

УДК 543.54:543.426:546.623

Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой

В.Н. Лосев*, С.И. Метелица

Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 3.08.2009, received in revised form 7.09.2009, accepted 14.09.2009

Кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, извлекает алюминий (III) со степенью извлечения >99 % из растворов с pH 4-6 и временем установления сорбционного равновесия 5 минут. При облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda_{\max}=354$ нм) поверхностные комплексы алюминия (III) с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой люминесцируют желто-зеленым светом ($\lambda_{\max}=485$ нм), что было использовано при разработке методики сорбционно-люминесцентного определения алюминия. Предел обнаружения алюминия, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,02 мкг на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочной зависимости сохраняется до 2 мкг алюминия на 0,1 г сорбента. Определению алюминия не мешают 10^2 - 10^3 -кратные количества Ca (II), Mg (II), Sr (II), Cd (II), 10-кратные – Fe (III) – в присутствии 0,01 %-ной аскорбиновой кислоты, кратные количества – Cu (II), Zn (II), Co (II), солевой фон до 1 г/л по NaCl или Na_2SO_4 . Методика использована при определении алюминия (III) в питьевой и минеральной воде.

Ключевые слова: Сорбция, модифицированные кремнеземы, 8-оксихинолин-5-сульфокислота, алюминий, люминесценция, определение.

В последнее время определению следовых количеств металлов в объектах природной среды уделяется особое внимание. Интерес к этой области связан с постоянно ужесточающимися требованиями к чувствительности и точности методик определения металлов. Известно токсикологическое действие металлов на здоровье человека [1], в том числе на развитие опасных заболеваний, в частности, болезни Альцгеймера [2]. Поэтому контроль содержания алюминия в питьевых

и природных водах остается актуальной задачей.

Для определения содержания алюминия традиционно используют атомно-абсорбционную спектрометрию с электротермической атомизацией пробы, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой [3], что делает анализ дорогостоящим.

Люминесцентный метод отличается высокой чувствительностью, селективностью,

* Corresponding author E-mail address: vesol@online.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

простотой аппаратного оформления, экспрессностью. Предел люминесцентного обнаружения алюминия при использовании люмогаллиона составляет 9,8 нмоль/л, что сопоставимо с пределами обнаружения, достигаемыми атомно-абсорбционным (10 нмоль/л) и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (10,4 нмоль/л) методами [3].

Современным развитием люминесцентного метода является сорбционно-люминесцентный метод, сочетающий сорбционное концентрирование элементов и их последующее люминесцентное определение [4].

Известно два варианта сорбционно-люминесцентного определения алюминия:

- сорбционное концентрирование с последующим элюированием и определением алюминия в десорбирующем растворе [5];
- сорбционное концентрирование и люминесцентное определение алюминия непосредственно в фазе сорбента [6].

В последнем случае необходимым условием является образование люминесцирующего комплекса алюминия (III) с функциональными группами сорбента.

Среди реагентов, используемых для люминесцентного определения алюминия, наиболее широко применяется 8-оксихинолин и его производные, в том числе ковалентно закрепленные на поверхности твердых веществ различной природы [7-9]. Химическое модифицирование носителя позволяет прочно закрепить практически любую функциональную группу на поверхности твердых матриц, но синтез таких сорбентов сложен и трудоемок, а ограниченная длина “ножки”, посредством которой функциональная группа закреплена на твердой поверхности, затрудняет образование координационно насыщенного комплекса металла.

Таким образом, актуальна разработка способов получения сорбентов, функциональные группы которых обладают определенной подвижностью или способностью к латеральной диффузии. Этому условию удовлетворяет способ получения сорбентов, основанный на иммобилизации реагентов на поверхности дисперсных неорганических оксидов. Для устранения жесткого взаимодействия органических реагентов с поверхностью неорганических оксидов необходимо создание на их поверхности промежуточного слоя из органических молекул большой молекулярной массы, способных к взаимодействию как с поверхностными гидроксильными группами, так и с кислотными группами органических реагентов.

Цель настоящей работы – разработка способа закрепления 8-оксихинолин-5-сульфокислоты на поверхности кремнезема и методики сорбционно-люминесцентного определения алюминия (III).

