

**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

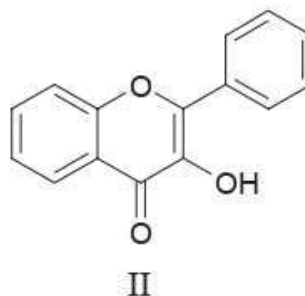
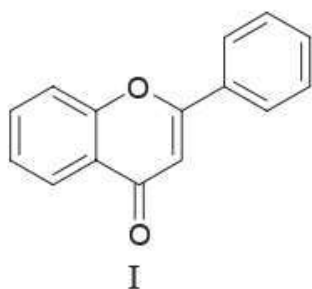
5.1.	Определение флавоноидов в растительном сырье и фармацевтических репаратах.....	123
5.1.1.	Определения кверцетина в растительном сырье.....	124
5.1.2.	Определения кверцетина в фармацевтических препаратах.....	127
5.1.3.	Определения рутина в растительном сырье.....	130
5.1.4.	Определения рутина в 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

Глава II

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЛАВОНОИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И В ФАЗЕ СОРБЕНТА

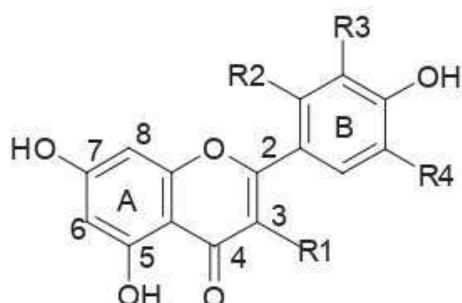
2.1. Оптические характеристики флавоноидов и их комплексов в растворе

Оксифлавоны принадлежат к обширному классу флавоноидных соединений – ароматических фенолов, являющихся производными бензо- γ -пирона с α , β – ненасыщенной кетонной структурой, в которых атом водорода в α -положении замещен фенильным остатком (I), а также в β -положении гидроксильной группой (II):



Спектры поглощения флавоноидов характеризуются наличием нескольких полос в УФ-области. Первая полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода при $\lambda=280$ нм связана с поглощением ультрафиолетового света кольцом А, $n \rightarrow \pi^*$ перехода при $\lambda=330$ нм - пирольным кольцом, а наличие поглощения $n \rightarrow \pi^*$ перехода при $\lambda=360-380$ нм обусловлено

поглощением света кольцом В с различными положениями максимумов для отдельных реагентов.



В спектрах поглощения этанольных растворов кверцетина, морина и рутина имеется по две полосы с максимумами для кверцетина - при $\lambda = 259$ нм и 375 нм, рутина - при $\lambda = 257$ нм и 363 нм, морина - при $\lambda = 265$ нм и 367 нм (рис. 2.1, табл. 2.1). Молярные коэффициенты поглощения указанных лигандов довольно высоки и составляют $2,64 \cdot 10^4$, $2,56 \cdot 10^4$ и $1,42 \cdot 10^4$ л/см·моль для кверцетина, рутина и морина соответственно (табл. 2.1), что указывает на эффективное поглощение ими световой энергии.

Кверцетин и морин в этанольных растворах проявляют интенсивную люминесценцию, в спектрах которой имеются ярко выраженные полосы излучения при 402 нм для кверцетина и 411 нм и 501 нм для морина (рис. 2.1).

Спектры люминесценции флавоноидов бесструктурны. Так как наличие двух полос люминесценции для одной молекулы не может быть объяснено в рамках теории [216], сделано предположение [230,234], что 3-оксифлавоны в растворителях с электронодонорными центрами существуют в двух ассоциативных формах, одна из которых обусловлена внутримолекулярным водородным связыванием (ВВС), а

другая – межмолекулярным. Двухполосную флуоресценцию полиоксифлавонов производных 3-оксифлавона авторы [223] объясняют следующим образом: коротковолновая компонента спектра принадлежит излучению $S^* \rightarrow S_0$ молекулярной формы, а длинноволновая – излучению $S_1^* \rightarrow S_1^0$ - формы с переносом протона, который происходит по схеме ВВС молекулы в возбужденном состоянии.

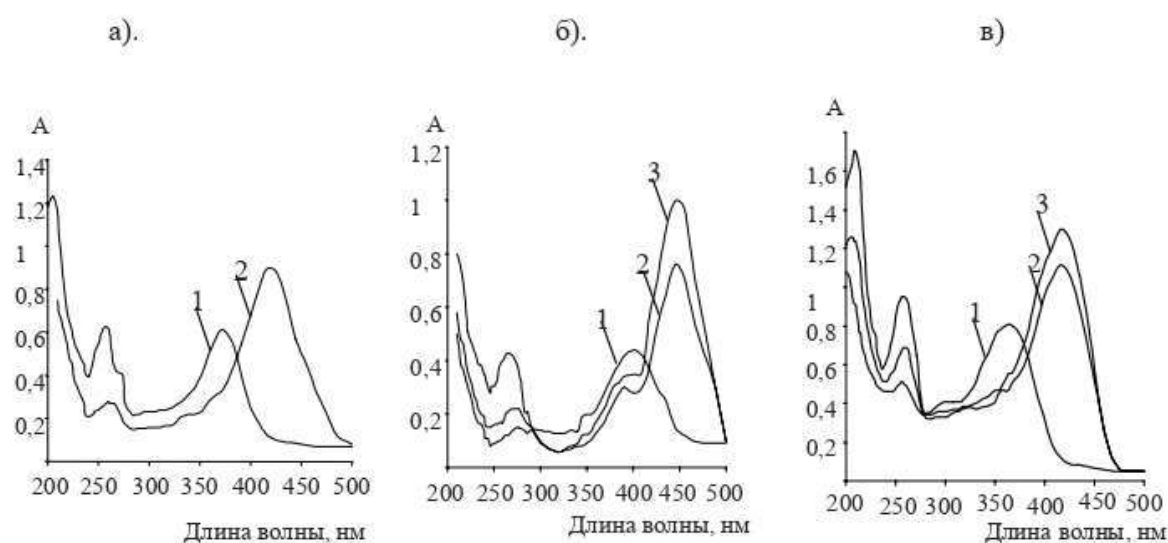
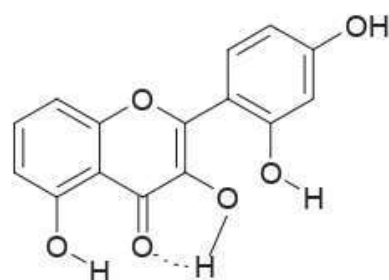


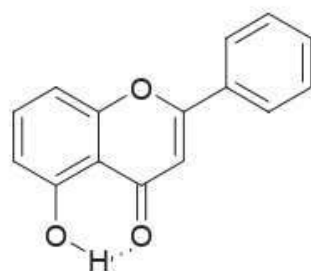
Рис. 2.1. Спектры поглощения этанольных растворов: а). 1 - кверцетина, 2 - комплекса кверцетина с Y(III). $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{кв.} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; б). 1 - морина, 2 - комплекса морина со Sc (III), 3 - комплекса морина со Sc (III) в присутствии БСА. $C_{Sc(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{мор.} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; в). 1 - рутина, 2 - комплекса рутина с Y (III), 3 - комплекса рутина с Y (III) в присутствии БСА. $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{рут.} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Следует отметить, что для морина интенсивность полосы флуоресценции формы с переносом протона ($\lambda_{\text{изл.}}=501$ нм) значительно превышает интенсивность полосы излучения молекулярной формы ($\lambda_{\text{изл.}}=417$ нм). Перенос протона в возбужденном состоянии в молекуле морина облегчен структурными особенностями строения этого соединения:



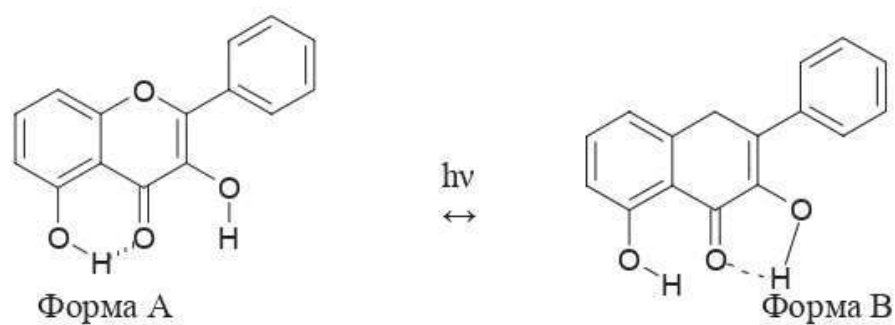
В спектре люминесценции рутина, в 3-оксигруппе которого атом водорода замещен на рамнозу, длинноволновые полосы в спектре излучения исчезают и наблюдается обычная очень слабая флуоресценция с максимумом в синей области ($\lambda_{\text{изл.}}=420$ нм) (рис. 2.2), что согласуется с литературными данными [223].

