

## Люминесцентные особенности 8-оксихинолинов магния и кальция

© Д.А. Петрова, И.Ю. Тихомирова, М.В. Пузык<sup>✉</sup>

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>✉</sup> e-mail: puzyk@mail.ru

Поступила в редакцию 31.07.2025 г.

В окончательной редакции 29.10.2025 г.

Принята к публикации 20.11.2025 г.

Исследована зависимость интенсивности люминесценции 8-оксихинолинов магния и кальция, полученных на поверхности бумаги, от типа буферного раствора и растворителя. Установлен предел обнаружения катионов магния и кальция в водном растворе: для  $Mg^{2+}$  —  $77.8 \mu g/ml$  (наибольшая интенсивность люминесценции установлена в аммиачном буферном растворе при использовании раствора 8-оксихинолина в хлороформе), для  $Ca^{2+}$  —  $252.2 \mu g/ml$  (наибольшая интенсивность люминесценции установлена в тетраборатном буферном растворе при использовании раствора 8-оксихинолина в этаноле). Получены уравнения регрессии, позволяющие определить концентрации катионов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) в водном растворе в зависимости от интенсивности люминесценции.

**Ключевые слова:** 8-оксихинолиновы магния и кальция, люминесценция, предел обнаружения.

DOI: 10.61011/OS.2026.01.62620.8448-25

Катионы магния и кальция являются составной частью физиологических жидкостей, нуждающихся в мониторинге для уточнения диагноза человека. Как видно из таблицы, референсные значения содержания катионов ( $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ) при клинико-лабораторной диагностике [1–3] различны. Превышение значений концентраций этих катионов может быть предвестником или даже следствием серьезных заболеваний. Гипермагниемия (концентрация в крови  $Mg^{2+}$  свыше  $1.1 \text{ mmol/l}$ ) указывает на хроническую недостаточность почек или надпочечников, миеломы. Гиперкальциемия может свидетельствовать о возможных злокачественных опухолях, саркоидозе, гиперпаратиреозе, лейкозе (концентрация в крови  $Ca^{2+}$   $2.9$ – $3.6 \text{ mmol/l}$ ).

Актуальность настоящей работы обусловлена запросом на первичное потоковое тестирование физиологических жидкостей на содержание катионов магния и кальция, позволяющее сократить как время проведения количественного анализа, так и его стоимость. Для оценки содержания малых количеств ( $\mu g/ml$ ) катионов магния и кальция применяют методы атомно-абсорбционной или люминесцентной спектроскопии [4,5]. Наиболее коммерчески доступным и чувствительным является люминесцентный метод анализа. Согласно литературным данным, ряд азотсодержащих гетероциклов образует с катионами металлов вещества, обладающие люминесцентными свойствами: катионы магния — с 4-(*N*, *N'*-дикарбоксиметил)-аминобензил-(1-азо-2)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислотой [6], 2, 2'-дигидроксиазобензолом [7], азоксином [8], 5'-пиразолоном [9], люмомагнезоном [10], 8-оксихинолином [11], катионы кальция — с 2,4-бис-[*N*, *N'*-ди(карбоксиметил)аминометил]флуоресцеином (флуорексон или кальцеин) [5,12], 8-оксихинолилгидразоном 8-хинальди-

нового альдегида [5], 1,5-бис-(дикарбоксиметиламинометил)-2,6-диоксинафталином [5].

Цель настоящей работы — определение предела обнаружения катионов магния и кальция в водных растворах люминесцентным методом с использованием 8-оксихинолина с визуальной фиксацией аналитического сигнала и его количественная оценка по данным спектрально-люминесцентного анализа.

### Экспериментальная часть

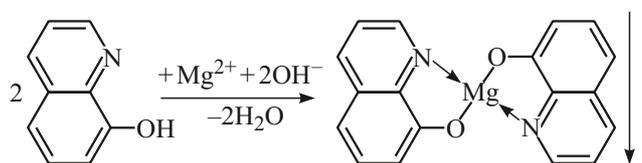
**Реактивы.** 8-Оксихинолин (ч), хлорид кальция и сульфат магния (стандарт-титр), гидроксид натрия (стандарт-титр), водный раствор аммиака (чда), тетраборат натрия 10-водный (стандарт-титр), гидроксид натрия (чда), хлорид аммония (чда), этанол и хлороформ (чда), фильтр обеззоленный „синяя лента“ (размер пор  $\sim 2.5 \mu m$ ).

