13

Хемилюминесценция и электрохемилюминесценция люминола в присутствии ионов кобальта

© И.Ю. Никитин , Г.Р. Симоненко , Т.А. Вартанян

Университет ИТМО,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: e-mail: iinikitin@itmo.ru

Поступила в редакцию 25.06.2026 г.
В окончательной редакции 25.06.2026 г.
Принята к публикации 29.06.2026 г.

Исследованы особенности хемилюминесценции и электрохемилюминесценции люминола в зависимости от концентрации ионов кобальта. Максимальная интенсивность сигнала электрохемилюминесценции получена при напряжении 1.5 V и pH 10. Показано, что концентрацию ионов кобальта удобно оценивать по интенсивному и стабильному сигналу хемилюминесценции люминола, измеренному через несколько десятков секунд после выключения напряжения.

Ключевые слова: хемилюминесценция, электрохемилюминесценция, люминол, ионы кобальта.

DOI: 10.61011/OS.2026.10.63941.10261-26

Введение

Электрохемилюминесценция (ЭХЛ) — удобный метод возбуждения свечения растворов под действием электрического тока [1]. ЭХЛ используется в биомедицинской диагностике раковых и репродуктивных заболеваний, а также позволяет детектировать малые концентрации ионов токсичных металлов в растворах [2]. Люминол — один из наиболее известных и доступных электрохемилюминофоров, используемых в сенсорах на основе ЭХЛ как самостоятельно, так и с дополнительными веществами, позволяющими модифицировать его свечение [3].

Практическое использование люминола ограничено низкой интенсивностью его ЭХЛ, плохой воспроизводимостью измерений из-за фонового хемилюминесцентного (ХЛ) сигнала, а также отсутствием селективности при детектировании ионов тяжелых металлов [4,5]. В ряде практических задач, например, при анализе сточных вод предприятий, селективность не требуется, так как основной загрязнитель заранее известен, однако повышение интенсивности электрохемилюминесценции, а также увеличение воспроизводимости измерений остается актуальной задачей [6].

На основе проведенных исследований ЭХЛ люминола в присутствии ионов кобальта, которые являются основным компонентом сточных вод ряда промышленных предприятий, предложен способ увеличения чувствительности и стабильности работы ЭХЛ-сенсора. Показано, что интенсивность и скорость затухания ХЛ, которую можно наблюдать после отключения возбуждающего напряжения, воспроизводятся лучше, чем интенсивность самой ЭХЛ.

Материалы и методы

Напыление электродов

Подложка из кварца очищалась в смеси H_2O_2:$3H_2SO_4$, промывалась дистиллированной водой и этанолом и высушивалась в потоке сжатого воздуха. Очищенная кварцевая подложка помещалась в вакуумную камеру PVD-75 (Kurt J. Lesker, США), в которой создавался вакуум порядка 10^{-6} Torr. Титан (99.999 %) испарялся из графитового тигля электронным пучком с энергией 10 keV. Толщина и скорость напыления контролировались кварцевыми микровесами. В результате напыления на подложку было нанесено 30 nm титана со средней скоростью 0.5 Å/s.

Подложка для угольного электрода была изготовлена методом SLA-печати. На нее наносилось 4 слоя графита с помощью спрея Graphite (Solins, Россия). Каждый слой после высыхания в течение 5 минут шлифовался листом бумаги формата A4, разложенным на стеклянной пластине, для получения максимально ровного слоя углерода на поверхности.

Полученные электроды были использованы для изготовления электрохимической ячейки.

Изготовление электрохимической ячейки

Схема электрохимической ячейки представлена на рис. 1. Электрохимическая ячейка состоит из двух электродов: титанового полупрозрачного катода и угольного анода, прижатых друг к другу через силиконовую прокладку толщиной 1 mm, в которой лазером вырезан канал для электролита. Через электрохимическую ячейку по патрубкам прокачивается электролит при помощи шприцевого насоса, сконструированного на основе шагового двигателя NEMA17 (Hanpose, КНР).