В отличие от полиоксипроизводных 3-оксифлавона, которые образуют ВВС по пятичленному циклу, для производных 5-оксифлавона характерно образование квазиароматического шестичленного цикла:



Согласно литературным данным [223], сильная ВВС в основном состоянии, которая усиливается вплоть до полного переноса протона на карбонильную группу при возбуждении, очевидно, и является причиной тушения флуоресценции у производных 5-оксифлавона, что и наблюдается в случае рутина.

Для флавоноидов, содержащих 3 и 5-оксигруппы одновременно, наблюдаемая слабая двухполосная флуоресценция обусловленная испусканием формы В, существующей в равновесии с формой А и значительно смещенном в сторону последней [223]:



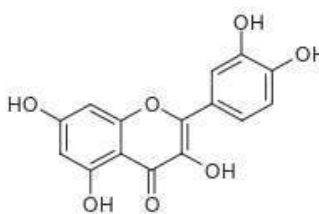
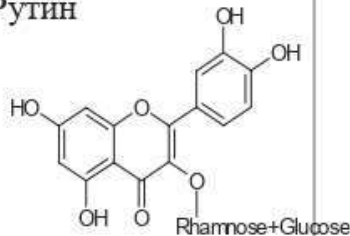
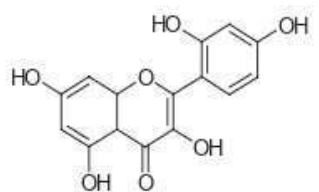
Полиоксифлавоны имеют несколько циклообразующих группировок: 3,4-ортооксикарбонильную (I), 5,4-периоксикарбонильную (II) и ортодифенольную (III), и образуют со многими ионами металлов хелаты с соотношением Me:R = 1:1 или 1:2 [224]. При этом в зависимости от кислотности раствора может образовываться по несколько комплексов.

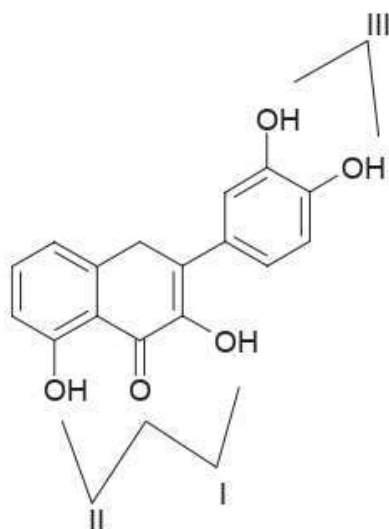
Таблица 2.1

Оптические характеристики оксифлавонов и их комплексов (*) с

ионами Y (III) и Sc (III)

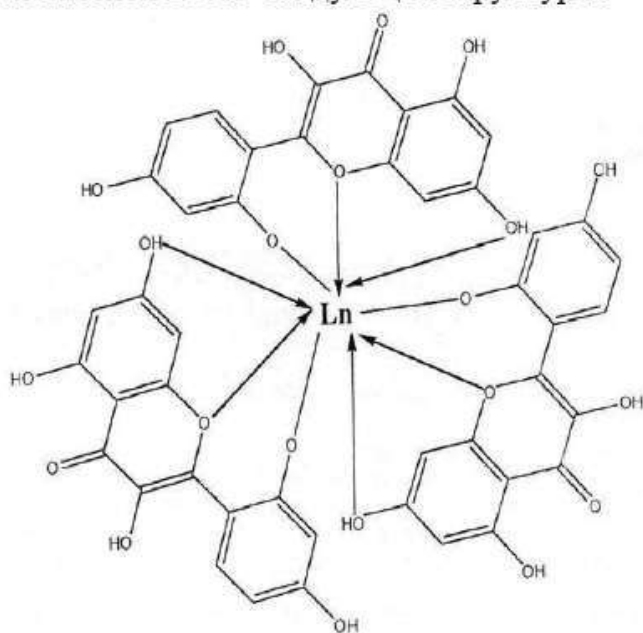
 $(C(\text{Me}) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}; C_L = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л})$

№	Название оксифлавона и строение	λ , нм поглощения	$\epsilon, 10^4$; л/см·моль	λ^* , нм поглощения	$\lambda_{\text{изл.}}$, нм	$\lambda^*_{\text{изл.}}$, нм
1	Кверцетин 	259 375	2,64	260 435	402	540
2	Рутин 	257 363	2,56	257 415	418	554
3	Морин 	265 367	1,42	270 443	411 501	521



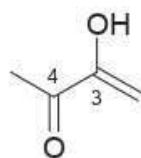
Так, ионы металлов (Zr, Ge, Ln, Sc, Nb, Ta, Al, Ga, In и др.) образуют в кислой среде комплексы с теми оксифлавонами, которые имеют преимущественно ортооксикарбонильную группировку. В нейтральной и щелочной областях циклообразующей группировкой оксифлавонов может быть пероксикарбонильная или ортодифенольная.

По мнению авторов [225] пентагидроксифлавоны (морин) могут также образовывать с Y(III), Sc(III) и Ln(III) комплексы с соотношением компонентов 1:3 следующей структуры:

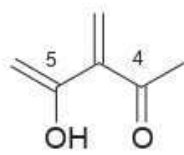


Ответственной за флуоресценцию хелатов является 3-оксигруппа: ее наличие в молекуле флавона усиливает ароматичность пиранового кольца [223]. В соответствии с рентгеноструктурными данными ароматичность 5-окси и 3-оксифлавонов отличается незначительно, однако, при образовании хелатных комплексов с металлами ароматичность пиранового кольца 3-оксифлавона сильно увеличивается. Последнее обстоятельство объясняет интенсивную флуоресценцию хелатов 3-оксифлавонов [223].

По поводу строения флуоресцирующих комплексов оксифлавонов нет единого мнения. Известно, что комплексообразование в первую очередь происходит по



ортооксикарбонильной группе , а при отсутствии в молекуле 3-оксизаместителя – по периксикарбонильной группе



Считается, что за возникновение флуоресценции ответственна только ортооксикарбонильная группа, а периксикарбонильная не принимает участия в возникновении флуоресценции [226, 227]. По данным авторов [234] последняя также имеет отношение к флуоресценции хелатов.

Поскольку $I_{\text{фл.ом}}$ рассматриваемых лигандов может возрастать при комплексообразовании с ионами металлов, не имеющих собственного поглощения в видимой области спектра, нами было изучено влияние

некоторых элементов III группы (Sc, Y, La, Tb, Eu, Gd, Al), а также Zn на $I_{\text{люм}}$ кверцетина, морины и рутина в растворе.

Как видно из таблицы 2.2 ионы всех рассматриваемых металлов в большей или меньшей степени вызывают увеличение интенсивности люминесценции флавоноидов.

Таблица 2.2

$I_{\text{люм}}$ флавоноидов в растворе и на твердой фазе в присутствии ионов различных металлов

Металл-комплекс-образователь, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л Флавоноид, $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л		$I_{\text{люм}}$ в присутствии Me, отн.ед.								
		Без Me	Y	Sc	La	Tb	Eu	Gd	Zn	Al
Кверцетин	в растворе	0,1	9,2	3,5	2,2	0,1	2,4	0,3	2,0	4,5
	на фосфате алюминия	0,2	150	70	25	23	34	5	18	25
Рутин	в растворе	0,5	1,4	0,8	1,2	0,9	1,0	0,2	1,3	1,1
	на Sephadex G-75	0	132	80	120	85	35	12	120	80
Морин	в растворе	1,5	7,0	6,5	2,3	0,9	1,3	1,8	2,2	6,6
	на Sephadex G-75	0,3	136	140	40	20	30	36	50	126

Наибольшую $I_{\text{люм.}}$ в растворе обнаруживают комплексы кверцетина с иттрием (III), морина с ионами иттрия (III) и скандия (III), рутин проявляет слабую люминесценцию в растворе, однако ионы иттрия (III) незначительно усиливают его собственную люминесценцию. Высокая $I_{\text{люм.}}$ наблюдается также в комплексах La(III) и Zn(II) с рутином, и Y(III) и Al(III) с морином.