5% растворы 8-оксихинолина в хлороформе и этаноле готовили непосредственно перед проведением эксперимента. Известно [13], что 8-оксихинолин лучше всего растворим в хлороформе ( $382 \text{ g/l}$ ). Однако, исходя из низкой растворимости хлороформа в воде ( $8.0 \text{ g/kg}$  [13]), можно было предположить, что при смешивании водных растворов (солей магния/кальция и буферного раствора) с раствором 8-оксихинолина в хлороформе возникнет снижение скорости диффузии молекул 8-оксихинолина к аквакомплексам катионов магния (кальция) через границу раздела фаз, что приведет к уменьшению интенсивности люминесценции продукта реакции. В связи с этим в качестве другого растворителя для 8-оксихинолина был использован хорошо смешивающийся с водой этанол, растворимость в котором  $20 \text{ g/l}$  [14].

Для создания щелочной среды раствора, обеспечивающей взаимодействие 8-оксихинолина с катионами

магния (кальция), были приготовлены буферные растворы (тетраборатный (pH 9.8), аммиачный (pH 9.25) в соответствии с ГОСТ 4919.2-2016 [15]) и раствор гидроксида натрия (pH 12.0).

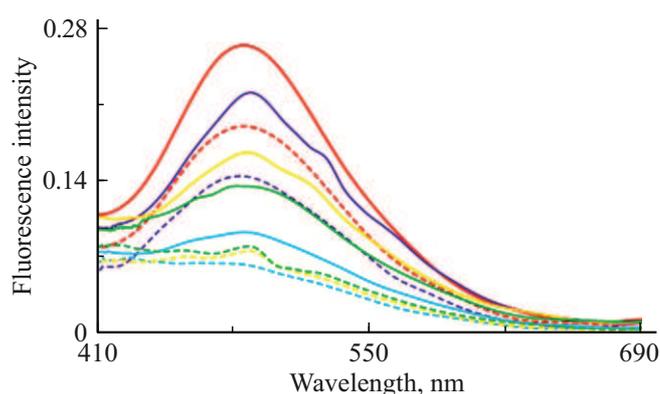
В качестве анализируемой пробы использовали 8-оксихинолинаты кальция и магния, полученные в соответствии с ГОСТ 5847-76 [14] на фильтровальной бумаге в качестве подложки. На фильтровальную бумагу последовательно наносили 5  $\mu$ l водных растворов хлорида кальция (концентрация CaCl<sub>2</sub> от 100 до 6.3 mmol/l) или сульфата магния (концентрация MgSO<sub>4</sub> от 25 до 3.2 mmol/l), 5  $\mu$ l буферного раствора (тетраборатный, аммиачный) или раствор гидроксида натрия и 5  $\mu$ l раствора 8-оксихинолина в хлороформе или этаноле. Взаимодействие катионов магния (для кальция аналогично) и 8-оксихинолина в щелочной среде протекает согласно уравнению



Образовавшийся на фильтровальной бумаге светло-желтый осадок 8-оксихинолината магния/кальция (диаметр пятна осадка  $\sim$  12 mm) высушивали на воздухе  $\sim$  10 min. Таким образом были приготовлены три серии образцов 8-оксихинолината магния (первая — на основе аммиачного буферного раствора и 8-оксихинолина, растворенного в хлороформе, вторая — на основе тетраборатного буферного раствора и 8-оксихинолина, растворенного в этаноле, третья — на основе аммиачного буферного раствора и 8-оксихинолина, растворенного в этаноле) и две серии образцов 8-оксихинолината кальция (первая — на основе тетраборатного буферного раствора и 8-оксихинолина, растворенного этаноле, вторая — на основе раствора гидроксида натрия и 8-оксихинолина, растворенного хлороформе).

Визуально люминесценцию 8-оксихинолинатов магния и кальция наблюдали при облучении образцов УФ светом (Optimal Owllet Locator,  $\lambda = 365$  nm). Однако люминесценция не зафиксирована для двух случаев: растворов катиона кальция в аммиачном буфере с использованием раствора 8-оксихинолина в этаноле или хлороформе.

