

**Светлана Бельтюкова
Анна Степанова
Ольга Теслюк**

**Применение твердофазной
спектрометрии для определения
антиоксидантов**

**Возможности использования твердофазной
люминесценции в анализе полифенольных
соединений**

Palmarium Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брендах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

Palmarium Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@palmarium-publishing.ru

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-60250-4

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2015 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2015

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава I	БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИФЕНОЛЫ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	7
1.1.	Роль биологически активных веществ в жизнедеятельности человека и производстве пищевых продуктов.....	7
1.2.	Классификация и структура исследуемых фенольных соединений.....	11
1.3	Методы определения фенолов и полифенолов.....	17
1.3.1.	Хроматографические методы определения.....	18
1.3.2.	Электрохимические методы определения.....	24
1.3.3.	Спектроскопические методы определения.....	27
1.4.	Тест-методы анализа.....	30
1.4.1.	Сорбенты, применяемые в тест-методах анализа.....	32
1.4.2.	Применение метода твердофазной спектрометрии при определении органических соединений.....	38
Глава II	СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИС- ТИКИ ФЛАВОНОИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И В ФАЗЕ СОРБЕНТА.....	43
2.1.	Оптические характеристики флавоноидов и их комплексов в растворе.....	43
2.2.	Оптимальные условия сорбции комплексов иттрия (III) и скандия (III) с флавоноидами.....	56
2.3.	Влияние растворителей, поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов.....	64

2.4.	Определение статической обменной емкости, степени сорбции комплексов кверцетина и морина, изотермы сорбции.....	75
Глава III	СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ Y(III) С ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ И Tb(III) С ПРОПИЛГАЛЛАТОМ.....	79
3.1	Спектральные характеристики реагентов.....	79
3.2.	Выбор оптимальных условий сорбции комплексов иттрия (III) и тербия (III) с полифенолами.....	83
3.3.	Влияние растворителей, поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов.....	92
3.4.	Определение статической обменной емкости, степени сорбции хлорогеновой кислоты и пропилгаллата.....	100
Глава IV	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Sc (III) И Tb (III) С ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ.....	101
4.1.	Изучение люминесцентных свойств сорбатов комплексов ионов Tb (III) с галловой кислотой.....	104
4.2.	Изучение взаимодействия катехинов с ионами скандия (III).....	109
4.2.1.	Выбор оптимальных условий сорбции комплексов скандия (III) с катехинами.....	113
Глава V	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ...	123

5.1.	Определение флавоноидов в растительном сырье и фармацевтических репаратах.....	123
5.1.1.	Определения кверцетина в растительном сырье.....	124
5.1.2.	Определения кверцетина в фармацевтических препаратах.....	127
5.1.3.	Определения рутина в растительном сырье.....	130
5.1.4.	Определения рутина в фармацевтических препаратах.....	132
5.1.5.	Определение морина в растительном сырье.....	135
5.2.	Определение производных фенолкарбоновых кислот (пропилгаллата и хлорогеновой кислоты).....	137
5.2.1.	Определение пропилгаллата в пищевых и косметических маслах.....	137
5.2.2.	Определение хлорогеновой кислоты (ХК) в зернах кофе.....	139
5.3.	Определение катехинов в чае.....	143
5.4.	Определение суммы полифенольных соединений в лекарственном растительном сырье.....	147
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	150
	ЛИТЕРАТУРА.....	155

переменной концентрацией полифенола. В растворы вносили по 0,1 г сорбента, модифицированного ионами Y(III) или Tb(III). Растворы перемешивали магнитной мешалкой до установления равновесия.

После проведения сорбции сорбент отфильтровывали и определяли равновесную концентрацию ХК (ПГ) в фильтрате спектрофотометрическим методом. Для этого измеряли собственное поглощение ХК в фильтрате при $\lambda_{\max}=335\text{нм}$ и ПГ - при $\lambda_{\max}=270\text{нм}$. Содержание полифенола определяли по градуировочному графику. Степень сорбции (в %) рассчитывали по формуле (см. раздел 3.4.).

Как видно из табл. 3.4 степень сорбции хлорогеновой кислоты на фосфате алюминия составляет 82%, для пропилгаллата на Sephadex G-150 –96%.

Таблица 3.4.

Степень сорбции и статическая обменная емкость исследованных систем

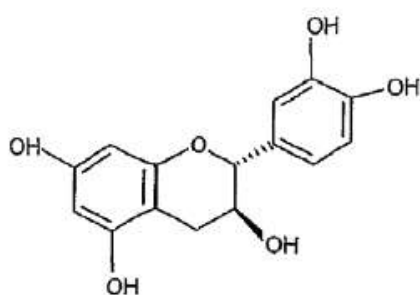
Система	Сорбент	Степень сорбции, %	Статическая обменная емкость сорбента, ммоль/г
ХК - Y(III)	Фосфат алюминия	82	8,2
ПГ - Tb(III)	Sephadex G-150	96	9,6

Глава IV

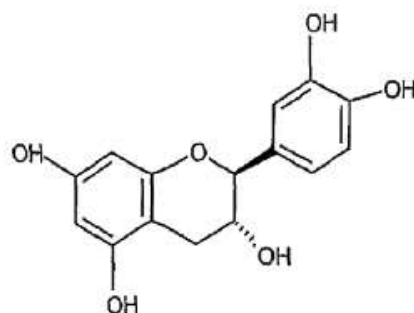
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Sc (III) И Tb (III) С ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Как отмечалось в обзоре литературы, соединения фенольной и полифенольной природы проявляют свойства антиоксидантов,

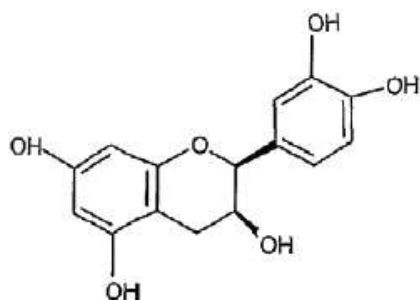
содержатся в составе тканей многих растений, в том числе лекарственных, и применяются при производстве различных биологически активных добавок. Углеродный скелет молекул различных фенолов включает одно или несколько бензольных колец, а химическая и биологическая активность связана с присутствием в них одной или нескольких гидроксильных или карбоксильных групп.