В связи с этим для дальнейших исследований выбраны комплексы кверцетина и рутина с Y(III) и морина со Sc(III).

При комплексообразовании полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов смещаются в видимую область в случае кверцетина на 60 нм, морина – на 76 нм и рутина – на 52 нм (рис. 2.1.). Батохромное смещение максимумов спектров поглощения лигандов может служить подтверждением комплексообразования флавоноидов с ионами Y(III) и Sc(III).

Характерные изменения при комплексообразовании наблюдаются в спектрах люминесценции (рис. 2.2).

В присутствии ионов Y(III) интенсивность люминесценции кверцетина возрастает в 90 раз, спектр люминесценции сдвигается в более длинноволновую область на 138 нм и имеет максимум при $\lambda_{\text{изл.}}=540$ нм (рис. 2.2.а).

Спектр люминесценции рутина в присутствии иттрия (III) сдвигается в длинноволновую область на 126 нм, максимум люминесценции составляет $\lambda_{\text{изл.}}=554$ нм. Максимум люминесценции комплекса Sc(III) с морином сдвинут на 20 нм и составляет $\lambda_{\text{изл.}}=521$ нм.

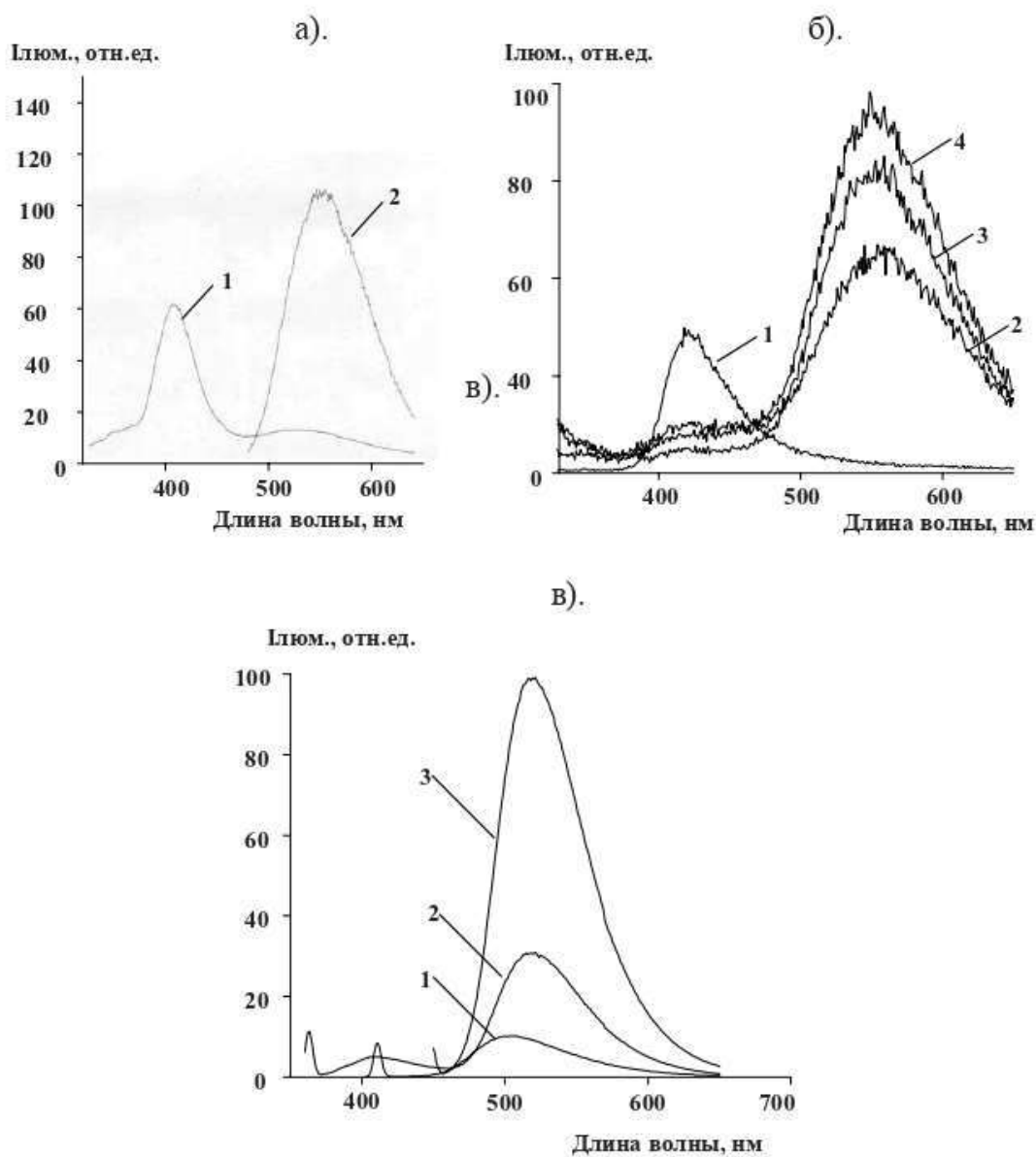


Рис. 2.2. Спектры люминесценции в растворе: а). кверцетина (1), комплекса кверцетина с Y (III) (2); б). рутина (1), комплекса рутина с Y (III) (2), комплекса рутина с Y (III) и альбумином (3), комплекса рутина с Y (III), альбумином и лаурилсульфатом натрия (4); в). мори́на (1), комплекса мори́на со Sc (III) (2), комплекса мори́на со Sc (III) и альбумином (3); $C_{\text{фл.}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Значительные изменения происходят в спектрах возбуждения комплексов (рис. 2.3).

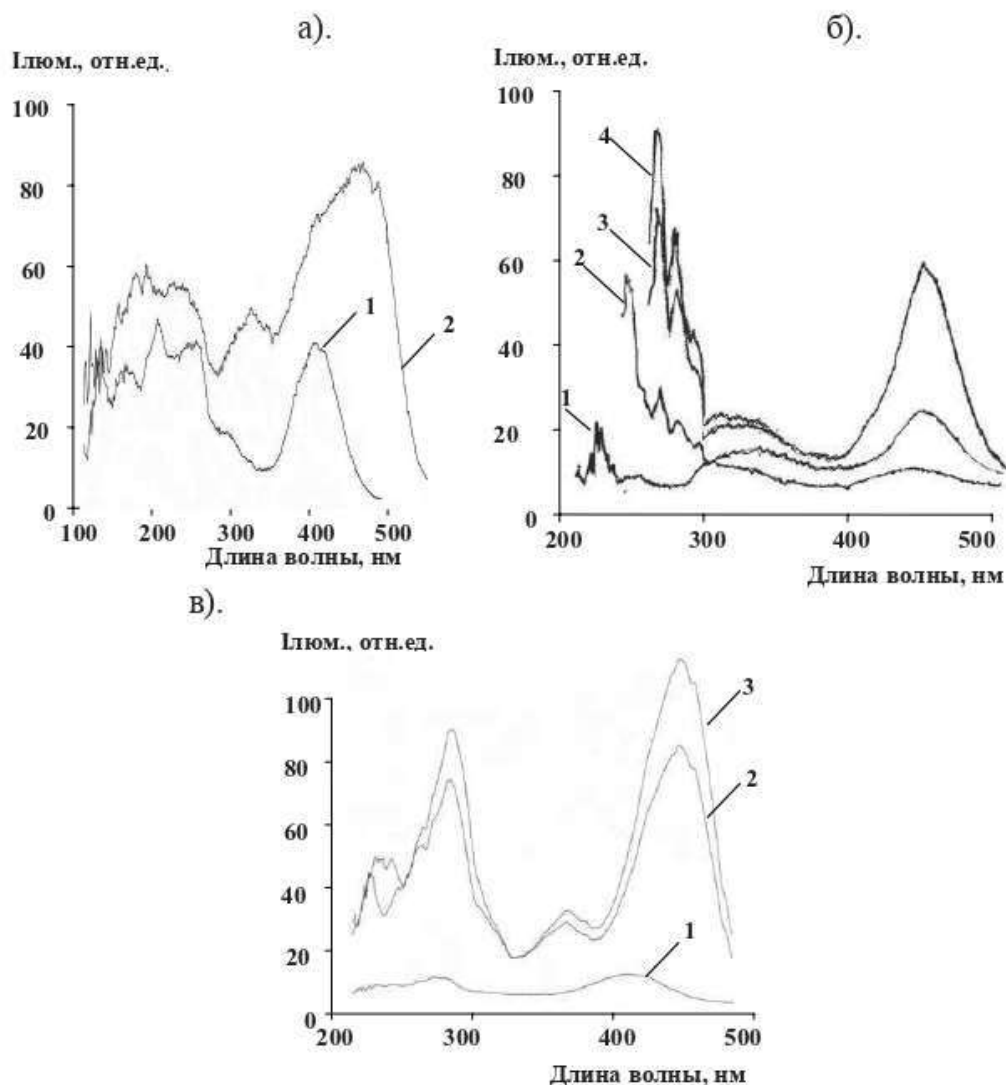
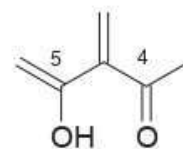