Спектральные исследования выполняли с использованием оборудования Центра коллективного пользования факультета химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена: спектры люминесценции фиксировали в видимом диапазоне при комнатной температуре на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама (ГК „Люмэкс“, Санкт-Петербург, Россия), используя кварцево-волоконную линию связи, длина волны возбуждения — 370 nm, шаг — 0.5 nm [16].

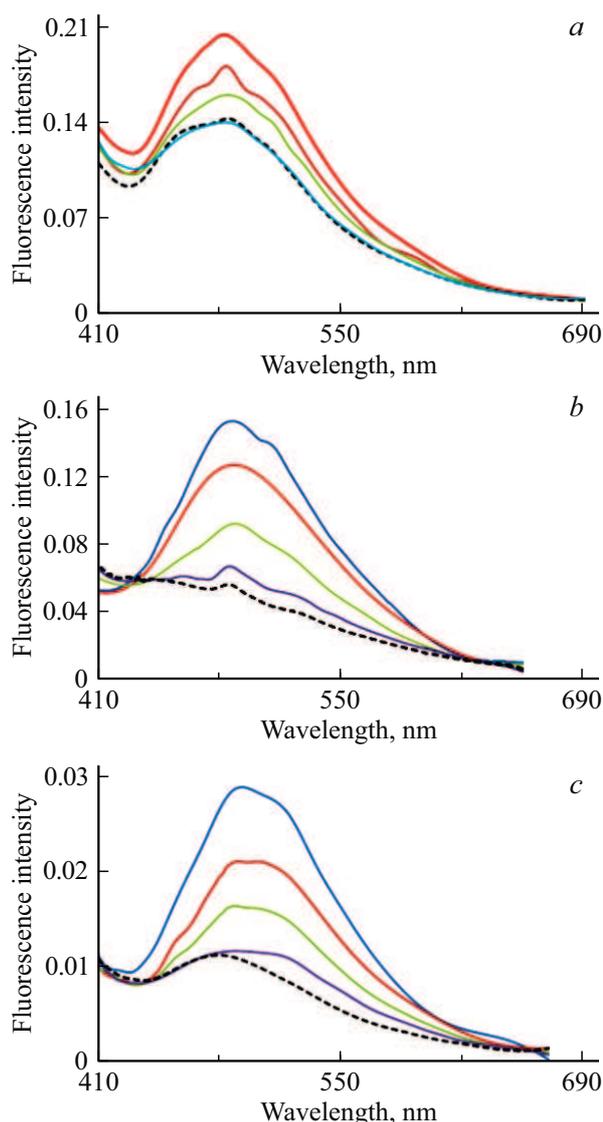


**Рис. 1.** Спектры люминесценции 8-оксихинолината кальция, полученные в тетраборатном буферном растворе для различных исходных концентраций катиона кальция: штриховая линия — спектр люминесценции фронтального пятна, сплошная линия — спектр люминесценции пятна с обратной стороны, красный цвет — для раствора с концентрацией катиона кальция 100 mmol/l, фиолетовый — 50 mmol/l, желтый цвет — 25 mmol/l, зеленый — 12.5 mmol/l, голубой — 6.3 mmol/l.

## Результаты и обсуждения

Спектры люминесценции 8-оксихинолинатов магния или кальция имеют колоколообразную форму с максимумом при  $488 \pm 3$  nm и отличаются интенсивностью люминесценции для фронтальной и оборотной сторон подложки. Интенсивность люминесценции 8-оксихинолината и магния и кальция на фронтальной стороне ниже ( $\sim$  30%), чем на оборотной, вследствие различного размера частиц дисперсной фазы: частицы более 2.5  $\mu$ m задерживаются на фронтальной стороне фильтровальной бумаги, а частицы меньшего размера (их было больше) проходили через поры фильтра и фиксировались на оборотной стороне фильтровальной бумаги. Причем, начиная с концентрации 25 mmol/l, различия в интенсивности люминесценции образцов фронтальной стороны практически отсутствуют (рис. 1, три нижние штриховые кривые).