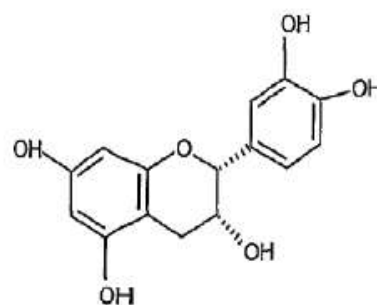
d-катехин



l-катехин



d-эпикатехин



l-эпикатехин

В зависимости от того, в какой форме (окисленной или восстановленной) находится трехуглеродный фрагмент, связывающий

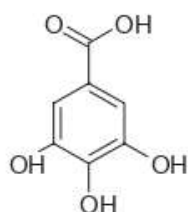
два ароматических ядра, различают несколько подгрупп фенольных соединений – катехины, лейкоантоцианы, антоцианы, флавоны, флавонолы. Наиболее высокой и разнообразной биологической активностью обладают фенолы, содержащие несколько гидроксильных групп, расположенных в орто-, пара- или мета-положениях. К таким полифенолам относятся катехины (флаван-3-олы). От других классов полифенолов они отличаются отсутствием в положении 4 как карбонильной, так и гидроксильной групп. Поскольку катехины содержат в своей молекуле два ассиметричных атома углерода, то в соответствии с этим простейший катехин может существовать в шести стереоизомерных формах: в виде *l*-катехина, *d*-катехина, *d,l*-катехина, *l*-эпикатехина, *d*-эпикатехина и *d,l*-эпикатехина.

Это наиболее восстановленные из флавоноидов и, следовательно, обладающие наибольшим антиоксидантным потенциалом, склонные к аутоокислению и ферментативному окислению. Редокс-превращения катехинов играют важную роль в технологии многих пищевых производств, таких как ферментация чая, виноделие, изготовление какао. Сумма чайных катехинов обладает очень высокой антиоксидантной активностью: она в 25-100 раз выше таковой для α -токоферола и аскорбата. Самым мощным из известных антиоксидантов растительного происхождения является эпигаллокатехингаллат [35].

Полифенольные соединения входят в состав многих биологически активных добавок и лекарственных препаратов, определяют качество и биологическую активность лекарственных растений и пищевых продуктов. В связи с этим в зависимости от назначения растительного сырья для определения его

доброкачественности проводят определение суммы полифенольных соединений, содержания катехинов и других полифенолов. Поэтому представлялось целесообразным разработать новые более простые, экспрессные тестовые методики определения этих соединений.

В данной главе представлены результаты исследования взаимодействия полифенольных соединений с ионами тербия (III), а также катехинов с ионами скандия (III). В качестве полифенольного стандарта использовали галловую кислоту, которая содержит в молекуле три гидроксильные группы и применяется для таких же целей в случае спектрофотометрического определения суммы полифенольных соединений [62].



Галловая кислота

4.1. Изучение люминесцентных свойств сорбатов комплексов ионов Tb (III) с галловой кислотой

Известно, что полифенольные соединения, в том числе и галловая кислота, образуют комплексные соединения с ионами лантанидов [196], в которых координация лантанида осуществляется по ортодифенольной группировке. В этих соединениях вследствие внутримолекулярного переноса энергии ионы тербия (III) проявляют сенсibilизированную люминесценцию [83,220,228]. Оптимальные условия сенсibilизации люминесценции ионов Tb(III) в присутствии галловой кислоты были изучены в твердой фазе сорбента, так как в

этом случае наблюдалось увеличение $I_{\text{люм.}}$ вследствие увеличения жесткости сорбатов и уменьшения при этом безызлучательных потерь энергии.

В качестве сорбентов были исследованы силикагели 100/160 и 100/400, фосфат алюминия, Sephadex G-50, G-75, G-150, а также цеолиты (CaA, NaA), пенополиуретан. Установлено, что наибольшая интенсивность люминесценции сорбата наблюдается на Sephadex G-75 (рис. 4.1), который был выбран для дальнейших исследований.

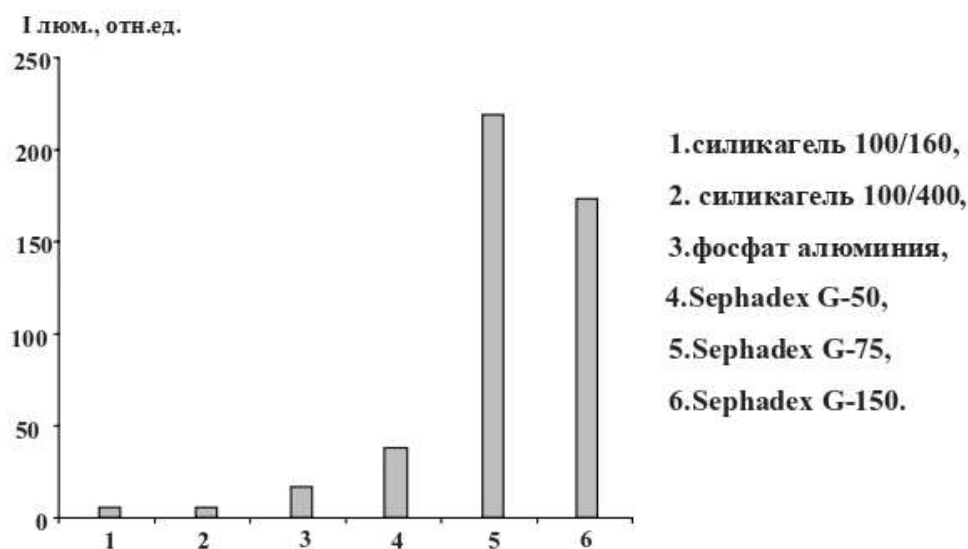


Рис. 4.1. Интенсивность люминесценции сорбата комплекса Tb(III) с галловой кислоты на различных сорбентах; $C_{\text{ГК}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Tb(III)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Сорбция комплекса продолжается в течение 10-15 минут. Интенсивность люминесценции сорбата зависит от pH раствора, из которого проводится сорбция. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при pH=4,3. Для создания оптимального

значения pH раствора использовали ацетатный буферный раствор с pH=4,3.

Интенсивность люминесценции сорбата зависит от температуры (рис. 4.2.а.) и времени высушивания (рис. 4.2.б.). Как видно из рисунка, максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при высушивания сорбата при температуре 80°C в течение 60 минут.

