

УДК 543.042.034.7

И. В. Савосько

Белорусский государственный технологический университет

**СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ (III)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 8-ОКСИХИНОЛИНА**

Разработана методика спектрофлуориметрического определения алюминия (III) в продуктах питания с использованием органического реагента 8-оксихинолина. Показана перспективность использования 8-оксихинолина, по сравнению с другими органическими реагентами, для определения алюминия (III).

При разработке методики были оптимизированы условия проведения фотометрической реакции. Исследованы способ создания оптимальной среды, подбор концентрации реагента, условия образования устойчивых комплексов алюминия (III) с реагентом (время развития окраски, значение pH среды, температурно-временные параметры предварительной обработки растворов, условия экстрагирования).

Проведены исследования по обоснованию выбора условий измерения аналитического сигнала (интенсивности люминесценции). Установлены значения начальных и конечных длин волн монохроматоров регистрации и возбуждения, получены спектры возбуждения и испускания 8-оксихинолина и его комплекса с Al (III).

Выполнены исследования возможности устранения мешающих ионов при анализе реальных объектов. 8-Оксихинолин образует комплексы со многими металлами, поэтому их необходимо предварительно отделять либо на стадии пробоподготовки, либо в процессе проведения экстракции комплекса.

Изучена зависимость аналитического сигнала от концентрации анализируемого комплекса в диапазоне концентраций $(1-10) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В качестве раствора сравнения использован хлороформный раствор 8-оксихинолина.

Ключевые слова: спектрофлуориметрия, флуоресцентная спектроскопия, фотолюминесценция, алюминий (III), экстракция, 8-оксихинолин, спектры испускания.

I. V. Savos'ko

Belarusian State Technological University

**SPECTROFLUORIMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM (III)
WITH THE USE 8-OXYHINOLIN**

The procedure of aluminium (III) spectrofluorimetric determination in foodstuffs with the use of 8-oxyhinolin is developed. The promising use of 8-oxyhinolin is shown for aluminium (III) determination.

At the development procedure the conditions of photometric reaction realization were optimized. The optimal medium creation method, analytical reagent concentration, conditions of steady aluminium complexes with reagent formation (time of color development, pH value, temperature-temporal parameters of solutions pretreatment, conditions of extraction) were investigated.

The research of analytical signal measuring choice (intensities of luminescence) was conducted. The values of initial and eventual wavelengths of registration and excitation monochromators are set, the excitation and emitting spectrums of 8-oxyhinolin and its complex with aluminium (III) are measured.

Studies of possibility of eliminating mixing ions are undertaken when analysing the real objects. 8-oxyhinolin forms complexes with many metals, therefore they must be preliminary separated on the stage tests preparation or in the process of realization of complex extraction.

Dependence of analytical signal is studied on the concentration of analyzable complex in the range of concentrations $(1-10) \cdot 10^{-5}$ mol/l. Chloroform solution of 8-oxyhinolin is used as solution of comparison.

The worked out methodology can be applied in analytical laboratories to certify the quality of foodstuff.

Key words: spectrofluorimetry, fluorescent spectroscopy, photoluminescence, aluminium (III), extraction, 8-oxyhinolin, spectrums of emitting.

Введение. Основным источником поступления алюминия (Al (III)) в организм человека является пища. К числу других источников от-

носятся вода, атмосферный воздух, лекарственные препараты, алюминиевая посуда, дезодоранты и прочее. С водой поступает не более

5–8% от суммарно поступающего в организм человека количества алюминия. Совместный комитет экспертов ФАО/ВОЗ по пищевым добавкам установил величину переносимого суточного потребления (ПСП) на уровне 1 мг/кг веса. Суточное потребление алюминия взрослым человеком может достигать 60–90 мг, но на практике редко превышает 35–49 мг и сильно зависит от индивидуальных особенностей организма и режима питания.

Метаболизм Al (III) у человека изучен недостаточно, однако известно, что неорганический Al (III) плохо всасывается и большая часть его выводится из организма. Тем не менее, накопление Al (III) в организме может возникнуть как побочный процесс на фоне какого-либо основного заболевания.