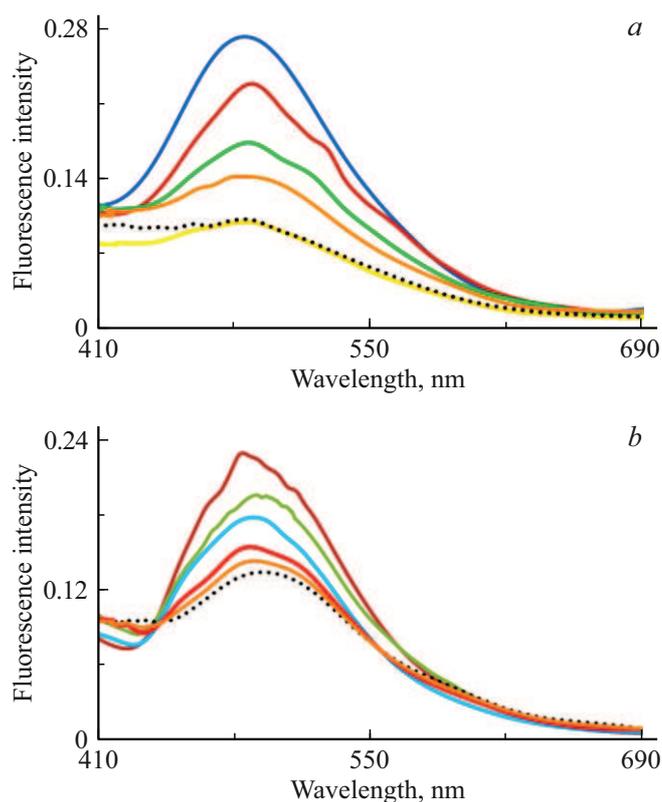
В связи с этим дальнейший анализ полученных результатов осуществлен по образцам 8-оксихинолинатов магния (кальция) оборотной стороны фильтровальной бумаги. На рис. 2 представлены спектры люминесценции трех серий 8-оксихинолината магния, отличающиеся типом буферного раствора и растворителем для 8-оксихинолина: 2, *a* — аммиачный буферный раствор и раствор 8-оксихинолина в хлороформе, 2, *b* — тетраборатный буферный раствор и раствор 8-оксихинолина в этаноле, 2, *c* — аммиачный буферный раствор и раствор 8-оксихинолина в этаноле. На рис. 3 представлены серии спектров люминесценции 8-оксихинолината кальция: 3, *a* — тетраборатный буферный раствор и раствор 8-оксихинолина в этаноле, 3, *b* — гидроксид натрия и раствор 8-оксихинолина в хлороформе. Штриховой линией на рис. 2 и пунктирной линией на рис. 3



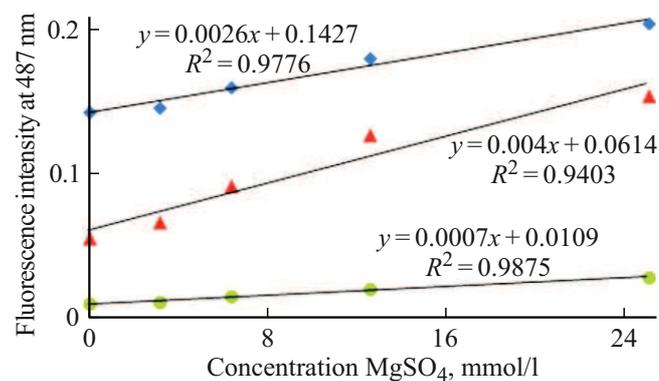
**Рис. 2.** Спектры люминесценции 8-оксихинолинатов магния в зависимости от концентрации катиона магния, типа буферного раствора и природы растворителя 8-оксихинолина: (а) аммиачный буферный раствор и хлороформ, (б) тетраацетатный буферный раствор и этанол, (с) аммиачный буферный раствор и этанол.

представлены спектры люминесценции 8-оксихинолина в буферном растворе при нулевой концентрации катиона магния (кальция).