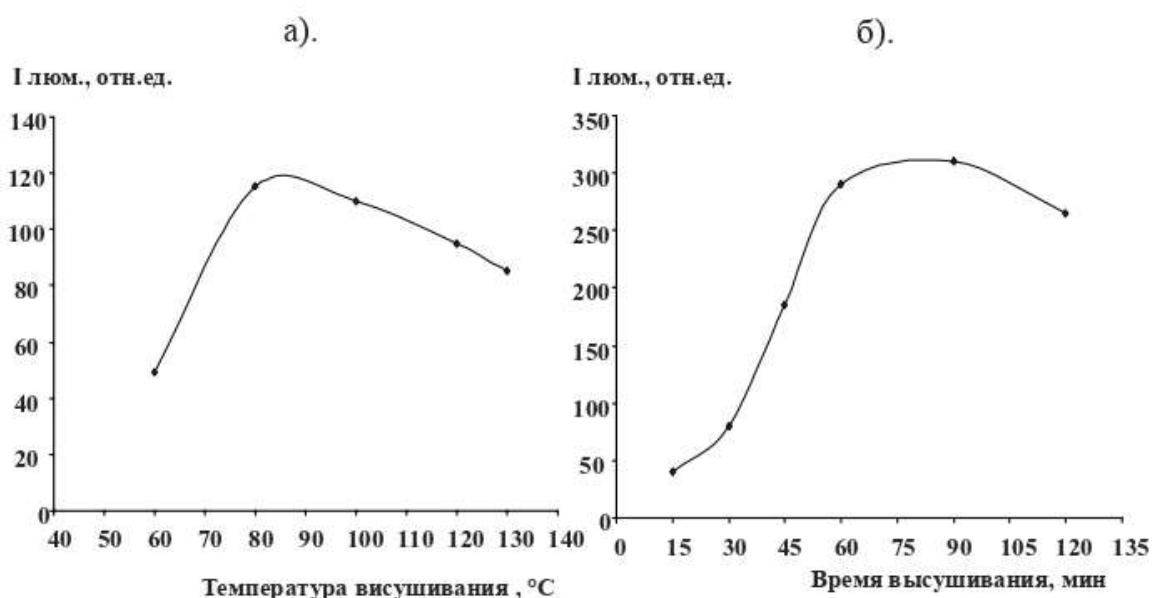


Рис. 4.2. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса Tb (III) с галловой кислотой от температуры (а) и времени высушивания (б); $C_{\text{ГК}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Tb(III)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Изучение зависимости интенсивности люминесценции сорбата комплекса от количества ионов тербия (III) на сорбенте показало, что интенсивность люминесценции усиливается с увеличением концентрации ионов Tb(III). Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при концентрации Tb(III) - $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Установлено, что интенсивность люминесценции сорбата комплекса Tb(III) с галловой кислотой значительно усиливается в присутствии триоктилфосфиноксида (ТОФО). Благодаря наличию трех октильных цепочек в молекуле, ТОФО гидрофобизирует молекулу и защищает комплекс, который образуется, от дезактивирующих люминесценцию влияний молекул воды. Гидрофобное действие ТОФО подтверждается и спектрами возбуждения сорбатов комплекса в присутствии донорно-активной добавки (рис. 4.3). В присутствии ТОФО характер спектра не изменяется, увеличивается только его интенсивность, что свидетельствует об уменьшении безызлучательных потерь энергии возбуждения.

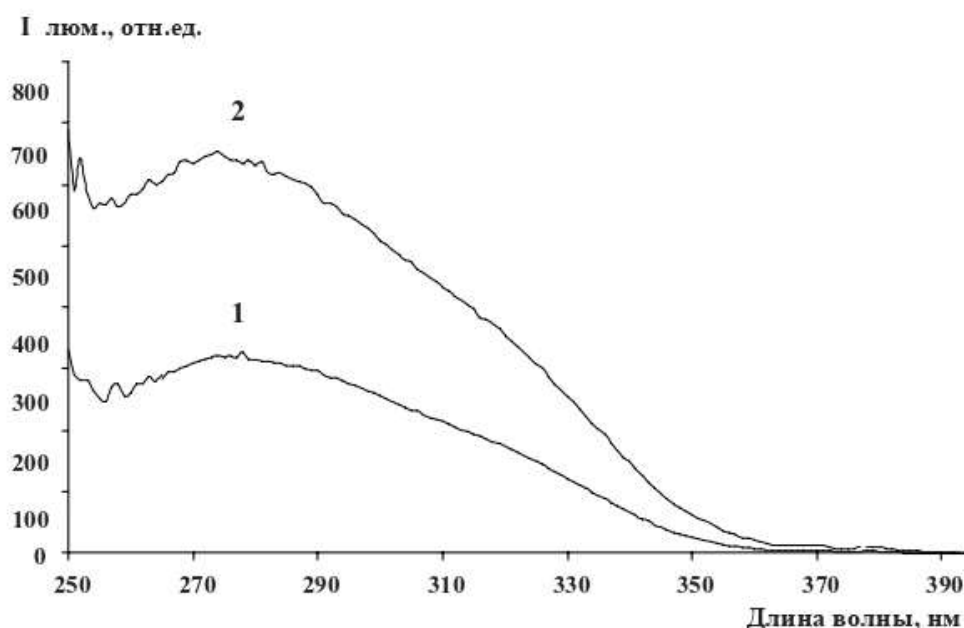


Рис. 4.3. Спектры возбуждения сорбата комплекса Tb (III) с галловой кислотой (1) и сорбата комплекса Tb(III)-ГК-ТОФО в присутствии ТОФО (2); $C_{ГК} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Tb(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

В спектре люминесценции сорбата комплекса Tb (III) с галловой кислотой и в присутствии ТОФО наиболее интенсивной полосой является полоса Tb (III) с максимумом при 545 нм, соответствующая сверхчувствительному переходу (СЧП) $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, значительно слабее по интенсивности полосы с максимумами при 490, 586 и 620 нм (переходы с уровня 5D_4 на 7F_6 , 7F_4 и 7F_3 соответственно) (рис. 4.4).

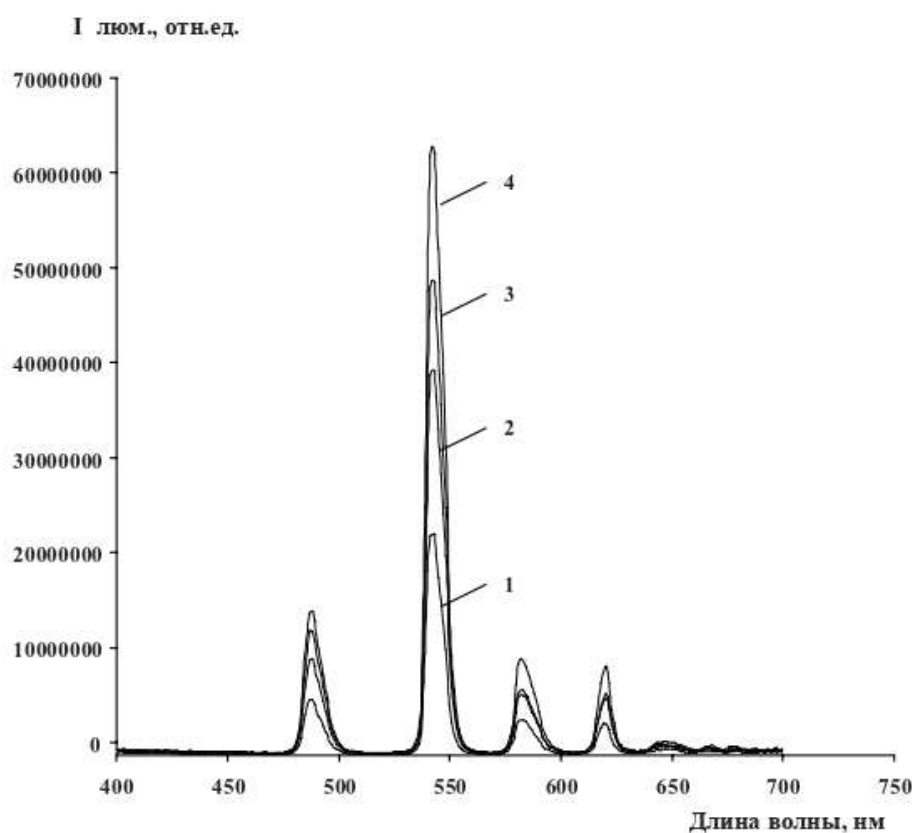


Рис. 4.4. Спектры люминесценции сорбата комплекса Tb(III) с галловой кислотой (1) и в присутствии ТОФО (2,3,4); 1. и 2. $C_{ГК} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 3. $C_{ГК} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 4. $C_{ГК} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Tb(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Следует отметить, что в присутствии ТОФО не наблюдается ни сдвиг максимума полосы люминесценции, соответствующей СЧП, ни его расщепления, что может служить косвенным доказательством того, что молекула ТОФО не входит во внутреннюю сферу комплекса.