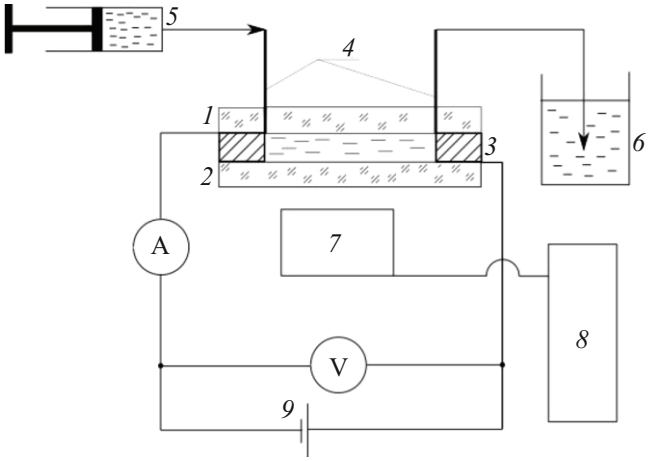


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для получения электрохемилюминесценции люминола. *1* — угольный анод, *2* — титановый полупрозрачный катод, *3* — прокладка силиконовая, *4* — патрубки для электролита, *5* — шприцевой насос, *6* — сливная емкость для электролита, *7* — фотоэлектронный умножитель, *8* — компьютер, *9* — источник питания.

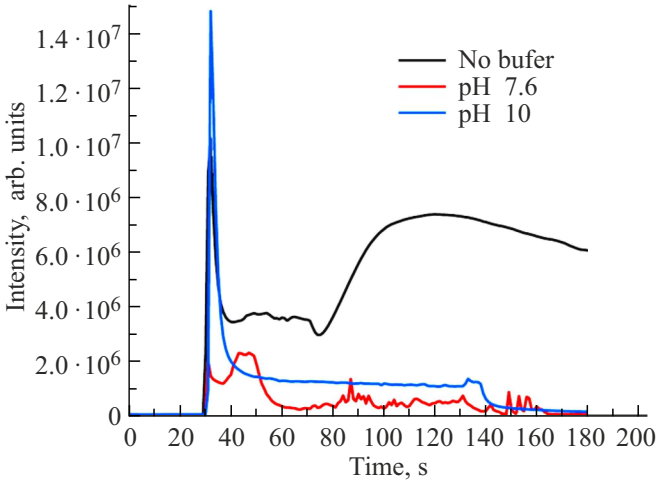


Рис. 2. Электрохемилюминесценция люминола в 0.1 % растворе NaCl: без буфера (черная кривая), с фосфатным буфером, pH 7.6 (красная кривая) и с карбонатным буфером, pH 10 (синяя кривая).

Насос откалиброван для прокачки электролита со скоростью 1 mL/min, которая поддерживается постоянной во всех опытах. При прохождении электролита через ячейку на электроды от источника питания Б5-71/2 ПРО (Профигрупп, Россия) подается напряжение от 0.75 V до 4.5 V. Интенсивность электрохемилюминесценции регистрируется фотоэлектронным умножителем H11890 (Hamamatsu, Япония), данные с которого передаются на компьютер.

Электролитом служит 500 μM раствор люминола в деионизированной воде. Для стабилизации pH раствора используется карбонатный буфер, который изготавливается на основе $NaHCO_3$ и Na_2CO_3, добавляемых

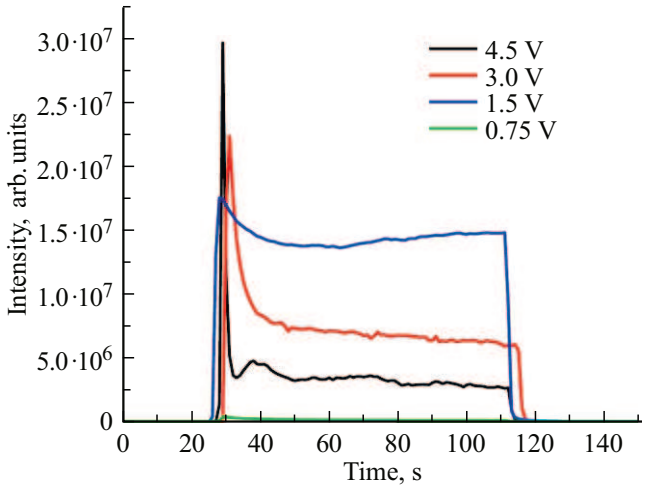


Рис. 3. Электрохемилюминесценция люминола в 0.1 % растворе NaCl с карбонатным буфером при различных напряжениях: 0.75 V (зеленая кривая), 1.5 V (синяя кривая), 3.0 V (красная кривая) и 4.5 V (черная кривая).