Рис. 2.3 Спектры возбуждения в растворе: а). кверцетина (1), комплекса кверцетина с Y (III) (2); б). рутина (1), комплекса рутина с Y (III) (2), комплекса рутина с Y (III) и альбумином (3), комплекса рутина с Y (III), альбумином и лаурилсульфатом натрия (4); в). морина (1), комплекса морина со Sc (III) (2), комплекса морина со Sc (III) и альбумином (3); $C_{\text{фл}}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Me}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для всех лигандов при комплексообразовании спектры возбуждения возрастают по интенсивности, сдвигаются в длинноволновую область, появляются новые максимумы. Так, в спектре возбуждения кверцетина появляется полоса с максимумом при 360 нм, в спектре возбуждения рутина – $\lambda_{\text{возб.}}=232$ нм и 254 нм, в спектре морина – $\lambda_{\text{возб.}}=365$ нм. Следует отметить, что при замещении 3-ОН-группы сахарным остатком (рутин) характер и спектральное распределение энергии излучения хелата значительно изменяется: интенсивность флуоресценции значительно уменьшается, полоса флуоресценции значительно уширяется при батохромном смещении максимума, а $\lambda_{\text{макс.}}$ полос возбуждения претерпевает гипсохромный сдвиг.

Экспериментальные данные позволяют заключить, что возникновение флуоресценции изученных хелатов зависит от взаимодействия по двум комплексообразующим группировкам: орто- и пероксикарбонильной. Это опровергает мнение авторов [226, 227]



о том, что пероксикарбонильная группировка не принимает участия в возникновении флуоресценции. При этом хелаты, образованные по орто- и оксикарбонильной группировке имеют более интенсивную флуоресценцию (кверцетин, морин), что свидетельствует о наличии сопряжения π -электронов кольца В с остальной π -электронной системой молекулы [223]. В случае рутина, где флуоресценция обусловлена хелатообразованием по пероксикарбонильной группировке, а π -электронная система последней в совокупности с π -электронами кольца А слабее сопряжена с π -электронной системой кольца В из-за стерических

препятствий, создаваемых заместителями в положении 3, интенсивность флуоресценции значительно ниже.

2.2. Оптимальные условия сорбции комплексов иттрия (III) и скандия (III) с флавоноидами

Как было показано в табл. 2.2, $I_{\text{люм}}$ комплексов Y(III) и Sc(III) с флавоноидами значительно ($\sim 20 \div 100$ раз) возрастает на сорбентах. В связи с этим была изучена $I_{\text{люм}}$ комплексов на сорбентах различной природы: фосфате алюминия, силикагелях, цеолитах, пенополиуретане и сорбентах декстранового типа – сефадексах. Полученные результаты представлены в таблице 2.3.

Как видно из таблицы, наибольшая $I_{\text{люм}}$ комплекса Y(III) с кверцетином обнаруживается на фосфате алюминия и силикагеле 100/160, для комплексов Y(III) с рутином - на сефадексах G-75 и G-150, аналогичные результаты получены и для комплекса Sc(III) с морином. Люминесценция не обнаруживается на пенополиуретане и едва заметное излучение наблюдается на цеолитах.

Следует отметить, что для сорбатов комплексов по сравнению с растворами характерно значительное уширение полос люминесценции, увеличение их по интенсивности, а также гипсохромный сдвиг максимумов люминесценции на 8-24 нм (рис. 2.4). Для комплекса кверцетина $\lambda_{\text{изл.}} = 515$ нм (на фосфате алюминия) и 522 нм (на силикагеле), для сорбата комплекса рутина $\lambda_{\text{изл.}} = 530$ нм и для комплекса морина $\lambda_{\text{изл.}} = 513$ нм. Спектр люминесценции комплекса рутина с Y (III) (1) на Sephadex G-75 сдвинут по сравнению со спектром поглощения на 115 нм в сторону длинных волн, и имеет максимум при $\lambda_{\text{изл.}} = 530$ нм. Спектр люминесценции комплекса морина

со Sc (III) на Sephadex G-75 имеет максимум при $\lambda_{изл.} = 522$ нм (рис. 2.4.в).

Таблица 2.3.

Интенсивность люминесценции сорбатов комплексов флавоноидов на различных сорбентах

Комплекс	Интенсивность люминесценции комплекса, отн.ед.					
	Фосфат алюминия	Силика гель 100/160	Силика гель 100/400	Sephadex G-50	Sephadex G-75	Sephadex G-150
Кверцетин-У(III)	100	90	45	40	30	0
Рутин-У(III)	75	55	20	50	100	95
Морин-Sc(III)	7	4	4	68	100	88

Для сорбатов комплексов У(III) и Sc(III) с флавоноидами максимумы возбуждения (рис. 2.5) сдвинуты в видимую область по сравнению со спектрами возбуждения комплексов в растворах и характеризуются одной интенсивной полосой с максимумами при 460-477 нм. Спектр возбуждения комплекса кверцетина с У(III) на фосфате алюминия характеризуется максимумом с $\lambda_{возб} = 460$ нм (рис. 2.5. а), рутин с У (III) на Sephadex G-75 - $\lambda_{возб} = 462$ нм (рис. 2.5. б), и морина со Sc (III) на Sephadex G-75 с максимумом $\lambda_{возб} = 477$ нм (рис. 2.5. в.)