Максимальная интенсивность люминесценции комплекса наблюдается при концентрации ТОФО - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Линейная область зависимости интенсивности люминесценции сорбата комплекса от концентрации галловой кислоты, которая используется как полифенольный стандарт, наблюдается в диапазоне концентраций галловой кислоты 0,045-1,7 мкг/мл.

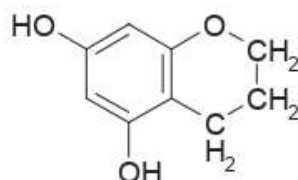
Интенсивность люминесценции сорбатов устойчива во времени и не изменяется при облучении УФ-светом в течение 15 мин, что делает возможным использование сорбата изученного комплексного соединения в качестве аналитической формы для люминесцентного твердофазного и тест-определения суммы полифенольных соединений в растительном сырье.

4.2. Изучение взаимодействия катехинов с ионами скандия (III)

Поиск аналитических форм для определения катехинов в растительном сырье проводили с использованием суммы катехинов, которая была выделена нами по методике [221].

Учитывая многообразие возможных изомеров катехинов и близость их строения, спектры поглощения не могут быть использованы в качестве характерного показателя для этой группы соединений. Все катехины поглощают свет в ультрафиолетовой области, давая максимум поглощения при 270 – 280 нм, причем эта

полоса объясняется наличием в составе их молекул хромонового ядра:



Спектр поглощения 70%-ного этанольного раствора суммы катехинов характеризуется наличием полос поглощения π - π^* переходов в УФ-области при $\lambda=278$ нм и $n \rightarrow \pi^*$ переходов при $\lambda=380$ нм (рис. 4.5).

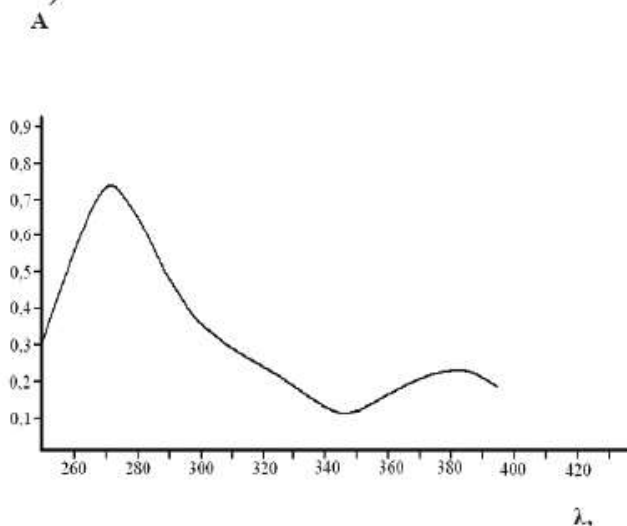


Рис. 4.5. Спектр поглощения этанольного раствора катехинов;

$C_{\text{катехинов}} = 0,025$ мг/мл, $l=1$ см.

Раствор катехинов при облучении УФ-светом ртутной лампы с $\lambda_{\text{макс.}}=365$ нм проявляет люминесцентные свойства ($\lambda_{\text{изл.}}=392$ нм), но интенсивность их люминесценции невелика. Собственная интенсивность люминесценции увеличивается на сорбентах, при этом максимум люминесценции сдвигается гипсохромно на 79 нм.

Катехины имеют циклообразующую ортодифенольную группировку и образуют со многими ионами металлов хелаты с соотношением $\text{Me}:\text{R} = 1:1$.

Изучено влияние некоторых элементов III группы (Sc, Y, La, Tb, Eu, Gd, Al), а также Zn на $I_{\text{люм.}}$ катехинов как в растворе, так и на твердой фазе. Как видно из рис. 4.6. ионы всех рассматриваемых металлов в большей или меньшей степени вызывают увеличение интенсивности люминесценции катехинов на Sephadex G-75. Наибольшую $I_{\text{люм.}}$ на твердой фазе обнаруживают комплексы катехинов со скандием (III), которые и были выбраны для дальнейших исследований. Следует отметить интенсивную сенсibilизированную люминесценцию иона тербия (III) в комплексах с катехинами.

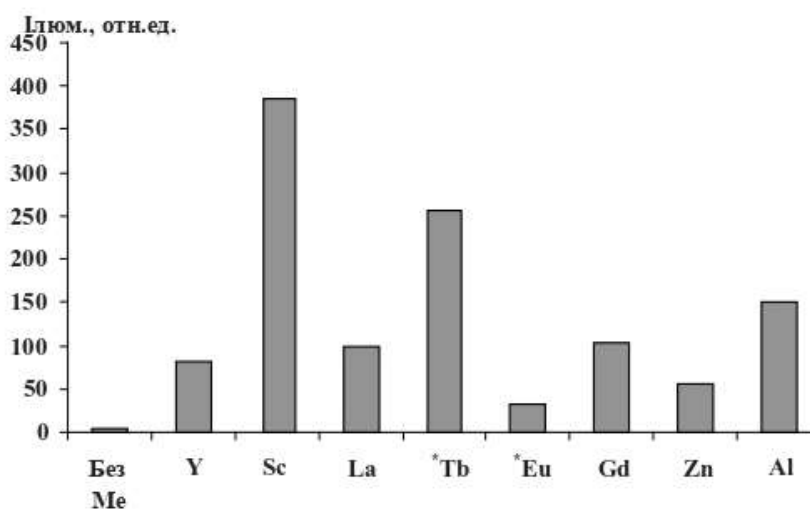


Рис. 4.6. $I_{\text{люм.}}$ катехинов на твердой фазе в присутствии ионов различных металлов; $C_{\text{катехинов}} = 0,025 \text{ мг/мл}$.

* для Tb и Eu – $\lambda_{\text{изл.}} = 545 \text{ нм}$ и 612 нм соответственно.

Значительные изменения происходят в спектрах возбуждения комплексов (рис. 4.7). Спектр возбуждения катехинов на твердой фазе имеет максимум при $\lambda_{\text{возб.}}=298$ нм, а при комплексообразовании с ионами скандия спектр возбуждения возрастает по интенсивности и сдвигается в длинноволновую область на 72 нм с $\lambda_{\text{возб.}}=370$ нм.