в деионизированную воду в концентрациях 2.1 g/L и 1.06 g/L соответственно.

Помимо солей, входящих в состав карбонатного буфера, к электролиту добавлялись соли различных металлов. При отработке режимов ЭХЛ использовался раствор хлорида натрия NaCl, а для определения ионов кобальта — растворы его солей $CoCl_2$ и $Co(NO_3)_2$.

Результаты и обсуждение

Влияние pH на электрохемилюминесценцию люминола

Основным отличием ЭХЛ от ХЛ является способ получения окислителя, участвующего в окислении люминофора. В то время как для начала процесса ХЛ люминофор необходимо смешать с окислителем в чипе или колбе, при ЭХЛ окислитель генерируется непосредственно в ячейке при электролизе подаваемого раствора. Активные формы кислорода и гипохлориты, окисляющие люминофор с излучением фотонов, образуются в растворе при наличии кислородсодержащих и хлорсодержащих солей соответственно [7,8]. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности ЭХЛ люминола с добавкой 0.1 % NaCl от времени после включения напряжения. Показаны результаты, полученные с двумя различными буферными растворами и без буфера.

Несмотря на то, что наибольшая интенсивность ЭХЛ достигается без буфера, нестабильность сигнала делает систему без буфера непригодной для применения в сенсорах. Во всех дальнейших экспериментах использовался электролит в карбонатном буфере с pH 10, обеспечивающий интенсивную и стабильную ЭХЛ.

Влияние напряжения возбуждения на электрохемилюминесценцию люминола

Помимо поддержания оптимального pH для эффективного возбуждения ЭХЛ необходимо подобрать оптимальное значение напряжения. Напряжения ниже 1.2 V не ведут к образованию гипохлоритов или активных форм кислорода, потому их использование невозможно [9]. Напряжения более 4.5 V ведут к чрезмерному газообразованию в электрохимической ячейке, а также к нагреву электролита, что негативно влияет на стабильность сигнала ЭХЛ, в связи с чем поиск оптимального значения напряжения на ячейке производился в интервале от 0.75 V до 4.5 V [10]. Интенсивность ЭХЛ для различных напряжений возбуждения электрохемилюминесценции показана рис. 3.

При подаче напряжении 4.5 V возникает интенсивный максимум ЭХЛ, который быстро затухает, после чего интенсивность ЭХЛ выходит на плато. При более низких напряжениях разница между максимумом и плато уменьшается. Интенсивный максимум излучения при подаче высокого напряжения может быть следствием образования избытка окислителя, который реагирует с люминолом, в результате чего возникает скачок интенсивности, за котором следует резкий спад. В дальнейшем интенсивность ЭХЛ поддерживается на плато постоянным потоком реагентов. Другой причиной резкого спада первоначальной интенсивности излучения при высоком напряжении может быть газообразование, ведущее к уменьшению площади поверхности электродов, доступной для реагентов. При напряжении на ячейке 0.75 V ЭХЛ не регистрируется. По результатам этих экспериментов было выбрано напряжение 1.5 V, при котором резкий выброс в первый момент подачи напряжения минимален, и интенсивность ЭХЛ быстро достигает стационарного значения.

Электрохемилюминесценция люминола в присутствии ионов кобальта

ЭХЛ люминола в присутствии нитрата кобальта исследована при подаче на ячейку прямоугольных импульсов напряжения 1.5 V длительностью 2.5 s с периодом повторения 15 s. На рис. 4 показаны результаты, полученные при различных концентрациях нитрата кобальта.