Al (III) может стать причиной появления нарушения психомоторных реакций у детей, анемии, головной боли, заболеваний почек и печени, слабоумия у пожилых пациентов, неврологических изменений. Методики определения микроколичеств Al (III) в пищевых продуктах отсутствуют [1].

Основной недостаток существующих методик анализа на содержание алюминия в объектах окружающей среды – невозможность определения микроколичеств алюминия и длительность анализа. В основном существующие методики по данному вопросу посвящены анализу сплавов [1].

Таким образом, задача определения микроколичеств Al (III) в продуктах питания представляется весьма актуальной. Систематизация имеющихся методов анализа, выбор наиболее перспективных направлений по теме и дальнейшая разработка методики определения Al (III) позволят решить указанные проблемы.

Наряду со спектрофотометрическими методами анализа [2, 3], сегодня особое внимание стали уделять спектрофлуориметрическим методам анализа или флуоресцентной спектроскопии [2–5]. Данные методы обладают исключительно высокой чувствительностью и дают универсальные возможности для изучения возбужденных состояний молекул, фотохимических реакций, динамики быстрых молекулярных процессов, структуры и свойств сложных химических и биологических объектов.

Для спектрофлуориметрического определения алюминия предложено большое количество органических реагентов, которые образуют с ним устойчивые комплексы [1, 4–6]. Один из них – 8-оксихинолин (оксихинолин, оксин) (ОХ) – гетероциклическое органическое соединение состава C_9H_7NO . При взаимодействии 8-оксихинолина с Al (III) атом металла замещает атом водорода фенольной группы и, кроме то-

го, координационно связывается с азотом, благодаря чему образует очень прочные комплексы с Al (III). Кроме того, ОХ широко используется как в спектрофотометрическом, так и в люминесцентном анализе, имеет низкую себестоимость, поэтому он был выбран в качестве комплексообразующего реагента для разработки методики определения Al (III) спектрофлуориметрическим методом.

Основная часть. Спектрофлуориметрические методики определения Al (III) в виде комплекса с ОХ были разработаны преимущественно для анализа металлов и сплавов, технологических растворов [1, 4–6]. Для анализа продуктов питания они не применялись. Нам необходимо было модифицировать методику и адаптировать ее для нового объекта анализа. В этой связи в ходе проведения настоящего исследования были решены следующие задачи:

- оптимизация условий проведения фотометрической реакции. Было выполнено исследование влияния ряда факторов на фотометрическую реакцию – способа создания оптимальной среды, концентрации аналитического реагента, условий образования устойчивых комплексов Al (III) с реагентом (время развития окраски, pH, температурно-временные параметры предварительной обработки растворов, условия экстрагирования);

- оптимизация условий проведения измерения. Проведены исследования по обоснованию выбора длин волн возбуждения и испускания при снятии спектров возбуждения и испускания комплексов Al (III) с реагентом и нахождению области концентраций, в которой зависимость интенсивности люминесценции от концентрации Al (III) является линейной;

- устранение мешающих ионов. Оксихинолин образует комплексы не только с Al (III), но и со многими другими металлами. Часто в продуктах питания содержатся соли таких металлов, как Fe (III) и Cu (II). Необходимо было найти рациональный способ устранения влияния ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} и на основе существующих методов маскирования [1, 4–6];

- выбор наиболее рационального приема нахождения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала. Было решено проводить анализ с использованием метода добавок, который позволяет устранить влияние состава пробы на результаты анализа. В этом случае методика анализа становится более универсальной. Главным условием применимости метода добавок является строгое соблюдение линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации Al (III).

Исследования проведены на модельных растворах Al (III) в области концентраций

$(1-15) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В работе использованы следующие реактивы и растворы: стандартные растворы Al (III): 0,01 моль/л, приготовленный по точной навеске $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ согласно [7]; растворы 8-оксихинолина: 1%-й, приготовленный по методике [6]; ацетатные буферные растворы со значениями pH от 3,0 до 6,5, приготовленные из ледяной уксусной кислоты и CH_3COONa [7]. Для регулирования pH применяли 2 М раствор CH_3COOH . Все реактивы имели квалификацию ч. д. а.

Контроль значений pH осуществляли с помощью иономера Hanna 18314 (индикаторный электрод – стеклянный ЭСЛ-43-07; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3).