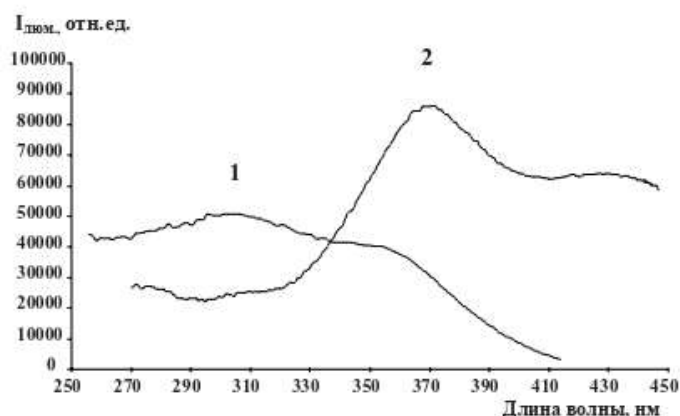


Рис 4.7. Спектры возбуждения сорбатов катехинов (1) и их комплексов со скандием (II) (2), сорбент - Sephadex G-75; $C_{\text{катехинов}} = 0,2$ мг/мл, $C_{\text{Sc(II)}} = 0,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Характерные изменения при комплексообразовании наблюдаются в спектрах люминесценции (рис. 4.8).

При комплексообразовании катехинов с ионами скандия (II) $I_{\text{люм.}}$ сорбата возрастает по интенсивности в 40 раз по сравнению со спектром люминесценции катехинов в растворе ($\lambda_{\text{изл.}} = 392$ нм) и максимум люминесценции смещается bathochromically на 115 нм ($\lambda_{\text{изл.}} = 507$ нм) (рис. 4.8).

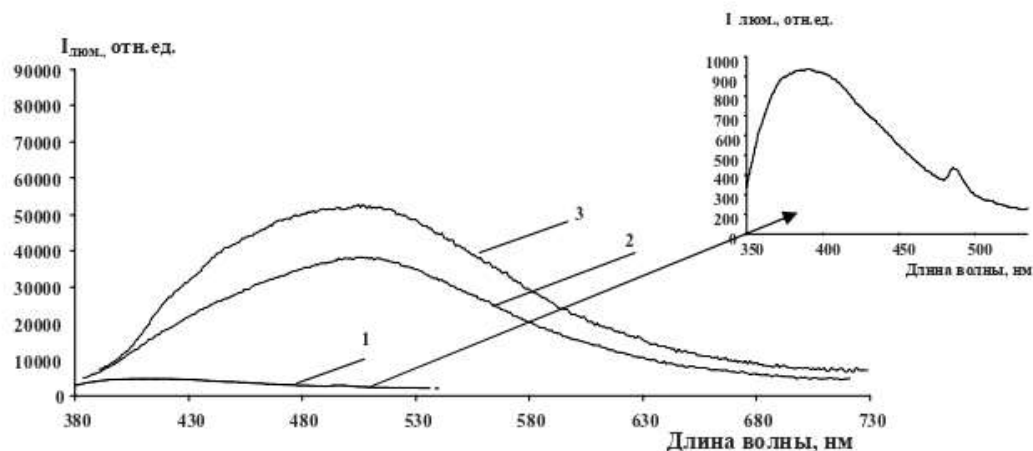


Рис. 4.8. Спектры люминесценции катехинов (1), сорбатов комплексов Sc(III) с катехинами (2), сорбатов комплексов в присутствии лаурилсульфата натрия (3); $C_{\text{катехинов}} = 0,2 \text{ мг/мл}$, $C_{\text{Sc(III)}} = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

4.2.1. Выбор оптимальных условий сорбции комплексов скандия (III) с катехинами

Установлено, что $I_{\text{люм.}}$ комплексов Sc(III) с катехинами в 40 раз возрастает на сорбентах. В связи с этим была изучена $I_{\text{люм.}}$ комплекса на сорбентах различной природы: фосфате алюминия, силикагелях, цеолитах и сорбентах декстранового типа - сефадексах, пенополиуретане. Полученные результаты представлены на рис. 4.9. Как видно из рисунка, наибольшая $I_{\text{люм.}}$ комплекса Sc(III) с катехинами обнаруживается на сефадексе G-75. Люминесценция не обнаруживается на пенополиуретане, силикагеле, цеолитах и едва заметное излучение наблюдается на фосфате алюминия.

Сорбция комплексов Sc(III) на поверхности Sephadex G-75 проходит в области pH от 3 до 5,5 (рис. 4.10) с максимумом люминесценции при pH=4,3. Для создания оптимального значения pH применяли ацетатный буферный раствор с pH 4,3.

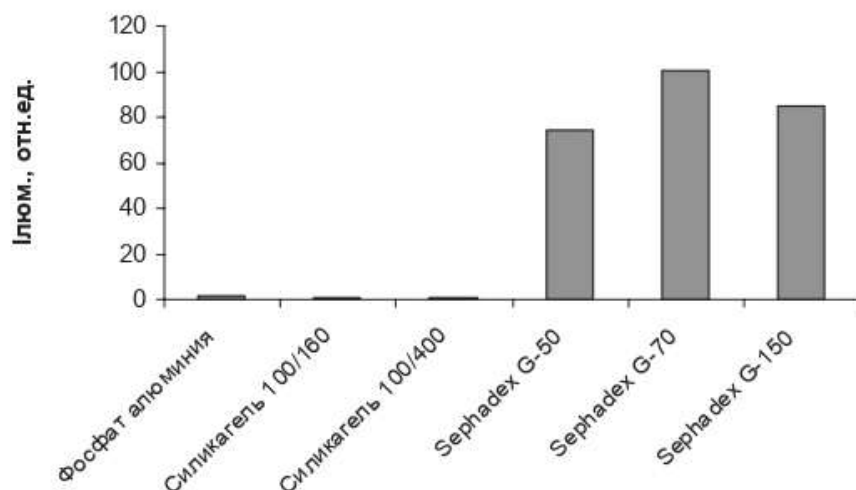


Рис. 4.9. Интенсивность люминесценции сорбатов комплексов катехинов на различных сорбентах; $C_{\text{катехинов}} = 0,2 \text{ мг/мл}$, $C_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

$I_{\text{люм}}$ сорбатов увеличивается с увеличением концентрации металла (III) в растворе, из которого ведется сорбция (рис. 4.11). Для дальнейших исследований нами выбрана концентрация скандия (III) – $0,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

Исследование кинетики сорбции катехинов из растворов показало, что максимальная $I_{\text{люм.}}$ сорбата достигается за 5-10 минут (рис. 4.12) встряхивания. При более длительном встряхивании $I_{\text{люм.}}$ комплекса на сорбентах остается практически неизменной.

