23

Люминесцентные особенности 8-оксихинолинатов магния и кальция

© Д.А. Петрова И.Ю. Тихомирова М.В. Пузык¶

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

¶ 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-оксихинолинатов 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 μg/ml (наибольшая интенсивность люминесценции установлена в аммиачном буферном растворе при использовании раствора 8-оксихинолина в хлороформе), для Ca^{2+} — 252.2 μg/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-оксихинолинаты 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 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 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 (μg/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-хинальдинового 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

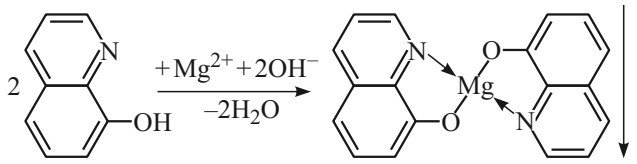
Реактивы. 8-Оксихинолин (ч), хлорид кальция и сульфат магния (стандарт-титр), гидроксид натрия (стандарт-титр), водный раствор аммиака (чда), тетраборат натрия 10-водный (стандарт-титр), гидроксид натрия (чда), хлорид аммония (чда), этанол и хлороформ (чда), фильтр обеззоленный „синяя лента" (размер 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 g/l). Однако, исходя из низкой растворимости хлороформа в воде (8.0 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 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 μl водных растворов хлорида кальция (концентрация $CaCl_2$ от 100 до 6.3 mmol/l) или сульфата магния (концентрация $MgSO_4$ от 25 до 3.2 mmol/l), 5 μl буферного раствора (тетраборатный, аммиачный) или раствор гидроксида натрия и 5 μl 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 ~ 12 mm) высушивали на воздухе ~ 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 Owlet 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].

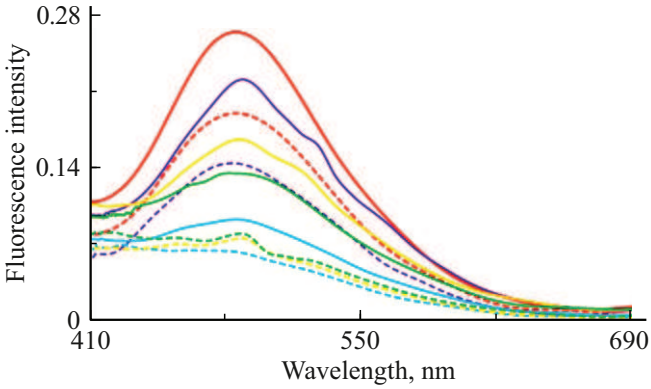


Рис. 1. Спектры люминесценции 8-оксихинолината кальция, полученные в тетраборатном буферном растворе для различных исходных концентраций катиона кальция: штриховая линия — спектр люминесценции фронтального пятна, сплошная линия — спектр люминесценции пятна с обратной стороны, красный цвет — для раствора 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 ± 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 μm 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

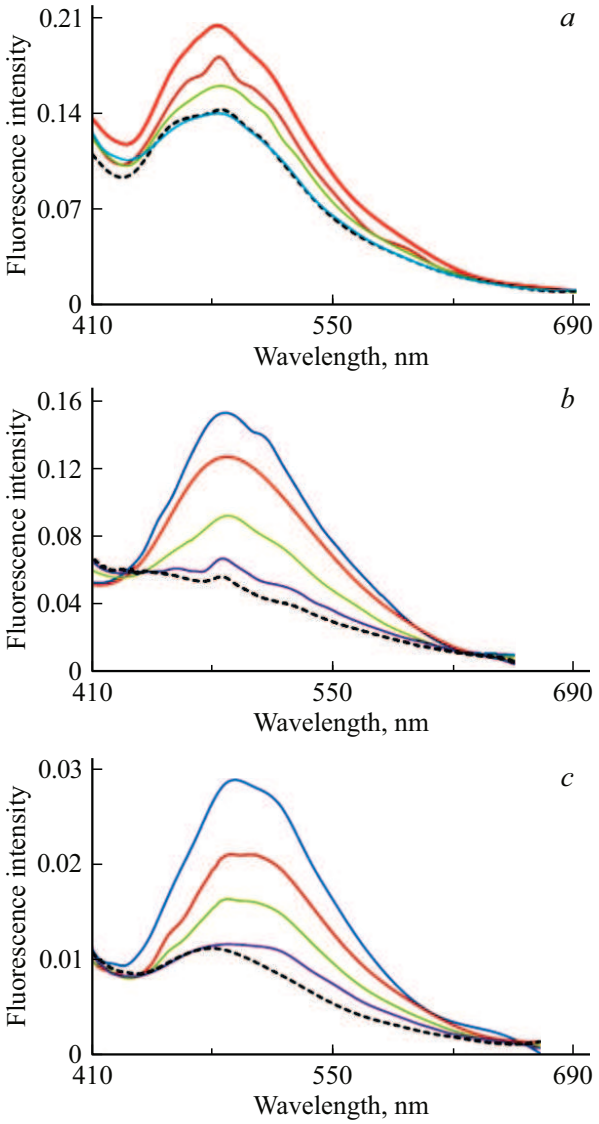


Рис. 2. Спектры люминесценции 8-оксихинолинатов магния в зависимости от концентрации катиона магния, типа буферного раствора и природы растворителя 8-оксихинолина: (a) аммиачный буферный раствор и хлороформ, (b) тетраборатный буферный раствор и этанол, (c) аммиачный буферный раствор и этанол.

