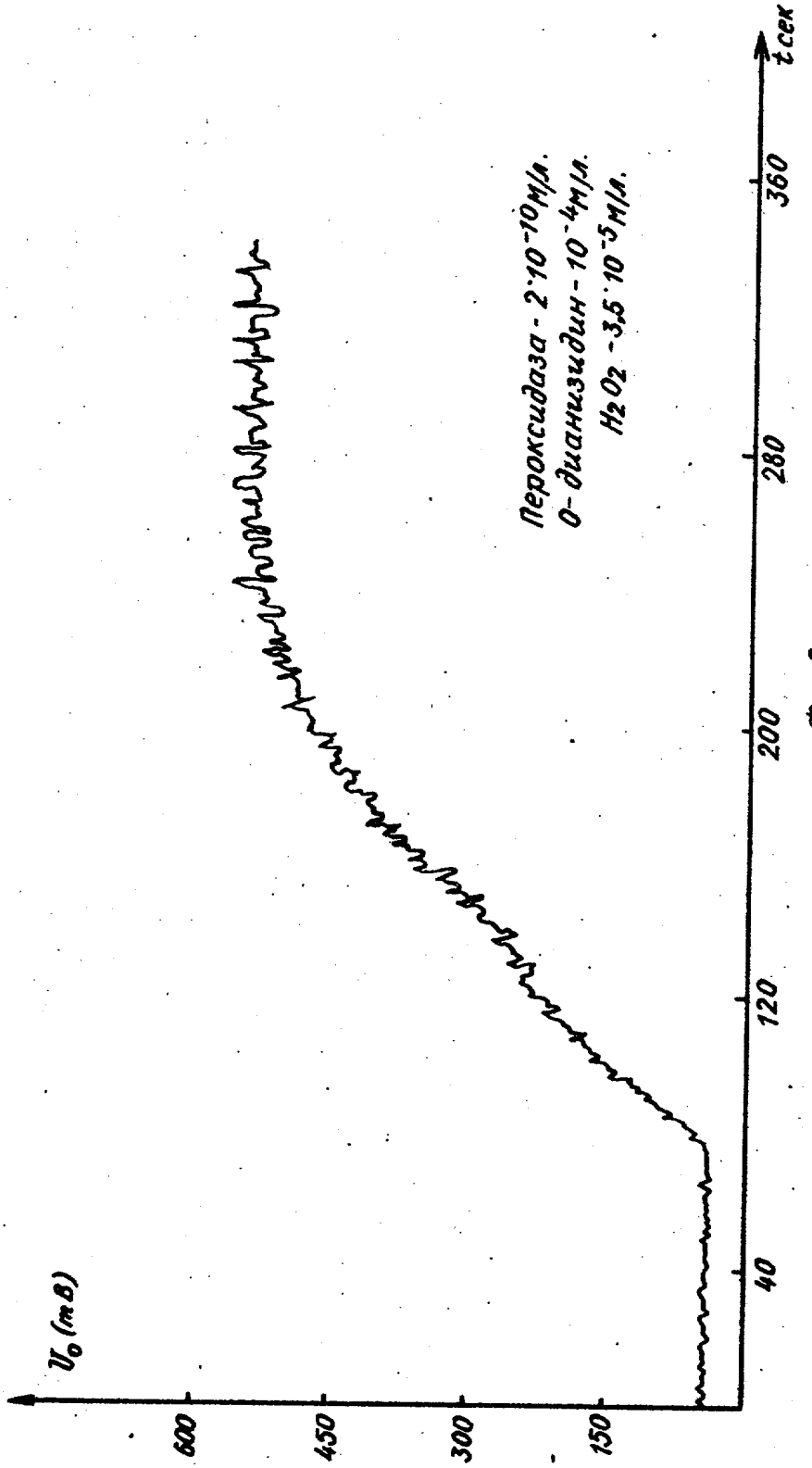
Концентрация о-дианизидина, м/л	Концентрация пероксидазы, м/л	Сигнал детектора, I/I_{max}, %
$5\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-10}$	50
10^{-5}	$2\cdot10^{-10}$	100
$3\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-10}$	100
10^{-4}	$2\cdot10^{-10}$	100
$3\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-10}$	100
10^{-4}	$5\cdot10^{-11}$	60
10^{-4}	$1\cdot10^{-10}$	100
10^{-4}	$3\cdot10^{-10}$	100

Как следует из данных таблицы, при концентрациях о-дианизидина и пероксидазы из хрена менее 10^{-5} и 10^{-10}м/л соответственно, не происходит количественного определения перекиси водорода в жидкости. Использование концентраций выше 10^{-4} и $2\cdot10^{-10}$м/л соответственно, нецелесообразно из-за увеличения расхода реагентов и их плохой растворимости. Таким образом, оптимальными значениями концентрации являются следующие: о-дианизидин 10^{-5}– 10^{-4} м/л; пероксидаза из хрена $1\cdot10^{-10}$– $2\cdot10^{-10}$%.

Если в исследуемой жидкости присутствует перекись водорода, то происходит окисление красителя, что приводит к изменению оптической плотности исследуемой среды. Амплитуда сигнала в сигнальном канале будет увеличиваться, причем это увеличение пропорционально концентрации перекиси водорода в кювете 4. Типичная зависимость отклика системы регистрации на изменения оптической плотности исследуемого объема дистиллированной воды, содержащей $3,5\cdot10^{-5}$м/л H_2O_2 при добавлении в него о-дианизидина и

пероксидазы до концентраций 10^{-4} м/л и $2 \cdot 10^{-10}$ м/л соответственно, приведена на фиг.2. Предел обнаружения перекиси водорода составляет $5 \cdot 10^{-11}$ м/л.

Таким образом, предлагаемый способ при реализации требует около 1 $см^3$ исследуемой жидкости. Время каждого измерения составляет 10^{-6} с. Частота повторения измерений до 50 Гц. Кроме того, некритичность способа и кислотности исследуемой жидкости позволяет расширить диапазон его применения. Вследствие этого очевидна возможность применения предлагаемого способа в исследовании биохимических процессов, в которых предполагается образование перекиси водорода как промежуточного, быстроразлагающегося продукта, который не накапливается в стационарных концентрациях, достаточных для обнаружения менее чувствительными устройствами.



Фиг.2

ВНИИПИ Заказ 9602/31 Тираж 822 Подписное

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4