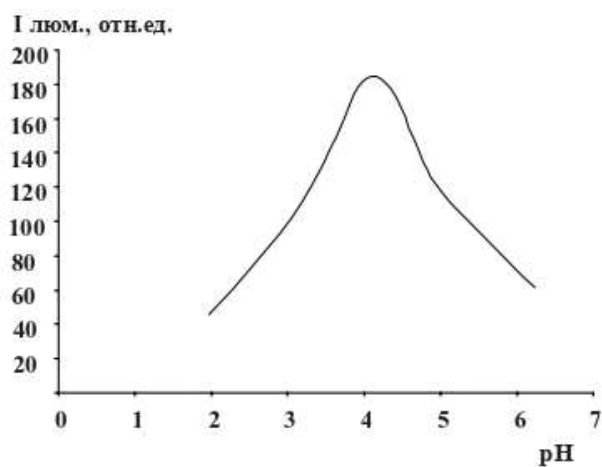


Рис. 4.10. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Sc(III) с катехинами от pH раствора; $C_{\text{катехинов}} = 0,1 \text{ мг/мл}$.

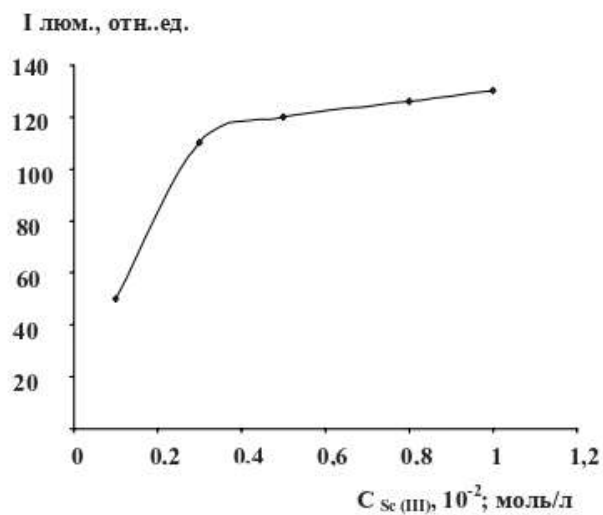


Рис. 4.11. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов с катехинами от количества Sc(III) в растворе; $C_{\text{катехинов}} = 0,1 \text{ мг/мл}$.

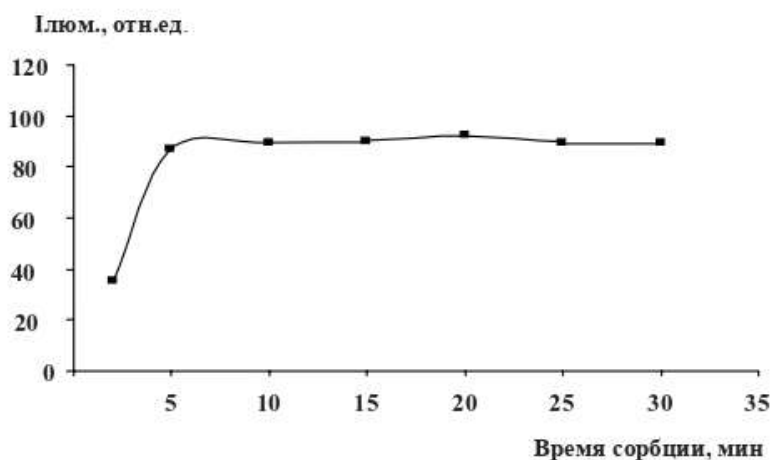


Рис. 4.12. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Sc (III) с катехинами от длительности встряхивания;
 $C_{\text{катехинов}} = 0,1 \text{ мг/мл}$.

На интенсивность люминесценции сорбатов значительно влияют количество сорбента, температура и время высушивания сорбента. Как видно из рис. 5.13. масса сорбента, модифицированного ионами Sc(III), необходимая для полной сорбции катехинов, составляет 80 мг (Sephadex G-75).

Интенсивность люминесценции сорбатов зависит от температуры и времени высушивания сорбатов (рис. 4.14).

Для достижения оптимальной $I_{\text{люм.}}$ сорбатов достаточно высушивания в течение 110 минут при температуре 90-95°C (рис. 4.14).

Интенсивность люминесценции сорбатов комплексов не изменяется в течение нескольких месяцев, и остается постоянной в течение 20 минут облучения УФ-светом, что свидетельствует об их фотостабильности.

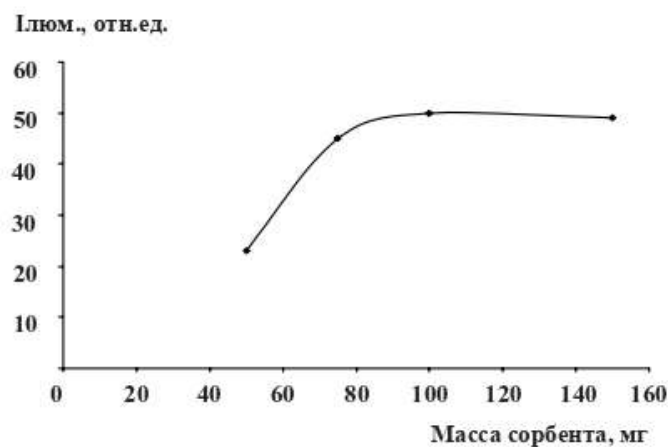


Рис. 4.13. Влияние количества сорбента на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов Sc (III) с катехинами; $C_{\text{катехинов}} = 0,1 \text{ мг/мл}$.

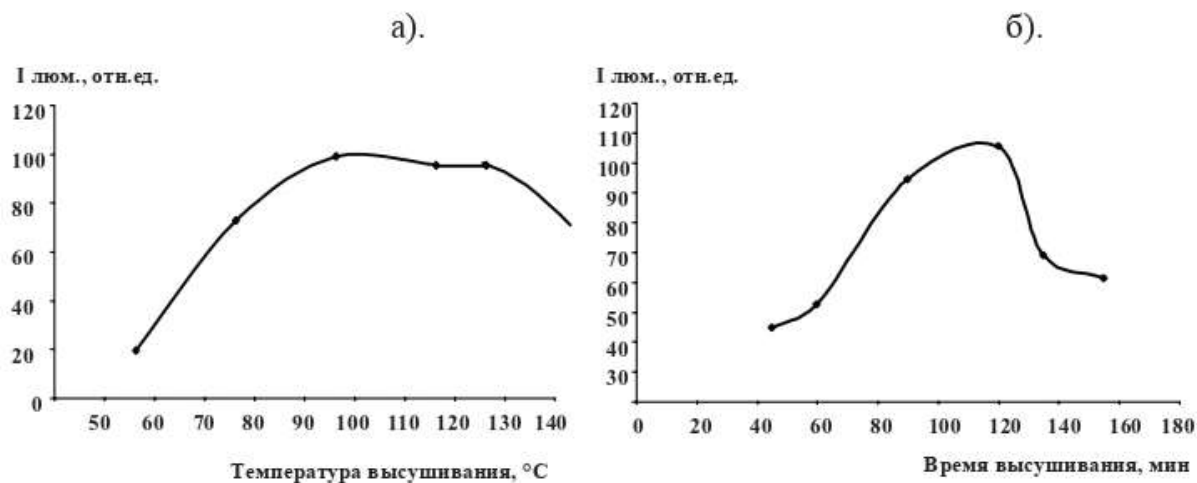


Рис. 4.14. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов Sc(III) с катехинами от температуры (а) и времени высушивания (б); $C_{\text{катехинов}} = 0,1 \text{ мг/мл}$.