Методика определения состояла в следующем: 1 л минеральной воды обрабатывали в соответствии с методикой пробоподготовки [8], далее готовили разбавленный раствор из стандартного раствора Al (III), затем из него – серию стандартных растворов Al (III). К определенным объемам обработанной анализируемой пробы добавляли аликвоты стандартного раствора Al (III), проводили экстракцию с 8-оксихинолином в хлороформе и измеряли интенсивность люминесценции полученных экстрактов на спектрофлуориметре марки SOLAR CM2203 при длине волны испускания $\lambda = 430$ нм. Значение pH раствора регулировали ацетатным буферным раствором с pH 5,0. Малые концентрации алюминия извлекались практически полностью в ходе одной экстракции. Однако с целью увеличения степени извлечения Al проводили повторную экстракцию. Экстракты объединяли, перемешивали и измеряли, как и стандартные растворы. В качестве раствора сравнения использовали раствор 8-оксихинолина в хлороформе. По значению аналитического сигнала определяли концентрацию Al (III) в исследуемом растворе, используя графический метод серии добавок [9]. Все результаты анализа рассчитаны как средние из результатов 5 параллельных определений для одной и той же пробы в одинаковых условиях.

Для образования устойчивых комплексов Al (III) с 8-оксихинолином необходимо было выбрать оптимальные условия проведения реакции и экстрагирования образовавшегося комплекса. В водных растворах при поддержании pH от 4,8 до 5,2 образуется осадок оксихинолината Al (III) [1, 4–6]. Однако данное соединение прекрасно растворяется в органических растворителях, таких как бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и изоамиловый спирт. Данные вещества используют в качестве экстрагентов оксихинолината Al (III). По мнению авторов [1, 5, 6], экстракция бензолом полнее, чем хлороформом, разделение слоев

происходит быстрее. Кроме того, по данным источника [6], бензольный экстракт имеет большую оптическую плотность, чем хлороформный, при одинаковых количествах оксихинолината алюминия. Большинство авторов [1, 4–6] делают выбор в пользу хлороформа, поскольку он обладает рядом достоинств, в частности при его использовании повышается чувствительность методики анализа. Поэтому нами в качестве экстрагирующего вещества был выбран хлороформ.

Желтая окраска оксихинолината Al (III) образуется достаточно быстро, после сливания растворов и их экстрагирования в делительных воронках. На экстракцию затрачивается около 5 мин. Для поддержания pH среды использовали ацетатный буферный раствор с pH 5,0.

По данным источника [4], окраска раствора оксихинолината Al (III) постоянна во времени. Нами было установлено, что через 15 мин, 1 ч и 5 ч окраска комплекса остается постоянной и интенсивность люминесценции не меняется (рис. 1).

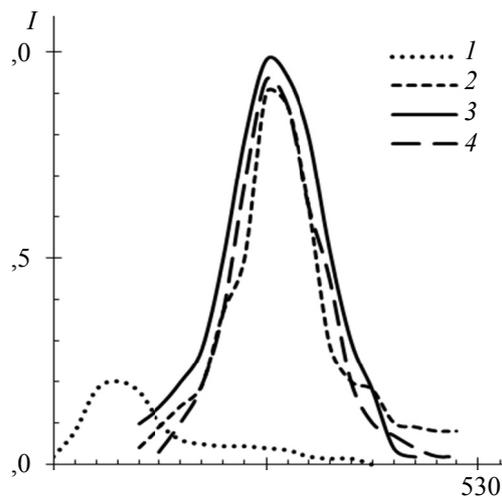


Рис. 1. Спектры испускания 8-оксихинолина и оксихинолината Al (III):
1 – хлороформный раствор 8-оксихинолина;
2 – через 15 мин; 3 – через 1 ч; 4 – через 5 ч после приготовления раствора

Однако на свету хлороформный раствор оксихинолината Al (III) начинает темнеть, приобретая коричневую окраску, тем самым вызывая увеличение оптической плотности и изменение интенсивности люминесценции. По материалам изданий [1, 6], комплекс частично разлагается уже в темноте, а кислород и свет усиливает его разложение. При хранении в темной стеклянной таре, комплекс устойчив в течение 2 сут.

