

# CHEMICKÁ LUMINISCENCE LUMINOLU A JEHO SYNTÉZA ZE SNADNO DOSTUPNÝCH CHEMIKÁLIÍ

DANIEL ŠIMS A JAN SKOPAL

Gymnázium Josefa Jungmanna, Svojsíkova 1, 412 01 Lito-  
měřice  
simsa.d@seznam.cz

Došlo 10.12.07, přijato 21.5.08.

Klíčová slova: luminiscence, chemiluminiscence, luminol

## Úvod

Luminiscence, česky též světélkování, je vyzařování elektromagnetického záření po předchozím dodání energie, přičemž se jedná o přebytek nad termodynamicky rovnovážným tepelným zářením.

Jinými slovy, luminofor (světélkující látka) nejdříve přijme energii (světelnou, tepelnou, apod.) a přejde do excitovaného stavu. Excitovaný stav je nestabilní, a proto snadno přejde zpět do základního stavu za současné emise světla.

luminofor + energie  $\rightarrow$  luminofor\*  $\rightarrow$  luminofor +  $h\nu$

Druhy luminiscence rozdělujeme podle typů budící energie (viz tabulka I).

Aplikace chemiluminiscence v praxi je častá. Běžně se člověk může setkat se svítícími tyčinkami (light-stick) – využívají se při potápění, jako nouzové světlo či k nočnímu rybolovu. Dále se chemické luminiscence vyu-

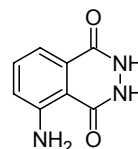
Tabulka I  
Rozdělení luminiscence

Druh luminiscence	Budící energie
Radioluminiscence	krátkovlnné elektromagnetické záření – např. $\gamma$ , rentgenové atd.
Termoluminiscence	tepelná
Elektroluminiscence	elektrická
Katodová luminiscence	elektrony urychlené v elektrickém poli
Triboluminiscence	mechanická – tření, stlačování apod.
Chemoluminiscence	chemická reakční
Fotoluminiscence	světelné záření, popř. UV záření
Sonoluminiscence	ultrazvuk

žívá v analýze DNA a proteinů či k detekci nebezpečných látek v ovzduší (oxidy dusíku, ozon, některé organofosfáty jako bojové plyny).

Konkrétně luminol (5-amino-2,3-dihydroftalazin-1,4-dion) je významná látka pro chemiluminiscenční reakce a stejně tak pro výzkum chemiluminiscence samotné. Její strukturální vzorec je na obr. 1.

Několik let po objevení luminolu v roce 1928 se našlo jeho uplatnění v kriminalistice (detekce stop krve, popř. jiných tělních tekutin), později i v biochemii a biologii. Hemoglobin obsahuje železnaté kationty, které jsou už v malé koncentraci schopny katalyzovat reakci luminolu. I po několikerém umytí zůstávají na kobercích nebo podlahách stopy krve, běžnému oku neviditelné. Ovšem po nanesení reakční směsi s luminolem se potřísněná místa intenzivně rozzáří. Stejného principu využívají i myslivci k dohledávání poraněné zvěře. Spolehlivost detekce je však ovlivněna tím, že reakce luminolu může být katalyzována i dalšími látkami (obsahující např. kationty měďnaté, manganaté, kobaltnaté, železité). Vzhledem k těmto a dalším nežádoucím vlivům je luminol v kriminalistice nahrazen jinými látkami.



Obr. 1. Strukturální vzorec luminolu

## Experimentální část

Luminiscence luminolu v alkalickém prostředí

Schéma 1 ukazuje průběh reakce, při které vyzařuje modré světlo.

Chemikálie: luminol, hydroxid sodný nebo draselný, hexakvanoželezitan draselný, peroxid vodíku (30% roztok), destilovaná voda.

Roztok A: 0,2 g luminolu, 10 ml 10% roztoku hydroxidu sodného a doplníme na 500 ml destilovanou vodou.

Roztok B: 1,5 g hexakvanoželezitanu draselného, 2 ml 30% roztoku peroxidu vodíku a doplníme na 500 ml destilovanou vodou.

Provedení: Luminiscenci zahájíme smícháním roztoků A a B. Při doznívání reakce je možné do reakční směsi přidat ještě několikrát malé množství roztoku hydroxidu, čímž reakci dočasně „oživíme“. Silné vyzařování světla trvá řádově desítky sekund, slabé záření můžeme pozorovat ještě několik minut.