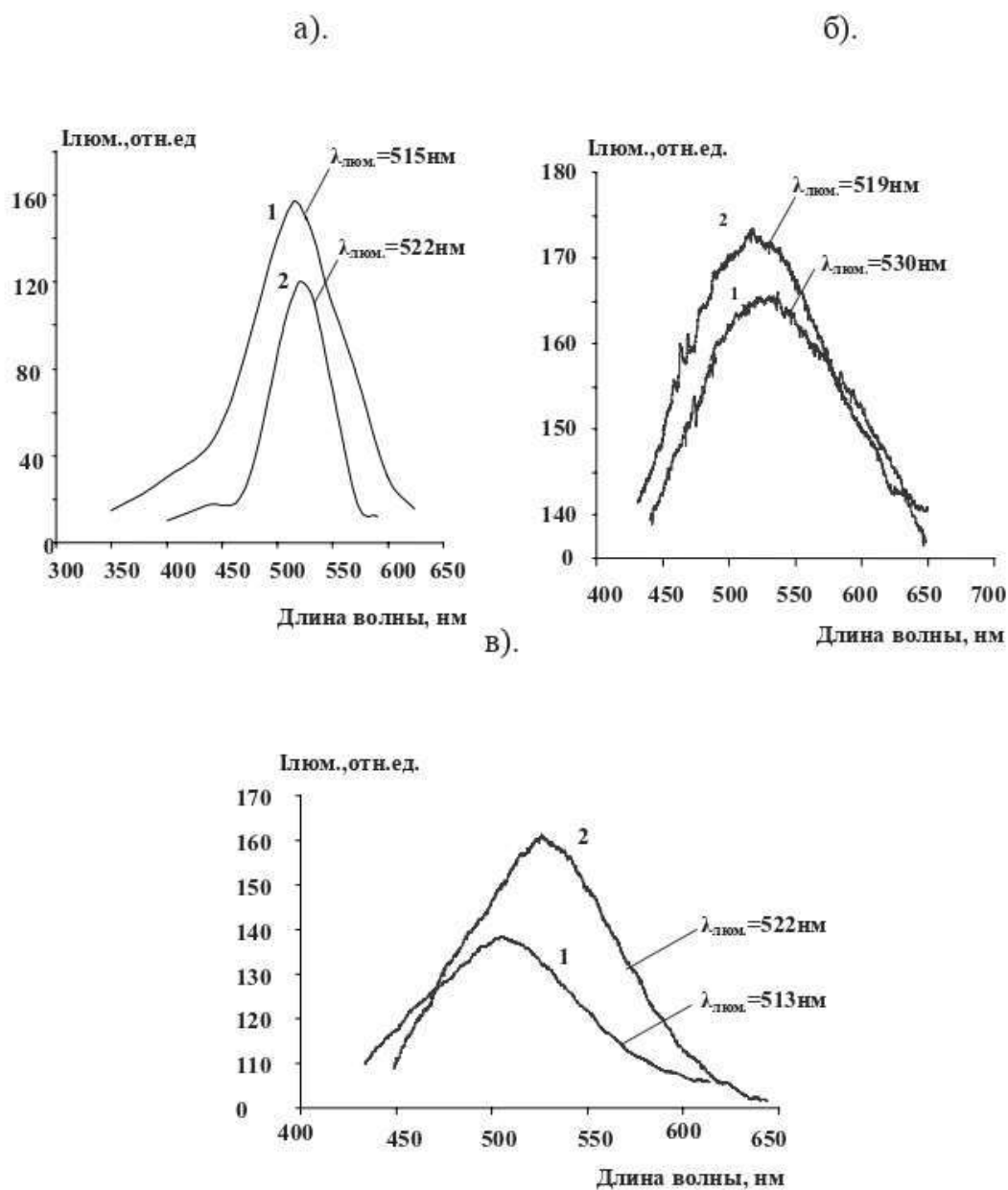


Рис. 2.4. Спектры люминесценции комплексов Y(III) и Sc(III) с флавоноидами на сорбентах: а). кверцетина на фосфате алюминия (1), на силикагеле (2); б). рутина на Sephadex G-75 (1), рутин в присутствии альбумина (2) в). морина на Sephadex G-75(1), морин в присутствии альбумина (2); $C_{\text{фл.}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Y(III)}} = C_{\text{Sc(III)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

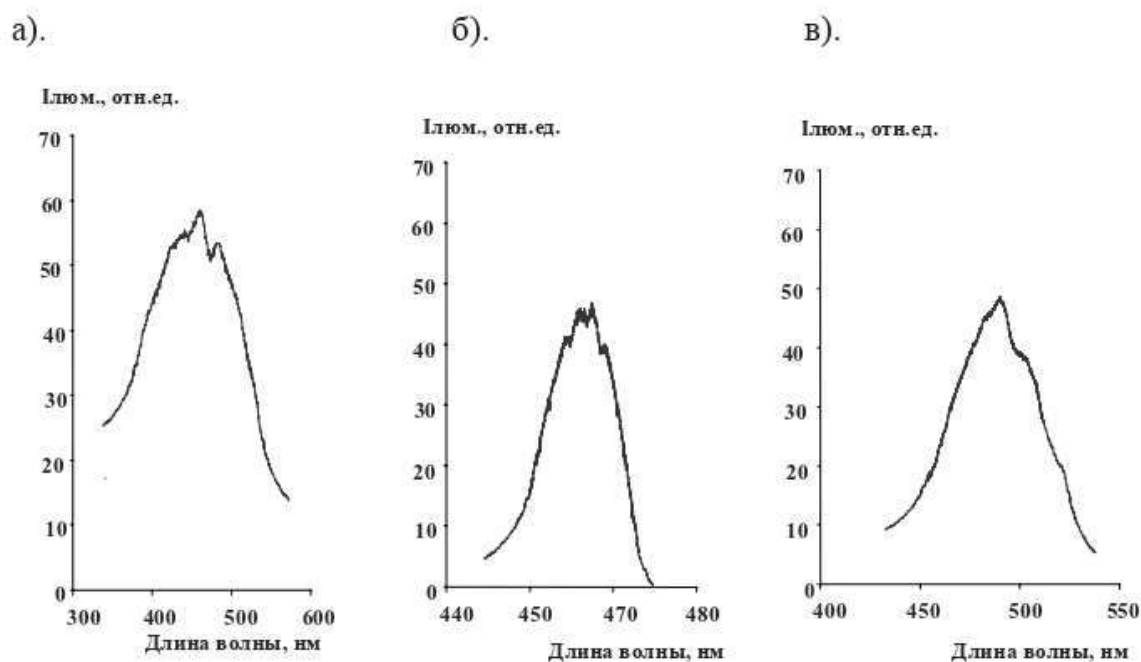


Рис. 2.5. Спектры возбуждения комплексов Y(III) и Sc(III) с флавоноидами на сорбентах: а). кверцетина на фосфате алюминия ($\lambda_{\text{люм.}}=522$ нм); б). рутина на Sephadex G-75 ($\lambda_{\text{люм.}}=530$ нм); в). морина на Sephadex G-75 ($\lambda_{\text{люм.}}=513$ нм);

$C_{\text{фл.}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Y(III)}=C_{Sc(III)}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Сорбция комплексов с выбранными сорбентами проходит в широком интервале рН 3,5-7,5. Максимальная $I_{\text{люм.}}$ сорбатов кверцетина наблюдается при сорбции из растворов с рН 4,5 как на фосфате алюминия, так и на силикагеле. Оптимальными для рутина и морина являются рН 6,4 и 4,1 соответственно (рис. 2.6).

В качестве буфера в дальнейшем использовали 4%-ный раствор уротропина, подкисленный соляной кислотой до нужного значения рН.

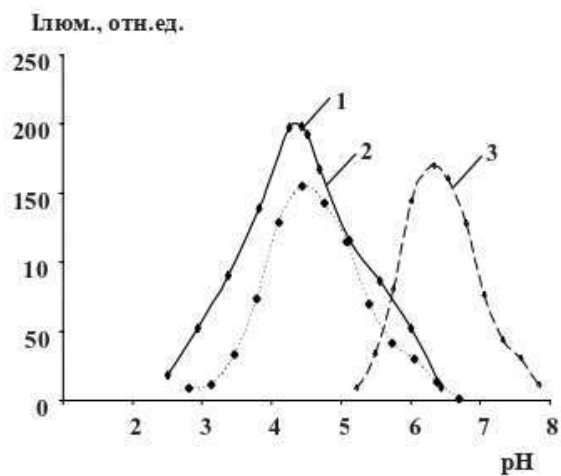


Рис. 2.6. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Y(III) с кверцетином (1), рутином (3) и Sc(III) с морином (2) от рН раствора, из которого ведется сорбция; $C_{\text{фл.}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Y(III)}=C_{Sc(III)}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

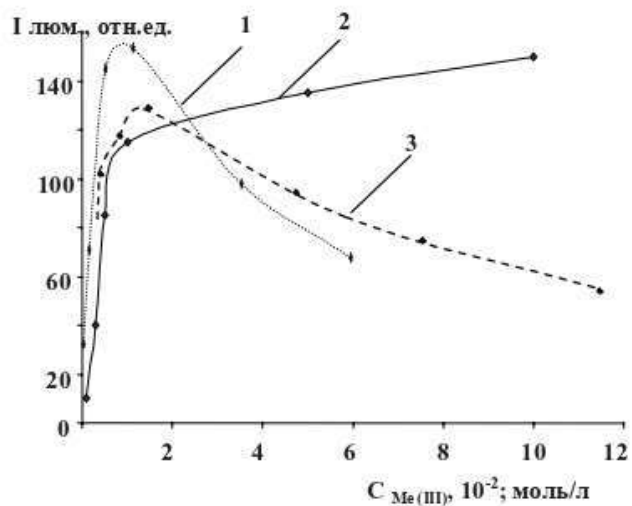


Рис. 2.7. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Y(III) с кверцетином (1), рутином (2) и Sc(III) с морином (3) от количества Me(III); $C_{\text{фл.}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Me(III)}=(0,1 - 12) \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интенсивность люминесценции сорбатов зависит от количества $Y(III)$ и $Sc(III)$ в растворе, из которого ведется сорбция. Максимальная $I_{\text{люм.}}$ сорбата кверцетина наблюдается в интервале концентраций $(0,5 \div 1,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л $Y(III)$, рутина – $(1,0 \div 3,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л $Y(III)$, морина – $(1,0 \div 2,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л $Sc(III)$.