Наличие слабой люминесценции 8-оксихинолина при нулевом содержании магния/кальция обусловлено образованием 8-оксихинолината натрия в тетраацетатном буферном растворе или растворе гидроксида натрия или 8-оксихинолината аммония в аммиачном буферном растворе. В связи с этим предел обнаружения катиона магния определен по близости спектров люминесценции с нулевой концентрацией и концентрации раствора сульфата магния, равной 3.2 mmol/l. Это соответствует концентрации 77.8  $\mu\text{g/ml}$ , которая значительно превышает



**Рис. 3.** Спектры люминесценции 8-оксихинолината кальция в зависимости от концентрации катиона кальция, типа буферного раствора и природы растворителя 8-оксихинолина: (а) тетраацетатный буферный раствор и этанол, (б) гидроксид натрия и хлороформ.

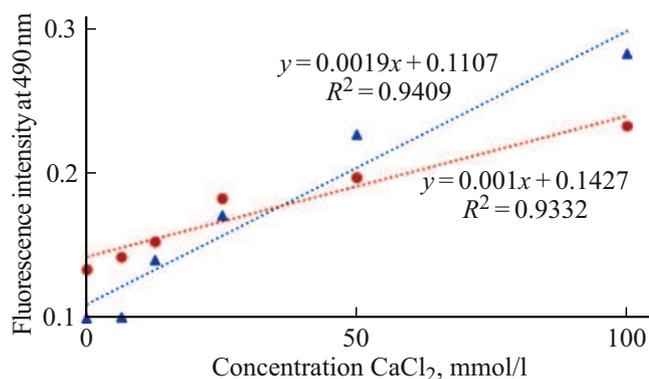


**Рис. 4.** Зависимости интенсивности люминесценции в максимуме от концентрации сульфата магния, типа буферного раствора и растворителя 8-оксихинолина: верхняя зависимость (маркер — квадрат) — аммиачный буферный раствор и хлороформ, средняя зависимость (маркер — треугольник) — тетраацетатный буферный раствор и этанол, нижняя зависимость (маркер — круг) — аммиачный буферный раствор и этанол.

ет концентрацию катиона магния в крови и слюне, но ниже чем в моче. Предел обнаружения катиона кальция в растворе хлорида кальция составил 6.3 mmol/l, что

Концентрации катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в физиологических жидкостях здорового человека

Жидкость	Концентрация $Mg^{2+}$		Концентрация $Ca^{2+}$	
	$\mu g/ml$	mmol/l	$\mu g/ml$	mmol/l
Кровь	15.0–26.0	0.62–1.07	80.2–102.2	2.00–2.75
Слюна	2.4–10.2	0.10–0.42	30.0–120.0	0.75–3.0
Моча	195.0	8.02	113.0	2.83



**Рис. 5.** Зависимости интенсивности люминесценции в максимуме от концентрации хлорида кальция, типа буферного раствора и растворителя 8-оксихинолина: верхняя зависимость (маркер — треугольник) — тетраборатный буферный раствор и этанол, нижняя зависимость (маркер — круг) — гидроксид натрия и хлороформ.

соответствует  $252.5 \mu g/ml$ , т.е. значительно превышает концентрации кальция в физиологических жидкостях (таблица).

Для определения влияния типа буферного раствора и растворителя 8-оксихинолина на зависимость величины максимума интенсивности люминесценции от концентрации сульфата магния (рис. 4) и хлорида кальция (рис. 5) построены графики, аппроксимируемые линейными зависимостями.

Как видно из рис. 4, наибольшей люминесценцией обладают образцы, полученные в аммиачном буфере с хлороформным раствором 8-оксихинолина. Из рис. 5 следует, что наиболее интенсивная люминесценция зафиксирована для 8-оксихинолината кальция, полученного в тетраборатном буферном растворе с этанольным раствором 8-оксихинолина. Рядом с линейными аппроксимациями приведены уравнения регрессии, позволяющие определять концентрации катионов (магния или кальция).