Непосредственно после включения напряжения интенсивность ЭХЛ максимальна и незначительно спадает до момента выключения напряжения. После отключения напряжения начинается быстрое уменьшение интенсивности свечения, скорость которого с увеличением концентрации нитрата кобальта уменьшается. К моменту подачи следующего импульса интенсивность свечения электролита является ненулевой и тем выше, чем больше концентрация нитрата кобальта. С увеличением концентрации нитрата кобальта интенсивность ЭХЛ люминола растет, но не так значительно и регулярно, как интенсивность ХЛ, которая регистрируется после

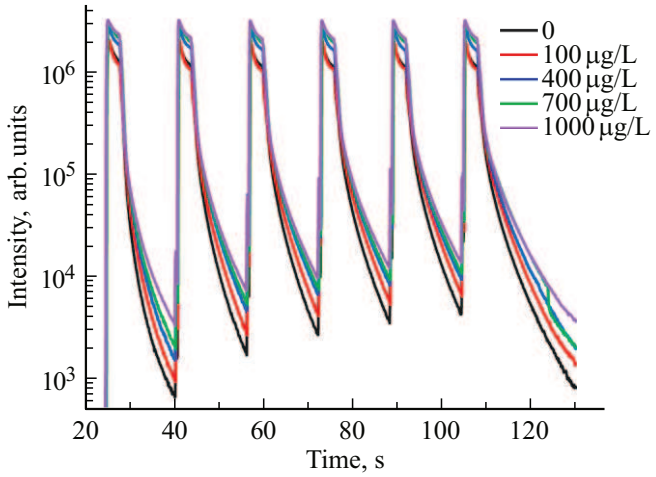


Рис. 4. Электрохемилюминесценция люминола в отсутствие нитрата кобальта (черная кривая) и при различных его концентрациях: 100 mg/L (красная кривая), 400 mg/L (синяя кривая), 700 mg/L (зеленая кривая) и 1000 mg/L (фиолетовая кривая). pH 10 фиксирован карбонатным буфером. Напряжение 1.5 V подавалось на ячейку в течение 2.5 s с периодом 15 s.

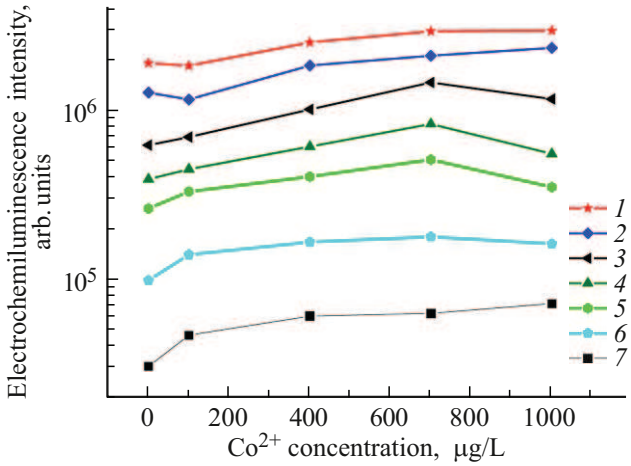


Рис. 5. Зависимость интенсивности ЭХЛ люминола от концентрации нитрата кобальта в различные моменты времени во время приложения напряжения (кривые *1* и *2*) и в различные моменты времени после его снятия (кривые *3*–*7*). Условия проведения эксперимента указаны в подписи к рис. 4.

выключения напряжения, в связи с чем представляется перспективным определять концентрацию ионов кобальта не только по интенсивности свечения во время приложения напряжения, но и по затуханию излучения после выключения напряжения. Как видно из рис. 5, интенсивность излучения в различные моменты времени после выключения напряжения (кривые 3–7 соответствуют измерениям через 0.4–2.4 s после выключения напряжения) устойчиво растет при увеличении концентрации нитрата кобальта, в то время как непосредственно во время действия напряжения (кривая *1* получена во время действия напряжения, а кривая *2* — в момент

выключения напряжения) увеличение концентрации нитрата кобальта приводит к разнонаправленным изменениям интенсивности излучения, особенно при малых концентрациях, представляющих особый интерес.