Экспериментальная часть

Исходные растворы, содержащие 1 мг/мл Al (III) в 0,1 М HCl, готовили растворением точной навески металлического алюминия (99,999 %) в хлороводородной кислоте с последующим доведением до 0,1 М по HCl. Рабочие растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходного. Растворы щелочных, щелочно-земельных и цветных металлов готовили растворением точных навесок их хлоридов квалификации «х.ч.» в дистиллированной воде с последующим подкислением HCl до pH 1 для предотвращения гидролиза. Концентрацию металлов в растворе устанавливали титриметрически по методикам, описанным в [10].

Растворы полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) (коммерческий препарат БИОПАГ, Россия) и 8-оксихинолин-5-

сульфоокислоты (**Oxin**) (Aldrich, Германия) готовили растворением их точных навесок в деионизированной воде.

В качестве основы для получения сорбента использовали кремнезем Силохром С-80 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность 80 м²/г, средний диаметр пор 50 нм).

Способ получения сорбента. Для синтеза сорбента навеску кремнезема марки Силохром С-80 массой 10 г помещали в стакан на 250 мл, добавляли 100 мл дистиллированной воды для получения однородной суспензии. Затем к полученной массе при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 100 мл 0,1 %-го водного раствора ПГМГ со скоростью 2 мл/мин. Полученный сорбент (SiO₂-ПГМГ) тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали в течение 2 часов при температуре 85-90 °С. Затем к SiO₂-ПГМГ добавляли раствор Oxin. Полученный сорбент **SiO₂-ПГМГ-Oxin** отделяют от раствора декантацией, промывают деионизированной водой и сушат на воздухе. Максимальная сорбционная емкость по Oxin, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составляет 35 мкмоль/г.

Содержание ПГМГ до и после сорбции устанавливали титриметрически, а Oxin – спектрофотометрически по собственной окраске.

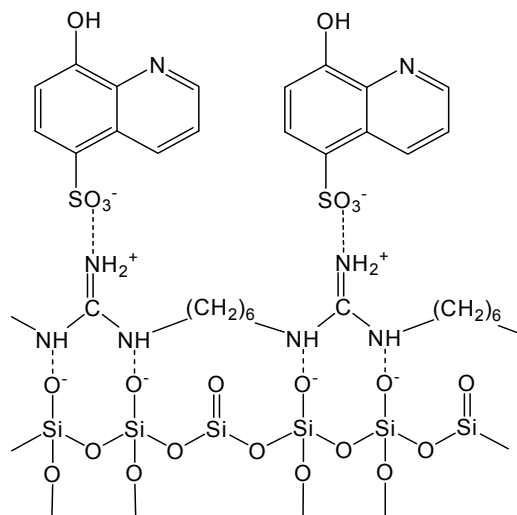
При изучении сорбции в статическом режиме в пробирку с притертой пробкой добавляли раствор алюминия (III) необходимой концентрации, а также HCl или NaOH для создания необходимой кислотности и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Oxin, и интенсивно перемешивали в течение 1-10 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили в кювету для твердых образцов и измеряли интенсивность люминесценции при 485 нм.

Спектры поглощения и оптическую плотность водных растворов Oxin регистрировали с использованием спектрофотометра Cary 100 фирмы Varian. Спектры возбуждения люминесценции, спектры люминесценции и интенсивность люминесценции комплексов алюминия (III) в растворах и на поверхности сорбентов регистрировали с использованием спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian, Австралия).

Концентрацию алюминия до и после сорбции контролировали атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом на приборе Optima 5300 (Perkin-Elmer, США). Содержание алюминия (III) на сорбенте рассчитывали по разнице его концентраций до и после сорбции.