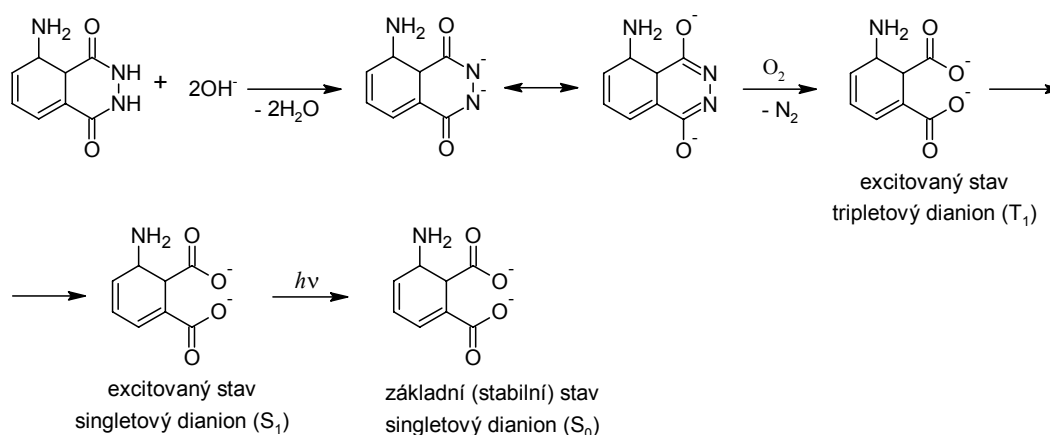


Schéma 1

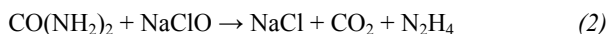
Příprava luminolu z běžně dostupných chemikálií

### I. Příprava síranu hydrazinia

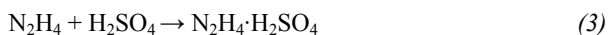
Nejprve připravíme roztok chlornanu sodného podle rovnice (1):



Do baňky odměříme 350 ml vody a za míchání přidáme 20 g NaOH. Roztok ochladíme na teplotu  $0^\circ\text{C}$  a baňku postavíme do větší nádoby s chladicí směsí (led a sůl). Do roztoku začneme zavádět chlor, (připravený např. reakcí manganistanu a zředěné kyseliny chlorovodíkové). Kontrolujeme teplotu, aby nepřesáhla  $2^\circ\text{C}$ . (Namísto chlornanu by ve větším množství začal vznikat chlorečnan.) Nyní můžeme přikročit k přípravě hydrazinu podle rovnice (2):



Připravený roztok chlornanu ochladíme na  $0^\circ\text{C}$  a přidáme 25 ml 50% roztoku NaOH a roztok 15 g močoviny v 20 ml vody. Reakční směs promícháme a necháme asi 1 hodinu reagovat. Poté směs přelijeme do větší nádoby, přidáme 25 ml 10% želatiny a pomalu zahříváme na vodní lázni. Po třiceti minutách roztok odpaříme na 250 až 300 ml, zfiltrujeme vyloučenou želatinu a k filtrátu za chlazení přikapáváme 140 ml 30% kyseliny sírové, čímž připravíme síran hydrazinu (3).



Směs necháme v chladu krystalizovat. Vyloučené krystaly odfiltrujeme a při pokojové teplotě vysušíme. Výtěžek cca 11 g.

### II. Příprava kyseliny 3-nitroftalové

Rozpustíme 50 g ftalanhydridu v 50 ml 97%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  v tlustostěnné baňce o objemu 250 ml. Postupně přidáváme 100 ml 65%  $\text{HNO}_3$  a kontrolujeme, aby teplota nepřesáhla  $110^\circ\text{C}$ . Směs zahříváme přibližně 2 h na vodní lázni. (Schéma 2 popisuje probíhající reakci.) Poté směs nalijeme do 500 ml ledové vody. Produktem je směs kyseliny 4-nitroftalové a 3-nitroftalové. Námí požadovaný isomer je ve vodě méně rozpustný. Vyloučenou sraženinu přefiltrujeme přes fritu a necháme usušit na vzduchu. Chceme-li získat čistší kyselinu 3-nitroftalovou, je možno rekrystalizovat produkt ze studené ledové kyseliny octové. t.t. =  $216\text{--}218^\circ\text{C}$ , výtěžek cca 16 g.