Для изучения влияния растворителей на интенсивность люминесценции сорбатов сорбцию проводили из растворов, содер-

жащих растворители (80 % об.) с различными донорно-акцепторными свойствами. Найдено, что интенсивность люминесценции сорбатов комплексов катехинов с ионами скандия (III) на Sephadex G-75 максимальна при сорбции из водных растворов (табл. 4.1), что так же, как и в случае рутина и морины, может быть объяснено механизмом сорбции на этом типе сорбентов. Очевидно, введение в раствор растворителей различной природы уменьшает набухаемость сефадекса, что влияет на степень сорбции комплекса, уменьшая $I_{\text{люм. сорбата}}$.

Таблица 4.1.

Влияние растворителей на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов катехинов

Растворитель	$\epsilon_{\text{дп}}$	$I_{\text{люм. сорбата}}$ комплекса, %
		Катехины
Вода	80,0	100
Диметилсульфоксид	48,9	21
Ацетонитрил	37,5	34
Диметилформамид	36,7	35
Метанол	32,6	60
Этанол	24,3	26
Ацетон	20,7	22
Пропанол	18,0	45
Этилацетат	6,0	26
Диоксан	2,2	22

Поверхностно-активные вещества (рис. 4.16) практически во всех случаях уменьшают интенсивность люминесценции сорбатов комплексов. Увеличение $I_{\text{люм.}}$ сорбата в 1,5 раза наблюдается при сорбции в присутствии анионного ПАВ - лаурилсульфата натрия (ЛС). При этом максимумы спектров возбуждения (рис. 4.15) и люминесценции сорбатов комплексов (рис. 4.8) не смещаются и форма спектров не изменяется. Вероятно анион этого ПАВ входит во внутреннюю сферу комплекса, непосредственно связываясь с ионом Sc(III) , тем самым способствуя дегидратации комплекса и снижению безызлучательных потерь энергии возбуждения, что и обуславливает более высокую интенсивность люминесценции.

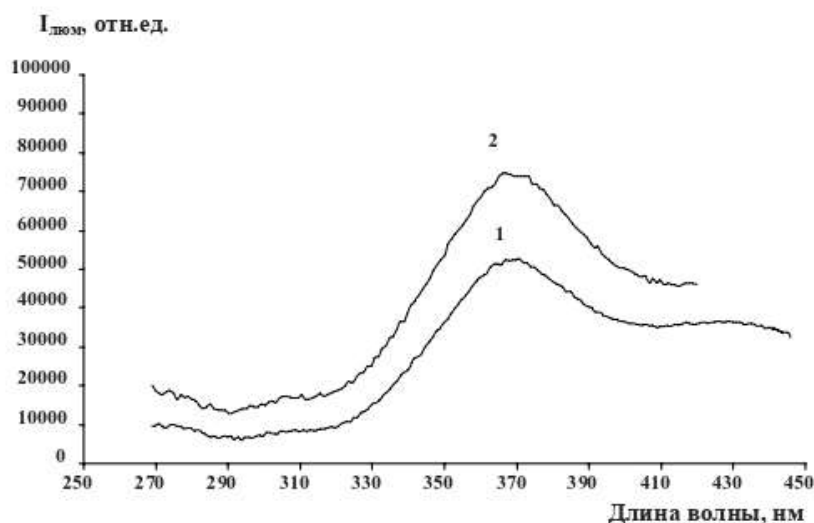


Рис. 4.15. Спектры возбуждения сорбатов комплексов Sc(III) с катехинами (1) и в присутствии ЛС (2); $C_{\text{кат.}}=0,2$ мг/мл.

Уменьшение $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов, полученных из растворов в присутствии катионных и нейтральных ПАВ, может быть связано с солюбилизацией комплексов в растворе и уменьшением за счет этого степени их сорбции.

Из донорно-активных веществ изучено влияние на $I_{\text{люм.}}$ сорбатов триоктилфосфиноксида (ТОФО), 1,10-фенантролина, антипирина, диантипирилметана (ДАПМ), а также бычьего сывороточного альбумина (БСА) и β -циклодекстрина. Как следует из рис. 4.17 влияние донорно-активных добавок незначительно, лишь БСА и β -циклодекстрин несколько увеличивают (в 1,9 и 1,4 раза соответственно) $I_{\text{люм.}}$ сорбатов.

Уменьшение $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов, полученных из растворов в присутствии катионных и нейтральных ПАВ, может быть связано с солюбилизацией комплексов в растворе и уменьшением за счет этого степени их сорбции.

Из донорно-активных веществ изучено влияние на $I_{\text{люм.}}$ сорбатов триоктилфосфиноксида (ТОФО), 1,10-фенантролина, антипирина, диантипирилметана (ДАПМ), а также бычьего сывороточного альбумина (БСА) и β -циклодекстрина. Как следует из рис. 4.17 влияние донорно-активных добавок незначительно, лишь БСА и β -циклодекстрин несколько увеличивают (в 1,9 и 1,4 раза соответственно) $I_{\text{люм.}}$ сорбатов.

Спектры возбуждения и люминесценции сорбатов комплексов в присутствии лаурилсульфата натрия при различных концентрациях катехинов приведены на рис. 4.18. (1,2). Как следует из этих данных между $I_{\text{люм.}}$ комплекса и содержанием катехина в растворе существует пропорциональная зависимость.

Максимальная интенсивность люминесценции сорбатов комплексов наблюдается в области концентрации катехинов (0,4-0,6) мг/мл (рис.4.19).

При дальнейшем увеличении концентрации катехинов происходит концентрационное тушение люминесценции сорбатов комплексов.

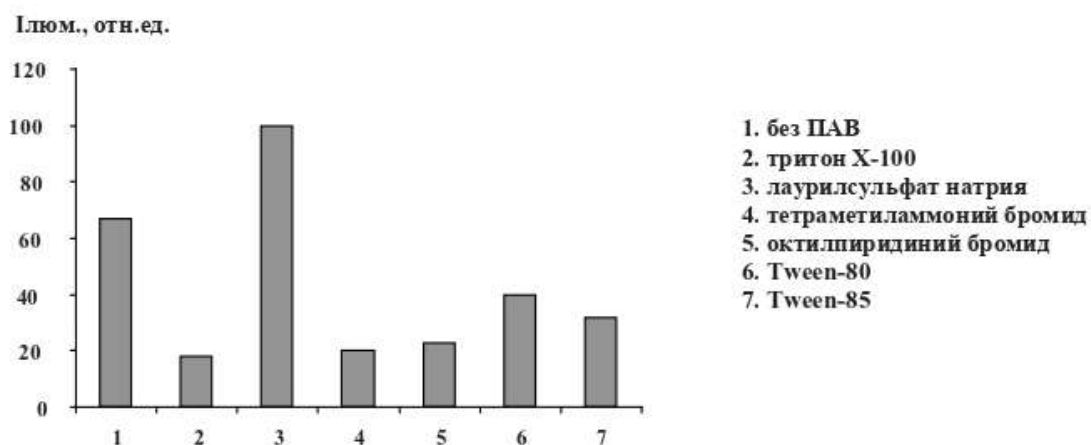


Рис. 4.16. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Sc (III) с катехинами от ПАВ; $C_{\text{ПАВ}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{тритон X-100}}=C_{\text{tween-80, Tween-85}}=0,05\%$, $C_{\text{катехинов}}=0,1$ мг/мл.