Результаты и их обсуждение

В процессе последовательного модифицирования кремнезема полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфоокислотой на его поверхности образуется супрамолекулярный ансамбль соединений, связанных между собой межмолекулярными силами:



Полигексаметиленгуанидин закрепляется на поверхности силикагеля посредством образования водородных связей между его

аминогруппами и гидроксильными группами поверхности. В этом случае поверхность силикагеля может рассматриваться как макромолекула (надмолекула) с большим количеством гидроксогрупп [11]. В силу многоцентровости связей закрепление ПГМГ отличается достаточно высокой устойчивостью. Закрепленный на поверхности силикагеля ПГМГ не элюируется с поверхности кремнезема 2 М HCl. Закрепление органического реагента осуществляется за счет электростатического взаимодействия сульфогруппы реагента с протонированными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами. Максимальное извлечение Oхin достигается в диапазоне pH 2-8.

SiO₂-ПГМГ-Oхin количественно (степень извлечения 99,0-99,5 %) извлекает алюминий (III) из водных растворов в диапазоне pH 4-6 (рис. 1, кривая 1) с временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 мин. Сорбент обладает хорошими кинетическими свойствами: количественное извлечение алюминия (III) при соотношении V:m = 10² и V:m = 10³ достигается за время, не превышающее 10 минут.

В процессе сорбции на поверхности сорбента происходит образование комплекса алюминия (III) с Oхin, интенсивно люминесцирующего при комнатной температуре при его облучении ультрафиолетовым светом. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов алюминия (III) с Oхin представляют собой широкие бесструктурные полосы, расположенные в диапазоне 300-400 нм и 400-600 нм с максимумами при 354 нм и 485 нм соответственно (рис. 2). Форма спектров возбуждения и положение их максимумов комплексов алюминия в растворе и на поверхности сорбента идентичны. Сдвиг максимума спектра

люминесценции поверхностного комплекса алюминия (III) на 15 нм в область коротких длин волн по сравнению с максимумом спектра люминесценции комплекса в водном растворе, вероятно, связан с более жесткой структурой поверхностного комплекса алюминия (III) по сравнению со структурой его комплекса в растворе.

Максимальная интенсивность люминесценции поверхностного комплекса алюминия наблюдается при pH 4-5 (рис. 1, кривая 2).

Интенсивность люминесценции пропорционально возрастает с увеличением содержания алюминия (III) в фазе сорбента, что использовано при разработке методики его сорбционно-люминесцентного определения.

Построение градуировочной зависимости. В ряд градуированных пробирок с притертой пробкой вводят раствор, содержащий от 0,05 до 2 мкг алюминия (III), добавляют HCl и NaOH до pH 4, воду до 10 мл, вносят 0,1 г SiO₂-ПГМГ-Oхin и интенсивно перемешивают в течение 10 мин. Затем раствор декантируют, сорбент переносят в кювету для твердых образцов и измеряют интенсивность люминесценции при 485 нм.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,02 мкг на 0,1 г сорбента. Градуировочный график линеен до 2 мкг алюминия (III) на 0,1 г сорбента. Относительный предел обнаружения зависит от объема водной фазы, пропорционально снижаясь при его увеличении. При концентрировании алюминия из 100 мл раствора относительный предел его обнаружения составляет 2·10⁻⁴ мкг/мл или 2·10⁻⁴ мг/л. Относительный предел обнаружения алюминия ниже предела обнаружения, достигаемого пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией, сопоставим с пределом обнаружения, достигаемым атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом, и ниже предельно допустимых концентраций

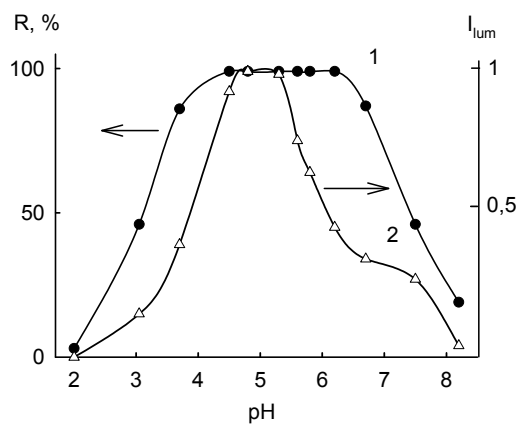


Рис. 1. Зависимости степени извлечения алюминия (III) SiO₂-ПГМГ-Oxin (1) и интенсивности люминесценции поверхностного комплекса алюминия (III) с Oxin (2) от pH. (C_{Al}: 0,05 мкг/мл (1); 0,5мкг/0,1 г сорбента (2); V = 10 мл, время контакта фаз 10 мин)