Для комплексов кверцетина и морина следует отметить уменьшение $I_{\text{люм.}}$ сорбата при больших избытках ионов Me в растворе ($> 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л), что может быть связано с процессами безызлучательной дезактивации излучения, которая имеет место при больших избытках ионов металла.

При разработке аналитического метода важен учет кинетических особенностей процесса. Исследование кинетики сорбции флавоноидов из растворов показало, что максимальная $I_{\text{люм.}}$ сорбатов достигается за 5-10 минут (рис. 2.8) встряхивания. При более длительном встряхивании $I_{\text{люм.}}$ комплексов на сорбентах остается практически неизменной.

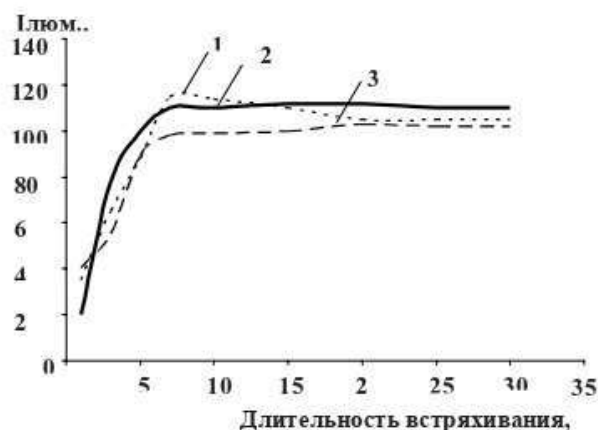


Рис. 2.8. Зависимость интенсивности люминесценции комплексов $Y(III)$ с кверцетином (1), рутином (2) и $Sc(III)$ с морином (3) от длительности встряхивания; $C_{\text{фл.}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Y(III)} = C_{Sc(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

При выборе оптимальных условий сорбции флавоноидов установлено, что значительно влияют на интенсивность люминесценции сорбатов количество сорбента, температура и время высушивания сорбента. Экспериментально найдено, что оптимальное количество сорбента, необходимое для достижения максимальной $I_{\text{люм.}}$ сорбата, составляет 100 мг (рис. 2.9). Дальнейшее увеличение массы сорбента вызывает уменьшение $I_{\text{люм.}}$ сорбатов. Для сорбатов комплексов рутина с $Y(III)$ и морина с ионами $Sc(III)$ на Sephadex G-75 наблюдается аналогичная зависимость $I_{\text{люм.}}$ от количества сорбента, на котором проводится сорбция.

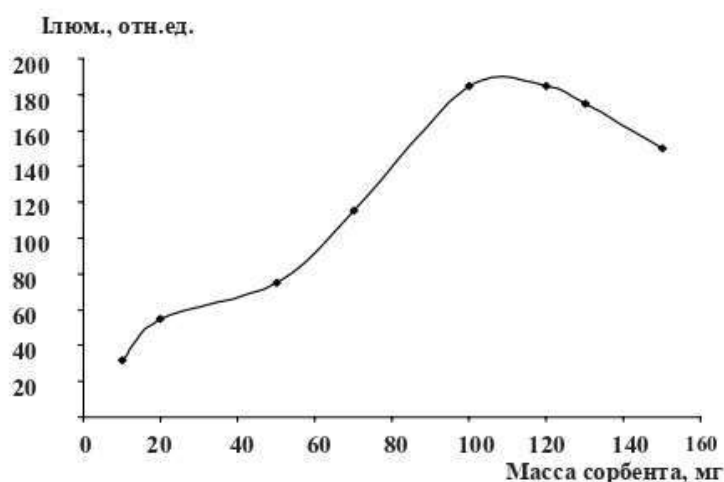


Рис. 2.9. Влияние количества сорбента на $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса $Y(III)$ с кверцетином на фосфате алюминия; $C_{\text{кв.}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Y(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Интенсивность люминесценции сорбатов зависит от температуры и времени высушивания сорбентов (рис. 2.10).

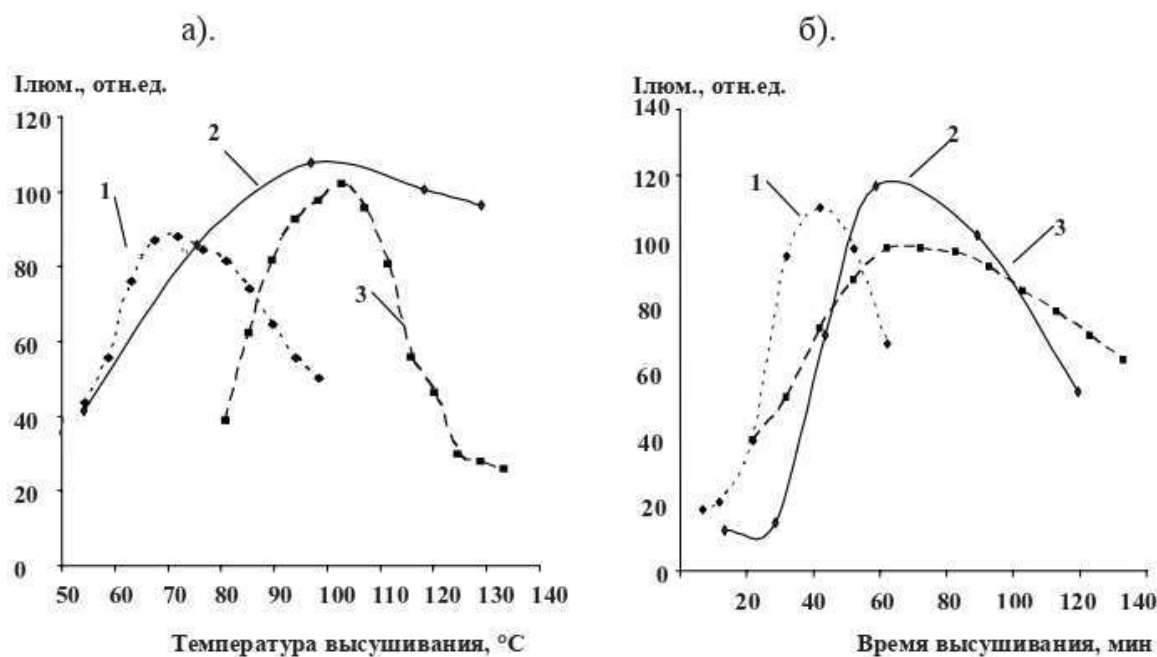


Рис. 2.10. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов 1 – кверцетина, 2 – морина, 3 – рутина от температуры (а) и времени высушивания (б); $C_{\text{фл.}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Y(III)} = C_{Sc(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Для сорбатов комплекса $Y(III)$ с кверцетином на фосфате алюминия время высушивания составляет 30 мин при температуре 60-65°C. Для комплексов рутина с $Y(III)$ и морина со $Sc(III)$ на Sephadex G-75 или Sephadex G-150 время высушивания возрастает до 60 мин. при температуре 100°C.

Наибольшей $I_{\text{люм.}}$ обладают сорбаты комплекса кверцетина с ионами $Y(III)$ на силикагеле 100/160 и фосфате алюминия во влажном состоянии. При высушивании сорбента $I_{\text{люм.}}$ уменьшается. В литературе имеются противоречивые данные по влиянию влаги на люминесценцию соединений на твердых носителях. Так, например, отмечалось, что интенсивность люминесценции поверхностных комплексов рутения (II) или осмия (II) с 1,10-фенантролином значительно увеличивается при переходе от сухих к влажным

сорбентам [230]. Сорбаты комплексов рутина и мори́на на Sephadex не изменяют $I_{\text{люм}}$ в течение нескольких месяцев. Интенсивность люминесценции исследуемых сорбатов остается постоянной в течение 20 минут облучения УФ-светом, что свидетельствует об их фотостабильности.