Нагревание не ускоряет образование комплекса. Есть указания [4, 6], что нагревание

комплекса до 60–70°C улучшает экстрагирование. Нами установлено, что нагревание не приводит к каким-либо изменениям величины аналитического сигнала. При нагревании на кипящей бане в течение 10 мин достигается максимальная окраска, которая соответствует окраске раствора, приготовленного без температурного воздействия за то же время.

В результате проведенных исследований было установлено, что раствор 8-оксихинолина при pH 3,0–6,5 поглощает в ультрафиолетовой области длин волн (при 250–370 нм) (рис. 2).

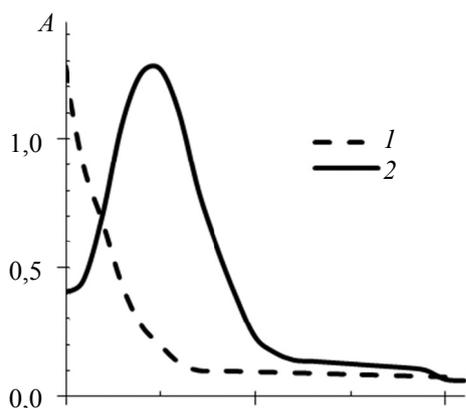


Рис. 2. Спектры поглощения раствора 8-оксихинолина в хлороформе и комплекса Al(III) с ним при pH 3,0–6,5:
1 — раствор 8-оксихинолина в хлороформе;
2 — комплекс Al(III) с 8-оксихинолином

Для комплекса алюминия с 8-оксихинолином значение максимума длины волны поглощения (λ_{\max}) зависит от pH и не зависит от величины избытка реагента. Если вводить стехиометрическое количество (для состава комплекса 1:3) или небольшой избыток реагента по отношению к алюминию (~2-кратный), то независимо от значения pH (от 3,0 до 6,5) $\lambda_{\max} = 385$ нм (рис. 1, зависимость 2). При увеличении избытка реагента (до 5-кратного) конфигурация спектров не изменяется, что говорит о стабильности комплекса состава 1:3.

На основании полученных спектров поглощения были сняты спектры возбуждения и испускания комплекса Al(III) с 8-оксихинолином (рис. 3).

Как видно из зависимостей на рис. 3, спектры возбуждения и испускания люминесценции представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в диапазоне 340–420 и 390–470 нм, с максимумами при 385 и 430 нм соответственно.

При изучении влияния pH растворов на полноту экстрагирования комплекса Al(III)

с 8-оксихинолином, была определена зависимость оптической плотности комплекса от значения pH среды в диапазоне от 4,0 до 6,5 (рис. 4).

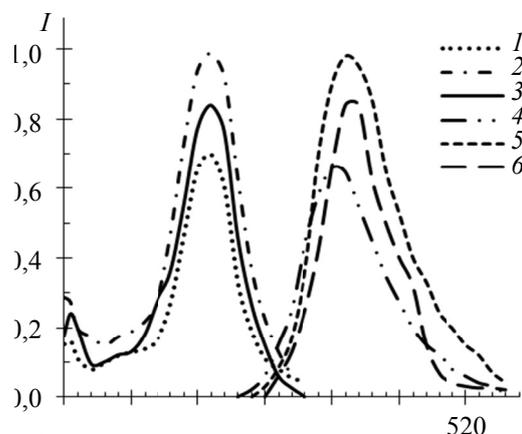


Рис. 3. Спектры возбуждения (1–3) и испускания (4–6) комплекса Al(III) с 8-оксихинолином при pH 4,5–5,5:
1, 4 — комплекс Al(III) с 8-оксихинолином (pH = 4,5);
2, 5 — комплекс Al(III) с 8-оксихинолином (pH = 5,0);
3, 6 — комплекс Al(III) с 8-оксихинолином (pH = 5,5)

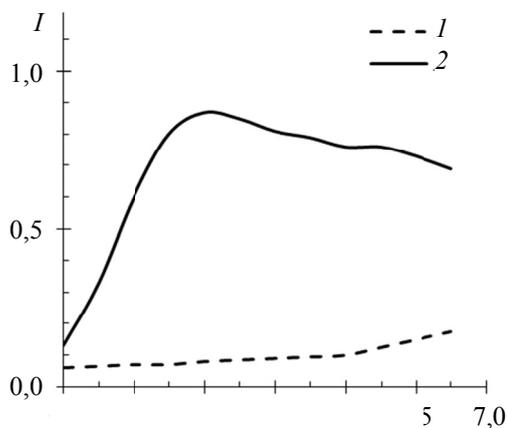


Рис. 4. Влияние pH среды на экстракцию оксихинолината Al(III) (при длине волны 385 нм):
1 — раствор 8-оксихинолина в хлороформе (холостая проба);
2 — комплекс Al(III) с 8-оксихинолином