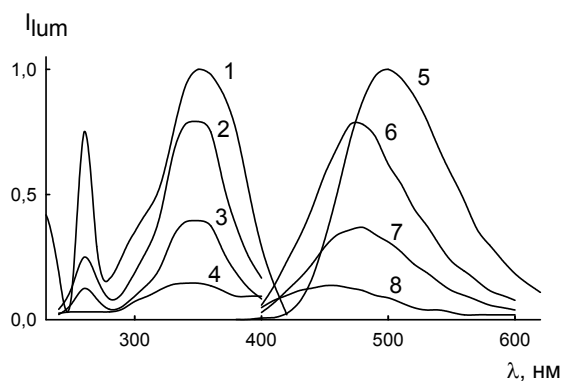


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (1-4) и люминесценции (5-8) поверхностных комплексов алюминия (III) с Oxin (2-4,6-8) и комплексов алюминия (III) с Oxin в растворе (1,5) (C_{Al}, мкг/0,1 г: 0 (4,8); 0,5 (3,7); 1,0 (2,6); C_{Al}=0,5 мкг/мл (1,5))

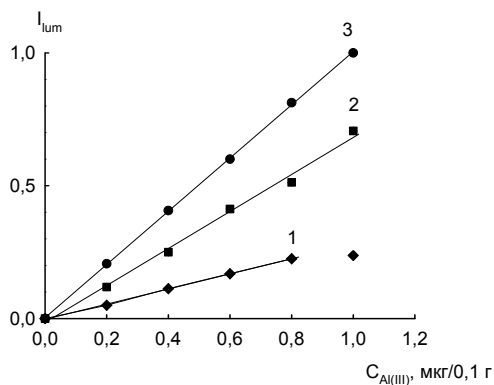


Рис. 3. Начальные участки градуировочных зависимостей для определения алюминия (III) с использованием SiO₂-ПГМГ-Oxin с различной поверхностной концентрацией 8-оксихинолин-5-сульфокислоты C_{Oxin}, мкмоль/г: 0,5 (1), 1 (2), 2 (3)

Таблица 1. Результаты определения содержания алюминия в водах методом «введено-найдено» (n=5, P=0,95)

Введено Al, мкг/мл	Найдено алюминия, $x \pm t_p S/\sqrt{n}$, мкг/мл	
	минеральная вода «Хан-Куль»	водопроводная вода
0,05	0,051±0,004	0,049±0,004
0,1	0,098±0,006	0,102±0,006
0,2	0,20±0,02	0,19±0,02

алюминия (0,5 мг/л) в питьевых водах. Относительное стандартное отклонение при определении более 0,1 мкг алюминия на 0,1 г сорбента не превышает 0,06.

Способ получения сорбента позволяет варьировать концентрацию Ox_{in} на поверхности кремнезема. Уменьшение поверхностной концентрации реагента приводит к уменьшению коэффициента чувствительности ($S=\Delta I_{lum}/\Delta C_{Al}$) (рис. 3) и увеличению предела обнаружения алюминия.

Для оценки селективности метода в бинарных модельных системах определяли концентрацию алюминия на фоне последовательно возрастающих количеств другого элемента. Определению 0,5 мкг алюминия не мешают 10^2 - 10^3 -кратные количества Ca (II), Mg (II), Sr (II), Cd (II), 10-кратные Fe (III) – в присутствии 0,01 %-ной аскорбиновой кислоты, кратные количества Cu (II), Zn (II), Co (II), солевой фон до 1 г/л по NaCl или Na_2SO_4 . Селективность определения алюминия (III) позволяет использовать сорбционно-люминесцентную методику при определении алюминия в питьевых, минеральных и техногенных водах с низкой минерализацией.

Методика определения алюминия в водах. К 100 мл воды прибавляют HNO_3 до pH

1, кипятят 30 мин для разрушения органических соединений и охлаждают. Отбирают 10 мл воды, прибавляют NaOH и HCl до pH 4, вводят 0,1 г сорбента и интенсивно перемешивают 10 мин. Раствор декантируют, сорбент переносят в кювету и измеряют интенсивность люминесценции при 485 нм. Содержание алюминия находят по градуировочной зависимости.