При облучении УФ светом (Optimal Owlet Locator) визуально надежно наблюдали голубовато-бирюзовое свечение 8-оксихинолина магния (кальция) вне зависимости от типа буферной системы и растворителя 8-оксихинолина. Для образцов с нулевой концентрацией катионов магния/кальция салатово-желтый цвет люминесценции указывал на свечение 8-оксихинолинов

натрия или аммония. При низкой концентрации 8-оксихинолинов магния и кальция люминесценция имела смешанный цвет.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. По данным спектрально-люминесцентного анализа определен предел обнаружения катионов магния и кальция в водных растворах. Для катионов магния —  $77.8 \mu g/ml$  (наибольшая интенсивность установлена в аммиачном буферном растворе при использовании раствора 8-оксихинолина в хлороформе), для катионов кальция —  $252.2 \mu g/ml$  (наибольшая интенсивность установлена в тетраборатном буферном растворе при использовании раствора 8-оксихинолина в этаноле).

2. Для количественной оценки содержания катионов кальция и магния в анализируемой пробе спектрально-люминесцентным методом получены уравнения регрессии, позволяющие определять концентрации ионов в зависимости от интенсивности люминесценции.

3. Визуальный метод контроля люминесценции в области низких концентраций не обеспечивает надежности определения катионов магния и кальция вне зависимости от растворителя 8-оксихинолина и типа буферной системы.

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет внутреннего гранта РГПУ им. А.И. Герцена (проект № 68-ВГ).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А.И. Овсянников, С.И. Коньков, В.К. Гуркало. Клиническая лабораторная диагностика, 1, 16 (1999).
- [2] Н.В. Копылов. Разработка и сравнительная оценка способов определения магния в фармацевтическом и биофармацевтическом анализе. Дис. канд. фарм. наук (Курск, 2004).
- [3] Н.В. Канская, В.Ю. Серебров, Г.Э. Черногорюк, Г.Э. Жаворонок, Т.В. Позднякова, И.А. Романова. Клиническая лабораторная диагностика. Интерпретация результатов лабораторных исследований: учебное пособие; под ред. Н.В. Канской (СибГМУ, Томск, 2015). (Электронный ресурс) URL: <https://e.lanbook.com/book/105896>

- [4] Е.А. Божевольнов, А.М. Лукин, Г.В. Серебрякова. *Способ количественного люминесцентного определения магния*. Патент № G01N 21/64(1995.01) C01F 5/00(1995.01). № 638298: заявл. 1959.09.07: опубл. 1960.10.10 /– 3 с.
- [5] Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова. *Аналитическая химия кальция*. Под ред. И.М. Коренман (Наука, М., 1974).
- [6] Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, Н.А. Тамарова, Д.А. Долгорев. *Способ фотометрического определения магния*. Авторское свидетельство СССР. №1436 068 А1 11.07.1988.
- [7] H. Duchl, R. Olsen, G. Spielhelz, R. Jensen. *Anal. Chem.*, **35** (9), 1144 (1963). DOI: 10.1021/ac60202a054
- [8] A. Badrinas. *Talanta*, **10** (6), 704 (1963). DOI: 10.1016/0039-9140(63)80091-0
- [9] Г.В. Серебрякова, А.М. Лукин, Е.А. Божевольнов. *Журн. аналит. химии*, **18**, 706 (1963).
- [10] Л.Ф. Федорова, Е.А. Божевольнов, Г.С. Петрова, А.М. Лукин, О.А. Факеева. *Способ количественного определения магния*. Авторское свидетельство СССР. 566171. 25.07.1977.
- [11] H. Goto, Y. Kakita. *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **80** (12), 1448 (1959).
- [12] M.A. Demertzis. *Anal. Chim. Acta*, **209**, 303 (1988). DOI: 10.1016/S0003-2670(00)84577-8
- [13] А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. *Справочник химика-аналитика* (Металлургия, М., 1976).
- [14] ГОСТ „*Реактивы 8-оксихинолин*“ от 01.01.1977 № 5847-76 // Межгосударственный стандарт (1977 г., с изм. и допол. в ред. от 01.01.2021).
- [15] ГОСТ „*Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов*“ от 01.01.2018 № 4919.2-2016 // Межгосударственный стандарт. 2018.
- [16] М.С. Хахалина, И.Ю. Тихомирова, М.В. Пузык. *Опт. и спектр.*, **108** (5), 745 (2010). [M.S. Khakhalina, I.Y. Tikhomirova, M.V. Puzyk. *Opt. Spectrosc.*, **108** (5), 703 (2010)]. DOI: 10.1134/S0030400X10050061