Таким образом, появляется возможность делать выводы о составе электролита не только по интенсивности ЭХЛ, но и по скорости спада и значению остаточной ХЛ до момента подачи следующего импульса напряжения, за счет чего увеличиваются воспроизводимость и точность измерений.

Выводы

С помощью разработанной электрохимической ячейки и насоса для прокачки электролита удалось наблюдать ЭХЛ люминола в присутствии солей металлов. Установлено, что для получения стабильного сигнала ЭХЛ люминола подходит карбонатный буфер, фиксирующий pH 10, что позволяет получить более интенсивное излучение, чем в фосфатном буфере при pH 7.6. Наиболее стабильный и интенсивный сигнал ЭХЛ был получен при напряжении 1.5 V. При больших напряжениях интенсивность излучения выше в начальный момент времени, но сигнал становится нестабильным, а при меньших напряжениях интенсивность ЭХЛ стабилизируется, но при напряжении 0.75 V падает до нуля.

Интенсивность ЭХЛ люминола в присутствии ионов кобальта увеличивается незначительно, но кинетика последующего спада интенсивности излучения оказалась весьма чувствительной к концентрации ионов кобальта. Интенсивность свечения, регистрируемая через 2–3 s после выключения напряжения растет с увеличением концентрации ионов кобальта и при этом значительно превышает интенсивность обычной ХЛ в тех же условиях [11]. Последнее обстоятельство может быть решающим в приложениях, так как позволяет использовать менее чувствительные приемники излучения.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского Научного Фонда № 23-72-00045 https://rscf.ru/en/project/23-72-00045/.

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

Список литературы

[1] L. Bouffier, D. Zigah, C. Adam, M. Sentic, Z. Fattah, D. Manojlovic, A. Kuhn, N. Sojic. ChemElectroChem, **1** (1), 95–98 (2014). DOI: 10.1002/celc.201300042

[2] L. Li, W. Zhao, L. Luo, X. Liu, X. Bi, J. Li, P. Jiang, T. You. Electroanalysis, **34**(4), 608–622 (2022). DOI: 10.1002/elan.202100221

[3] A. Wróblewska, O.V. Reshetnyak, E.P. Kovalćhuk, P.I. Pasichnyuk, J. Błożaejowski. J. Electroanal. Chem., **580**(1), 41–49 (2005). DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.02.023

[4] W. Miao. Chem. Rev., **108**(7), 2506–2553 (2008). DOI: 10.1021/cr068083a

[5] Y. Koizumi, Y. Nosaka. J. Phys. Chem. A, **117** (33), 7705–7711 (2013). DOI: 10.1021/jp404891h

[6] K.-H. Ye, K. Li, Lu Yirui, Z. Guo, Nan Ni, Hong Liu, Y. Huang, H. Ji, P. Wan. TrAC — Trends Anal. Chem., **116**, 102–108, (2019). DOI: 10.1016/j.trac.2019.05.002

[7] W.R. Seltz. J. Phys. Chem., 79(2), 101–106 (1975). DOI: 10.1021/j100569a002

[8] Y. Shen, Xiang Gao, Hai-Jie Lu, Chao Nie, J. Wang. Coordination Chem. Rev., **476**, 214927 (2023). DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214927

[9] Н.А. Феоктистов, В.В. Кокорин, И.В. Варламов. Интернет-журнал „Науковедение,“ 2018 [Электронный ресурс]. URL: https://naukovedenie.ru/index.php?id=152 (accessed 15 June 2026).

[10] M. Kamel, El Sayed Zakaria El Ashtoukhy, M.H. Abdel-Aziz, Rouchdy Zahran, G.H. Sedahmed, Iman El Gheriany. Chem. Eng. Process. — Process Intensif., **176**, 108959 (2022). DOI: 10.1016/j.cep.2022.108959

[11] G.R. Simonenko, A.S. Bukatin, L.N. Borodina, D.R. Dadadzhanov, N.B. Leonov, E.I. Naumov, A.A. Tiushkevich, T.A. Vartanyan. Microchem. J., **221**, 117003 (2026) DOI:10.1016/J.MICROC.2026.117003