Применимость сорбционно-люминесцентной методики проверяли анализом водопроводной и минеральной воды «Хан-Куль» методом «введено-найдено». Для снижения солевого фона минеральную воду разбавляли в 5 раз. Результаты приведены в табл. 1.

Правильность методики подтверждена результатами, полученными атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

Разработанная методика характеризуется высокой чувствительностью, а по достигаемым пределам обнаружения не уступает методикам сорбционно-люминесцентного определения алюминия с использованием органополимерных сорбентов с функциональными группами 8-оксихинолина, отличаясь простотой получения сорбента из доступных реагентов.

Список литературы

1. Черных Н.А., Байбаева Ю.И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. № 1. С. 125-134.

2. Flaten T.P. Aluminum as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water // Brain Research Bulletin. 2001. V. 55, № 2. P. 187-196.
3. Tria J., Butler E., Haddad P.R., Bowie A.R. Determination of aluminium in natural water samples // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 588. P. 153-165.
4. Рунов В.К. Сорбционно-люминесцентный анализ // Российский химический журнал. 1994. Т.38. №1. С.36.
5. Zhou C.Y., Chi J.W.H., Wong M.K., Koh L.L., Wee Y.C. High performance liquid chromatographic determination of aluminium in natural waters in the form of its lumogallion chelate // Talanta. 1995. V. 42. P. 415-422.
6. Nadzhafova O.Y., Zaporozhets O.A., Rachinska I.V., Fedorenko L.L., Yusupov N. Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods // Talanta. 2005. V. 67. P. 767-772.
7. Landing W.M., Haraldsson C., Paxeus N. Vinyl polymer agglomerate based transition metalcation chelating ion-exchange resin containing the 8-hydroxyquinoline functional group //Analytical Chemistry. 1986. V. 58. P. 3031-3035.
8. Brach-Papa C., Coulomb B., Boudenne J-L., Cerda V., Theraulaz F. Spectrofluorimetric determination of aluminum in drinking waters by sequential injection analysis // Analytica Chimica Acta. 2002. V. 457. P. 311-318.
9. Salma Al-Kindy M. Z., Salwa S. Al-Chamari, Fakhr Eldin O., Suliman A sequential injection method for the fluorimetric determination of aluminum in drinking water using 8-hydroxy-7-(4-sulfo-1-naphthilazo)-5-quinoline sulfonic acid // Spectrochimica Acta. Part A. 2007. V. 68. P. 1174-1179.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Мир, 1970.
11. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.

Sorption-Luminescence Determination of Aluminium using Silica Gel Modified with Polyhexamethylene Guanidine and 8-Oxyquinoline-5-Sulfonic Acid

Vladimir N. Losev and Sergey I. Metelitsa
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Silica gel, sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and 8-oxyquinoline-5-sulfonic acid, extracts more than 99% of aluminium(III) from aqueous solutions with pH 4 – 6. The equilibration time is 5 min. Surface complexes of aluminium(III) with 8-oxyquinoline-5-sulfonic acid have yellow-green luminescence ($\lambda_{max}=485$ нм) under UV irradiation ($\lambda_{max}=354$ нм). This effect was applied in developing of procedure of sorption-luminescent determination of aluminium. Limit of detection was 0.02 μg of Al(III) on 0.1 g of the sorbent. The calibration function was linear to 2 μg of Al(III) per 0.1g of the sorbent. The determination of aluminium is not effected by 10^2 - 10^3 -fold amounts of Ca(II),

Mg(II), Sr(II), Cd(II), 10-fold amounts of Fe(III) (in the presence of 0.01% of ascorbic acid), equal amounts of Cu(II), Zn(II), Co(II), and saline content up to 1 g l⁻¹ (NaCl or Na₂SO₄). The procedure was used to determine aluminium(III) concentration in drinking and mineral water.

Key words: sorption, modified silica gel, 8-oxyquinoline-5-sulfonic acid, aluminium, luminescence, determination.