### III. Vlastní příprava luminolu

V kádince o objemu 400 ml smícháme 10 g kyseliny 3-nitroftalové, 30 ml glycerolu a 100 ml vody. K tomu přidáme 10 g síranu hydrazinu a 15 g NaOH, rozpuštěných ve 100 ml vody. Směs zahříváme při atmosférickém tlaku, abychom vyvařili přebytečnou vodu. Jakmile teplota překročí  $120^\circ\text{C}$ , zahříváme ještě po dobu 12–14 min. Poté směs necháme vychladnout na  $100^\circ\text{C}$  a nalijeme do 150 ml horké vody ( $65^\circ\text{C}$ ). Po ochlazení se vyloučí sraženina, kterou odfiltrujeme a převedeme do baňky o objemu

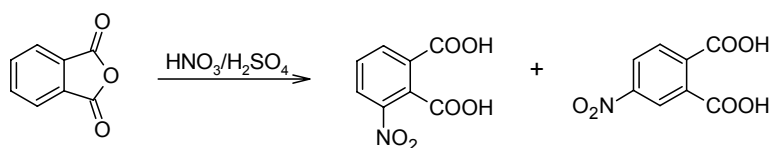


Schéma 2

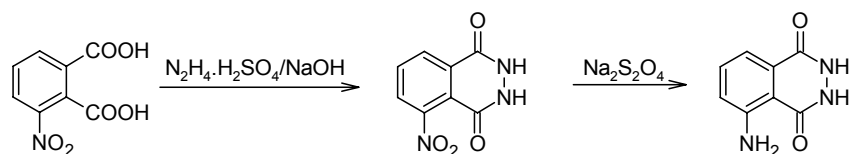


Schéma 3

250 ml. Výtěžek cca 7 g.

K 7 g připraveného preparátu přidáme 50 ml 10% roztoku NaOH a 30 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Vznikne hnědočervený roztok, který povaříme 10 min. Poté ho ochladíme na 80 °C, přidáme 20 ml koncentrované kyseliny octové a necháme vychladnout na laboratorní teplotu. Vyloučený světle žlutý produkt (luminol) odsajeme na fritě. Výtěžek cca 3 až 5 g.

### Výsledky a diskuse

Existuje řada dalších podobných pokusů s luminolem, např. ve vodném prostředí s využitím uhličitanového pufru, za katalýzy měďnatými kationy, nebo v aprotickém prostředí (např. dimethylsulfoxid). Tyto modifikace nabízejí jen o něco delší dobu luminiscence – řádově minuty, ale maximální intenzita vyzářeného světla je podobná.

Reakci ovlivňuje především kvalita použitého luminolu, zvyšováním koncentrací reaktantů se dá mírně zvýšit i intenzita luminiscence.

Luminiscenci můžeme dále zatraktivnit přidáním malého množství různých fluorescenčních barviv, která změni barvu vyzařovaného světla (např. fluorescein na žlutozelenou, rhodamin B – na červenou, eosin – na fialovorůžovou). Tím zároveň demonstrujeme fotoluminiscenci. Záření luminolu je využito jako energie pro excitaci molekul indikátoru.

### Závěr

V tomto příspěvku jsme popsali luminiscenci, kterou jsme dále rozdělili podle druhů budící energie. Poté jsme se zabývali chemiluminiscencí, konkrétně luminolem. Popsali jsme jeho přípravu a nejvýhodnější poměry pro provedení luminiscenční reakce. A k čemu tyto poznatky

použít? Zajímavě provedené a vizuálně efektní chemické pokusy mohou být cestou, jak zaujmout studenty a probudit v nich zájem o chemii. Učitel chemie je schopný luminol syntetizovat a samotné provedení reakcí je otázkou několika minut. Třeba právě jas a pestrobarevnost chemické luminiscence může být jiskřičkou, která ve studentech zažehne touhu po poznání přírodních jevů.

### LITERATURA

1. Javorskij B. M., Seleznev J. A.: *Přehled elementární fyziky*. SNTL, Praha 1989.
2. [http://chemiluminiscence.xf.cz/chemiluminiscence\\_II\\_final.pdf](http://chemiluminiscence.xf.cz/chemiluminiscence_II_final.pdf), staženo 18. listopadu 2007.
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Luminol>, staženo 18. listopadu 2007.
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Chemiluminescence>, staženo 19. listopadu 2007.
5. <http://www.ch.ic.ac.uk/wiki/index.php/It:Luminol>, staženo 19. listopadu 2007.
6. <http://jade6.truman.edu/~patter/organic/procedures/luminol.pdf>, staženo 19. listopadu 2007.

**D. Šimsa and J. Skopal** (*Josef Jungmann Grammar School, Litoměřice*): **Chemiluminescence of Luminol and Its Synthesis from Easily Available Chemicals**

Chemiluminescence, a low-temperature light emission due to a chemical reaction, is demonstrated on the reaction of luminol (5-amino-2,3-dihydrophthalazine-1,4-dione), hydrogen peroxide, potassium hexacyanoferrate (III) and alkaline hydroxide. The synthesis of luminol from common chemicals and its impressive chemiluminescence are described.