Практически полная экстракция наблюдается в диапазоне pH от 4,8 до 6,2 (на 99,9%). Значение 5,0 является наиболее оптимальным, исходя из графической зависимости на рис. 4, что хорошо согласуется с литературными данными [1, 3–6].

Следовательно, интенсивность люминесценции целесообразно измерять при максимальной длине волны испускания 430 нм (при этом максимальная длина волны возбуждения

составляет 385 нм), а оптимальным значением рН для экстракции комплекса Al(III) с 8-оксихинолином считать рН 5,0 (происходит наиболее полная экстракция комплекса).

Чаще всего для пробоподготовки продуктов питания используют мокрое или сухое озоление. Однако при прокаливании продукта с целью удаления органической матрицы (сухое озоление) возможна потеря легколетучих солей Al(III). Мокрое озоление представляется нецелесообразным в связи с большой вредностью операции, а также сложностью последующей работы с пробой, обусловленной высокими остаточными концентрациями кислот [8].

Поскольку разрабатываемая методика была апробирована на питьевой и минеральной воде, пробоподготовка проводилась в соответствие с методикой [8]. Анализируемые пробы выпаривались на электрической плитке при температуре 90°C до сухого остатка, т. е. подвергались концентрированию. Затем полученные пробы обрабатывались 0,1 моль/л раствором HCl. Данные растворы использовались для получения комплексов оксихинолината Al(III) и последующей их экстракции хлороформом.

Что касается мешающих ионов, то на данном этапе была исследована возможность удаления ионов Fe(III) и Cu(II). Установлено, что влияние Fe(III), как и Cu(II), можно устранить регулированием рН среды. По данным [1, 4, 6], при рН 2,8 осуществляется экстракция хлороформом оксихинолинатов Fe(III) и Cu(II). Таким образом, в более кислой среде происходит переход комплексов мешающих элементов в хлороформный слой, а комплекс алюминия с 8-оксихинолином остается в водной фазе, из которой он затем экстрагируется свежей порцией хлороформа при рН 5,0.

Изучена зависимость интенсивности люминесценции при длине волны испускания 430 нм в диапазоне концентраций $(1 - 15) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В качестве раствора сравнения использован раствор 8-оксихинолина в хлороформе при рН 5,0. Установлено, что линейность соблюдается в диапазоне $(1 - 10) \cdot 10^{-5}$ моль/л Al(III). При дальнейшем увеличении концентрации наблюдается резкое уменьшение аналитического сигнала.

Методика определения состояла в следующем: 1 л минеральной воды обрабатывали в соответствии с методикой пробоподготовки [8]. Сухой остаток после растворения в 10 мл 0,1 моль/л раствора HCl был перенесен в мерную колбу на 100,0 мл и доведен дистиллиро-

ванной водой до метки (раствор 1). Раствор Al(III) для внесения добавок готовили из исходного раствора Al(III) с концентрацией 0,01 моль/л путем разбавления в 100 раз. Данный раствор имел концентрацию 0,0001 моль/л (раствор 2). Далее, в мерные колбы объемом 50 мл наливали 10,0 мл раствора 1, 5,0 мл 1%-го раствора 8-оксихинолина в хлороформе, и отмеренный объем раствора 2. Соответственно, в первую делительную воронку добавляли 0 мл раствора 2 (анализируемый раствор без добавки); в каждую последующую – 2; 4; 6; 8; 10 мл раствора 2. Затем доводили растворы до метки ацетатным буферным раствором с рН 5,0. Растворы в воронках энергично встряхивали точно 5 мин. В результате экстракции получался оксихинолинат Al(III) желтого цвета. Для достижения состояния равновесия эмульсии выдерживали в спокойном состоянии 10 мин. Контроль рН осуществляли с помощью иономера Hanna 18314. После разделения слоев переносили нижний окрашенный хлороформный слой в кварцевую кювету с толщиной слоя 1 мм и измеряли интенсивность люминесценции на спектрофлуориметре SOLAR CM2203 при длине волны испускания $\lambda = 430$ нм. В качестве раствора сравнения использовали раствор 8-оксихинолина в хлороформе при рН 5,0.