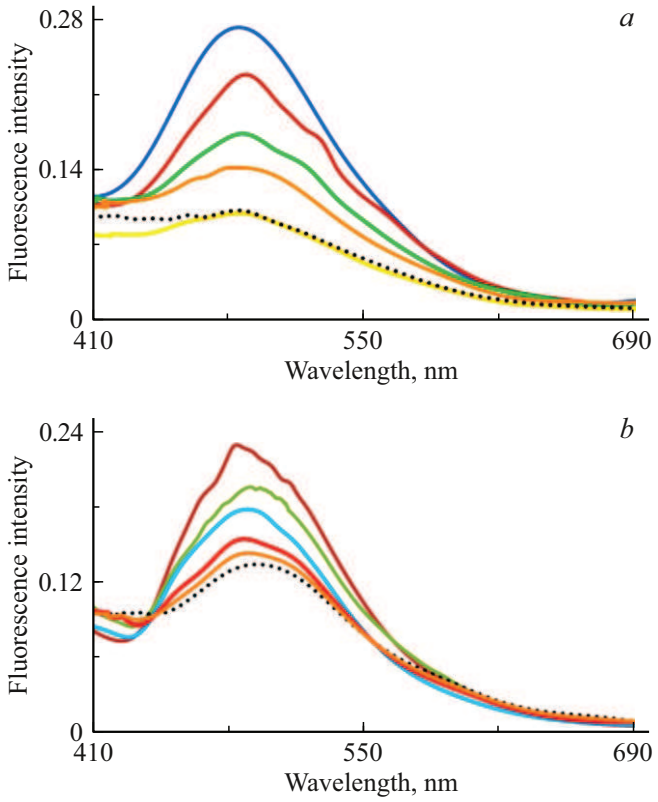


Рис. 3. Спектры люминесценции 8-оксихинолината кальция в зависимости от концентрации катиона кальция, типа буферного раствора и природы растворителя 8-оксихинолина: (*a*) тетраборатный буферный раствор и этанол, (*b*) гидроксид натрия и хлороформ.

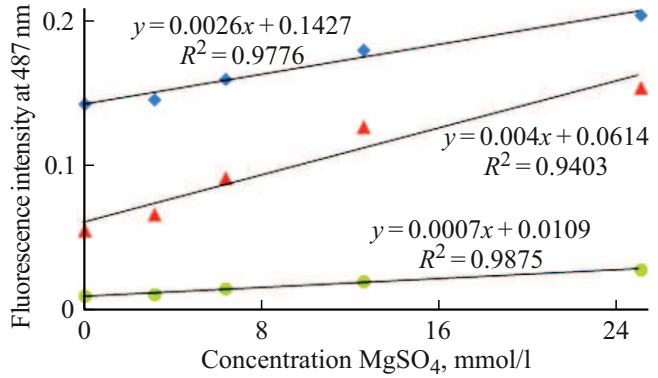


Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции в максимуме от концентрации сульфата магния, типа буферного раствора и растворителя 8-оксихинолина: верхняя зависимость (маркер — квадрат) — аммиачный буферный раствор и хлороформ, средняя зависимость (маркер — треугольник) — тетраборатный буферный раствор и этанол, нижняя зависимость (маркер — круг) — 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 тетраборатном 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 μg/ml, которая значительно превышает 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+}	
	μg/ml	mmol/l	μg/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

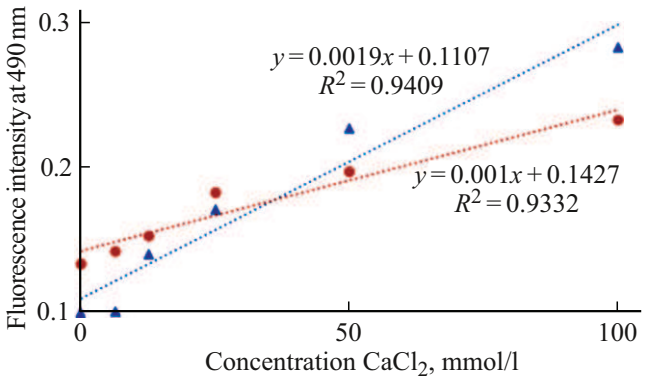


Рис. 5. Зависимости интенсивности люминесценции в максимуме от концентрации хлорида кальция, типа буферного раствора и растворителя 8-оксихинолина: верхняя зависимость (маркер — треугольник) — тетраборатный буферный раствор и этанол, нижняя зависимость (маркер — круг) — гидроксид натрия и хлороформ.

соответствует 252.5 μg/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-оксихинолинатов натрия или аммония. При низкой концентрации 8-оксихинолинатов 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 μg/ml (наибольшая интенсивность установлена в аммиачном буферном растворе при использовании раствора 8-оксихинолина в хлороформе), для катионов кальция — 252.2 μg/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. №1 436 068 A1 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