2.3. Влияние растворителей, поверхностно-активных веществ и донорно-активных добавок на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов

Найдено, что интенсивность люминесценции сорбатов комплексов Y (III) и Sc (III) с флавоноидами зависит от рода растворителя, из которого проводится сорбция (таблица 2.3). Сорбция проводилась из растворов, содержащих растворители (80 % об.) с различными донорно-акцепторными свойствами. Как видно из таблицы, интенсивность люминесценции сорбатов комплексов кверцетина максимальна при сорбции из этанольных растворов на фосфате алюминия, а также из пропанольных растворов, и содержащих ацетонитрил. В этом случае, очевидно, происходит дегидратация комплекса и его сольватация органическими растворителями. $I_{\text{люм}}$ комплекса Y(III) с кверцетином при сорбции из водных растворов значительно снижается (рис. 2.11.). Так при введении 20% воды от общего объема растворителя $I_{\text{люм}}$ сорбата комплекса кверцетина снижается в 3,3 раза. Высушивание сорбента в этом случае проводится при 60°C и комплекс, очевидно, остается гидратированным. Для сорбатов комплексов мори́на и рутина на Sephadex G-75 $I_{\text{люм}}$ максимальна при сорбции из водных растворов,

что может быть объяснено механизмом сорбции на этом типе сорбентов.

Таблица 2.3

Влияние растворителей на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов флавоноидов

Растворитель	$\epsilon_{дп}$	$I_{люм. сорбата комплекса, \%}$		
		Кверцетин- Y(III) на фосфате алюминия	Морин-Sc(III) на Sephadex G-75	Рутин-Y(III) на Sephadex G-75
Вода	80	18	100	100
Диметил- сульфоксид	48,9	42	18	55
Ацето- нитрил	37,5	97	27	26
Диметил- формаид	36,7	29	80	32
Метанол	32,6	74	53	45
Этанол	24,3	100	58	60
Ацетон	20,7	70	23	33
Пропанол	18	92	40	40
Этилацетат	6,0	22	15	17
Диоксан	2,2	40	56	64

Сефадексы образуют в водной среде гели с различной степенью набухаемости. Декстраны широко используются в гель-проникающей аффинной хроматографии, которая основана на различной способности молекул разного размера проникать в поры неионогенного геля, который служит неподвижной фазой. Очевидно, введение в раствор растворителей различной природы уменьшает набухаемость сефадекса, что влияет на степень сорбции комплексов, уменьшая $I_{\text{люм}}$ сорбатов.

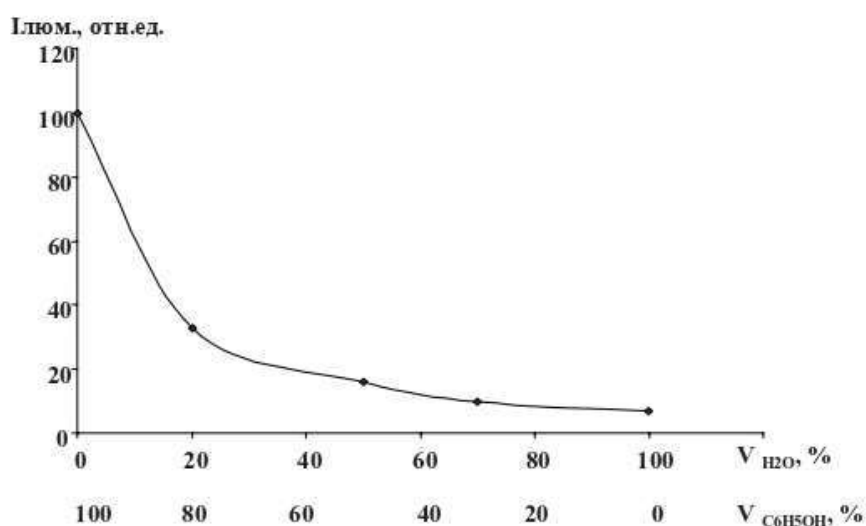


Рис. 2.11. Зависимость $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплекса Y(III) с кверцетином на фосфате алюминия от количества воды в растворе; $C_{\text{кверцетина}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Y(III)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH=4,5.

Изучено влияние на люминесценцию сорбатов комплексов поверхностно-активных веществ различной природы (ПАВ) и донорно-активных веществ (ДАВ). Как видно из рис. 2.12, поверхностно-активные вещества практически во всех случаях

уменьшают интенсивность люминесценции сорбатов, лишь в случае комплексов с рутином $I_{\text{люм}}$ сорбата максимальна при сорбции в присутствии лаурилсульфата натрия.

Уменьшение $I_{\text{люм}}$ сорбатов комплексов, полученных из растворов в присутствии ПАВ, может быть связано с солубилизацией комплексов в растворе и уменьшением за счет этого степени их сорбции. С другой стороны, использование водно-этанольной среды, из которой проводится сорбция комплексов кверцетина в присутствии ПАВ, очевидно, сказывается на величинах критических концентраций мицеллообразования применяемых поверхностно-активных веществ, что ведет к уменьшению интенсивности люминесценции сорбатов. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что применение поверхностно-активных веществ при проведении сорбции комплексов кверцетина и морины нецелесообразно.

Интенсивность люминесценции сорбатов комплекса рутина возрастает в 2 раза при сорбции из растворов, содержащих лаурилсульфат натрия. Значительное возрастание $I_{\text{люм}}$ комплекса в присутствии анионного ПАВ – лаурилсульфата натрия (рис. 2.2) обусловлено, очевидно, его гидрофобным действием. В присутствии лаурилсульфата натрия и коротковолновая и длинноволновая полосы возбуждения комплекса $Y(III)$ – рутин только увеличиваются по интенсивности и их максимумы не претерпевают сдвигов. Гидрофобное окружение комплекса защищает его от действия тушащих эмиссию молекул воды и уменьшает тем самым безызлучательные потери энергии возбуждения.

Наблюдаемое явление можно объяснить, очевидно, гидрофобным действием ПАВ, что проявляется в изменении структуры гидратной оболочки комплекса. Гидрофобные взаимодействия приводят к

вытеснению молекул воды из гидратных оболочек функциональных групп органических реагентов, изменяя их реакционную способность. С другой стороны, снижается и степень гидратации металла, что повышает "жесткость" всей системы. Описанные процессы способствуют уменьшению безызлучательных потерь энергии электронного возбуждения, связанных с высокочастотными колебаниями ОН-групп, и тем самым повышению интенсивности люминесценции

Из донорно-активных веществ изучено влияние на $I_{\text{люм.}}$ сорбатов триоктилфосфиноксида (ТОФО), 1,10-фенантролина (Фен), антипирина, диантипирилметана (ДАПМ), а также бычьего сывороточного альбумина (БСА) и β -циклодекстрина. Как следует из рис. 2.13, антипирин и диантипирилметан увеличивают $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса Y(III) с кверцетином в этанольной среде. В этом случае в сорбатах образуются, очевидно, разнолигандные комплексы, так же, как это имеет место в растворах ионов лантанидов в присутствии полифенольных соединений и диантипирилметана [231].

Интенсивность люминесценции сорбатов комплексов морина и рутина увеличивается в 2-3 раза в присутствии бычьего сывороточного альбумина. Влияние сывороточного альбумина на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов исследовали в условиях получения оптимального аналитического сигнала. Сывороточный альбумин относится к глобулярным белкам, представляет собой сополимер, построенный из 585 аминокислот, содержащих неполярные и полярные группы, заряд которых зависит от кислотности среды. Можно предположить, что так же, как и в случае варфарина [220] солюбилизация морина и рутина в микрофазу глобулярного белка, обусловленная электростатическими и

гидрофобными взаимодействиями, экранирует флуорофор от тушения молекулами воды и снижает безызлучательные потери энергии.