Затем, по полученным результатам измерения строили зависимость интенсивности люминесценции (I) от концентрации добавки ($C_{доб}$). Значение искомой концентрации C_x соответствует отрезку, отсекаемому прямой на оси абсцисс [9]. По полученным данным рассчитывали концентрацию Al(III) в пробе.

Линейность соблюдается до $10 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Предел определения составляет $0,95 \cdot 10^{-5}$ моль/л (0,26 мг/л) Al(III).

Методика была апробирована на минеральной и питьевой артезианской воде.

Заключение. На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия проведения фотометрической реакции (время развития окраски, рН, температурно-временные параметры обработки растворов), оптимизированы условия методики: обоснован выбор длин волн возбуждения и испускания, найдена область концентраций, в которой зависимость интенсивности люминесценции от концентрации является линейной. Кроме того, выбран наиболее рациональный прием нахождения неизвестной концентрации по величине аналитического сигнала – метод добавок.

Литература

1. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. 266 с.
2. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера. 2006. 416 с.
3. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.

4. Спектроскопические методы определения следов элементов / под общ. ред. Дж. Вайнфорд-нер. М.: Мир, 1979. 495 с.
5. Зайдель А. Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение, 1983. 128 с.
6. Тихонов В. Н., Яковлев П. Я. Определение алюминия в металлах и сплавах. М.: Metallurgiya, 1978. 264 с.
7. Справочник химика-аналитика / А. И. Лазарев [и др.]. М.: Metallurgiya, 1976. 184 с.
8. Коренман Я. И. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов. В 2 кн. Кн. 2. Оптические методы анализа. М.: Колос, 2005. 288 с.
9. Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов. М.: Дрофа, 2004. 318 с.

References

1. Tikhonov V. N. *Analiticheskaya khimiya alyuminiya* [Analytical chemistry of aluminium]. Moscow, Nauka Publ., 1971. 266 p.
2. Otto M. *Sovremennyye metody analiticheskoy khimii* [Modern methods of analytical chemistry]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2006. 416 p.
3. Shmidt V. *Opticheskaya spektroskopiya dlya khimikov i biologov* [Optical spectroscopy for chemists and biologists]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2007. 368 p.
4. *Spektroskopicheskiye metody opredeleniya sledov elementov* [Spectroscopy methods of determination of elements traces]. Moscow, Mir Publ., 1979. 495 p.
5. Zaydel' A. N. *Atomno-fluoretsentnyy analiz* [Atomic-fluorescent analysis]. Leningrad, Khimiya, Leningradskoye otdeleniye Publ., 1983. 128 p.
6. Tikhonov V. N., Yakovlev P. Ya. *Opredeleniye alyuminiya v metallakh i splavakh* [Determination of aluminium in metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978. 264 p.
7. Lazarev A. I. *Spravochnik khimika-analitika* [Reference book of chemist-analyst]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 184 p.
8. Korenman Ya. I. *Praktikum po analiticheskoy khimii. Analiz pishchevykh produktov: Kniga 2. Opticheskiye metody analiza* [Practical work on analytical chemistry. Analysis of food products: Book 2. Optical methods of analysis]. Moscow, Kolos Publ., 2005. 288 p.
9. Vasil'ev V. P. *Sbornik voprosov, upravneniy i zadach: posobiye dlya vuzov* [Collection of questions, exercises and tasks: manual for institutions of higher education]. Moscow, Drofa Publ., 2004. 318 p.

Информация об авторах

Савосько Ирина Валерьевна – бакалавр технических наук, ассистент кафедры аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Savosko@belstu.by

Information about the authors

Savos'ko Irina Valer'evna – B. Sc. Engineering, assistant, Department of Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (220006, Minsk, 13a, Sverdlova str., Republic of Belarus). E-mail: Savosko@belstu.by

Поступила 19.02.2015