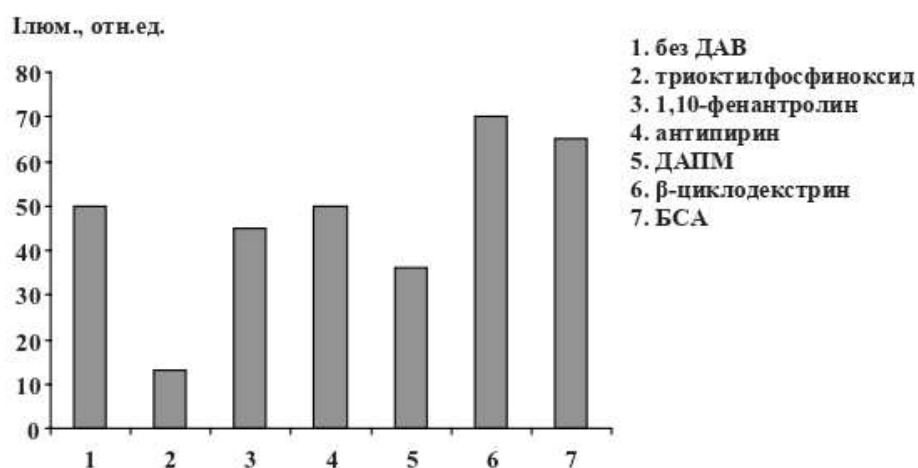


Рис. 4.17. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Sc (III) с катехинами от ДАВ; $C_{\text{ДАВ}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{1,10\text{-фен.}}=C_{\text{BSA}}=1$ мг/мл, $C_{\text{антипирин}}=C_{\text{ДАПМ}}=1\%$, $C_{\text{катехинов}}=0,1$ мг/мл.

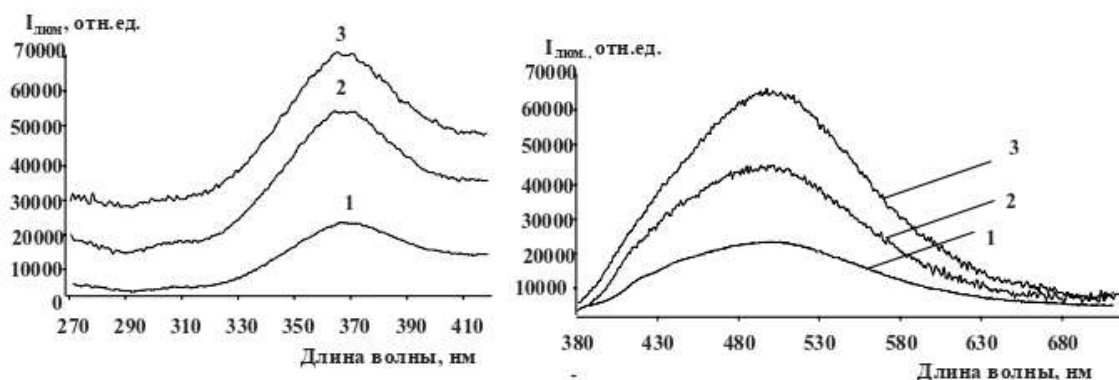


Рис. 4.18. Спектры возбуждения (1) и спектры люминесценции (2) сорбатов комплексов Sc(III) с катехинами и ЛС при различной концентрации катехинов: 1. 0,2 мг/мл, 2. 0,3 мг/мл, 3. 0,5 мг/мл.

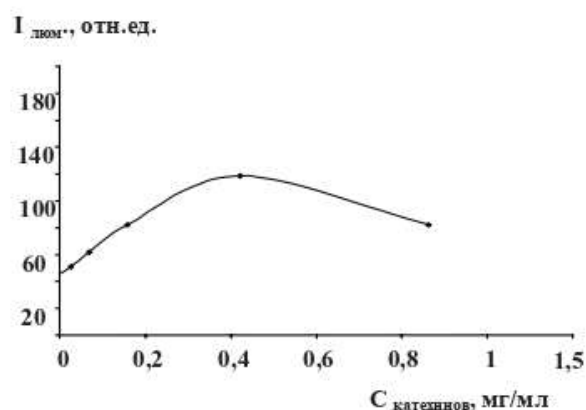


Рис. 4.19. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов от количества катехинов.

Линейная область зависимости интенсивности люминесценции сорбатов комплексов от концентрации катехинов наблюдается в диапазоне концентраций 0,01-0,5 мг/мл.

Пропорциональная зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов в оптимальных условиях сорбции от количества катехинов в растворе в интервале концентраций 0,01-0,5 мг/мл, делает возможным использование изученных сорбатов комплексов в

качестве аналитической формы для твердофазного люминесцентного определения катехинов в растительном сырье.

Глава V

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Люминесцентные свойства изученных комплексных соединений использованы для твердофазного люминесцентного определения различных полифенольных соединений в растительном сырье, а именно: кверцетина, рутина, морина, хлорогеновой кислоты, суммы полифенольных соединений. Содержание указанных компонентов представляет интерес для оценки качества настоек и экстрактов лекарственных растений, для осуществления быстрого скрининга антиоксидантной активности флавоноидсодержащих лекарственных растений, используемых в производстве продуктов лечебно-оздоровительного питания, а также в пищевой и фармацевтической промышленности в качестве биологически активных добавок. Разработаны также методики определения катехинов в чаях, характеризующих качество этого вида продукции, и консерванта – пропилгаллата в пищевых, косметических маслах.

5.1. Определение флавоноидов в растительном сырье и фармацевтических препаратах

Люблю книги
ljubljuknigi.ru



yes
I want morebooks!

Покупайте Ваши книги быстро и без посредников он-лайн - в одном из самых быстрорастущих книжных он-лайн магазинов!
Мы используем экологически безопасную технологию "Печать-на-Заказ".

Покупайте Ваши книги на
www.ljubljuknigi.ru

Buy your books fast and straightforward online - at one of the world's fastest growing online book stores! Environmentally sound due to Print-on-Demand technologies.

Buy your books online at
www.ljubljuknigi.ru

OmniScriptum Marketing DEU GmbH
Heinrich-Böcking-Str. 6-8
D - 66121 Saarbrücken
Telefax: +49 681 93 81 567-9

info@omniscryptum.com
www.omniscryptum.com

OMNI Scriptum