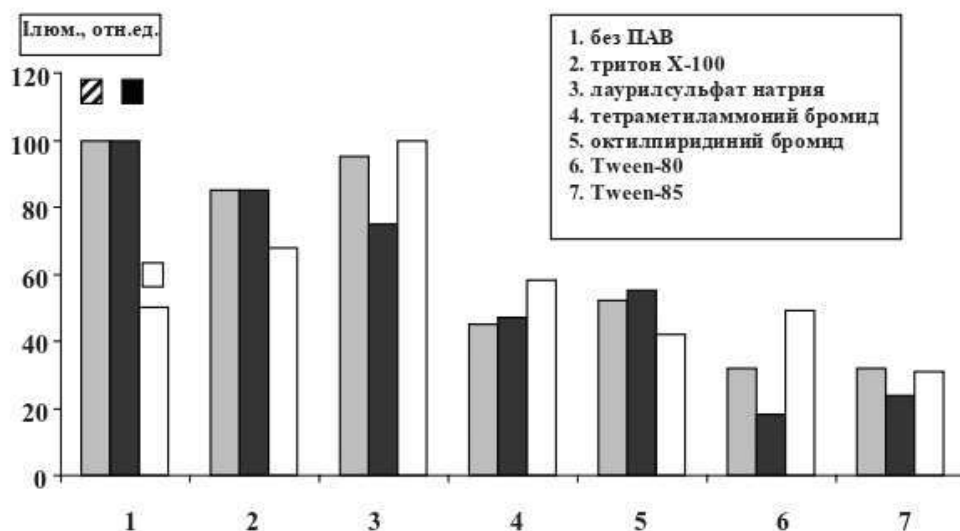


Рис. 2.12. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Y (III) с кверцетином ▨ на фосфате алюминия, Sc (III) с морином ■ и Y (III) с рутином □ на Sephadex G-75 от ПАВ: $C_{\text{ПАВ}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{тритон X-100}}=0,05\%$, $C_{\text{Tween-80, Tween-85}}=0,05\%$; $C_{\text{фл.}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Y(III)}}=C_{\text{Sc(III)}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Известно [220], что БСА обладает незначительной собственной люминесценцией (рис. 2.14) ($\lambda_{\text{возб.}}=298$ нм, $\lambda_{\text{люм.}}=340$ нм), обусловленной присутствием в его молекуле аминокислоты триптофана. Перекрывание спектра люминесценции БСА со спектрами поглощения рутина и морины (рис. 2.14) позволяет предположить, что в системе БСА – рутин (морин) происходит межмолекулярный перенос энергии.

Для подтверждения этого нами записаны спектры люминесценции БСА в присутствии различных количеств рутина

(морина) при возбуждении только одного компонента – сывороточного альбумина.

Как видно из рис. 2.15. в условиях возбуждения БСА в спектре его флуоресценции при добавлении рутина (рис.2.15, а) или морина (рис. 2.15, б) появляются новые, характерные для флавоноидов полосы сенсibilизированной люминесценции с $\lambda_{\text{люм.}}=453$ нм (рутин) и $\lambda_{\text{люм.}}=462$ нм (морин).

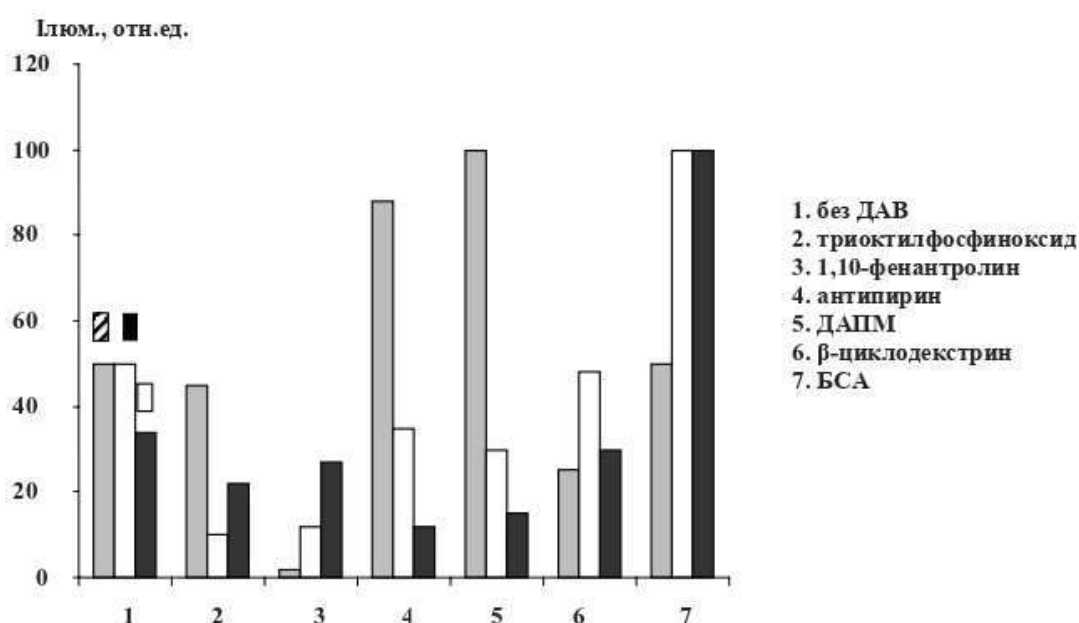


Рис. 2.13. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Y (III) с кверцетином \square на фосфате алюминия, Sc (III) с морином \blacksquare и Y (III) с рутином \square на Sephadex G-75 от ДАВ: $C_{\text{ДАВ}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{1,10\text{-фен.}}=1$ мг/мл, $C_{\text{антипирин}}=C_{\text{ДАПМ}}=1\%$, $C_{\text{BSA}}=1$ мг/мл, $C_{\text{флавоноида}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Y(III)}}=C_{\text{Sc(III)}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Необходимо отметить рост интенсивности люминесценции акцептора рутина (морина) при увеличении его концентрации и

одновременно уменьшение флуоресценции донора – БСА, что свидетельствует о переносе энергии возбуждения от донора БСА к акцептору – рутину (морину). На основании этих результатов можно предположить, что увеличение интенсивности люминесценции рутин (морина) в присутствии БСА обусловлено межмолекулярным переносом энергии в системе БСА – рутин (морин).

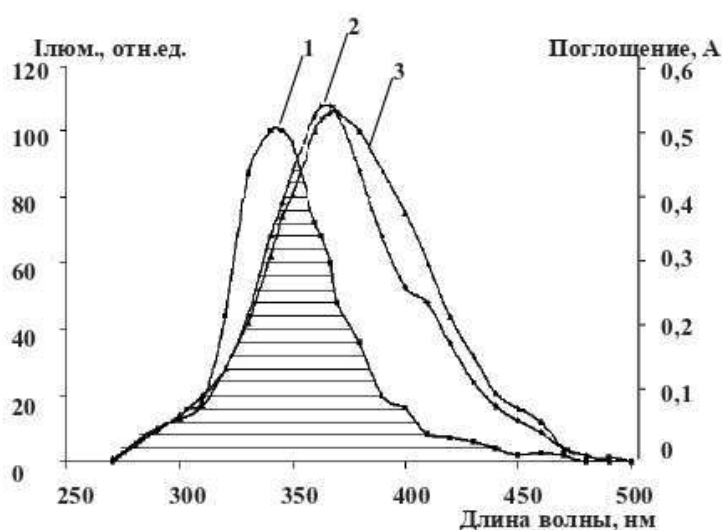


Рис.2.14.Спектры люминесценции (БСА) ($\lambda_{\text{возб.}}=298$ нм) (1), поглощения рутин (2) ($\lambda_{\text{макс.}}=363$ нм), и морина (3) ($\lambda_{\text{макс.}}=367$ нм); $C_{\text{рутин}}=C_{\text{морина}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Анализ спектров возбуждения рутин (рис. 2.3.) показывает, что в присутствии альбумина спектр возбуждения возрастает по интенсивности и коротковолновая полоса смещается bathochromно на 20 нм и имеет максимум при 265 нм. Значительно возрастает при этом и $I_{\text{люм}}$ комплекса Y(III) - рутин (рис. 2.2). Сдвиг полосы возбуждения в присутствии БСА и значительное ее увеличение по интенсивности

может свидетельствовать о взаимодействии с БСА с образованием комплекса Y(III) – рутин – БСА. Подтверждением этому является и тот факт, что в растворе при pH 6,4 (при котором проходит сорбция) БСА отрицательно заряжен [229] (его изоэлектрическая точка находится при pH=4,7) и может взаимодействовать с ионом Y(III) с образованием разнолигандного комплекса.

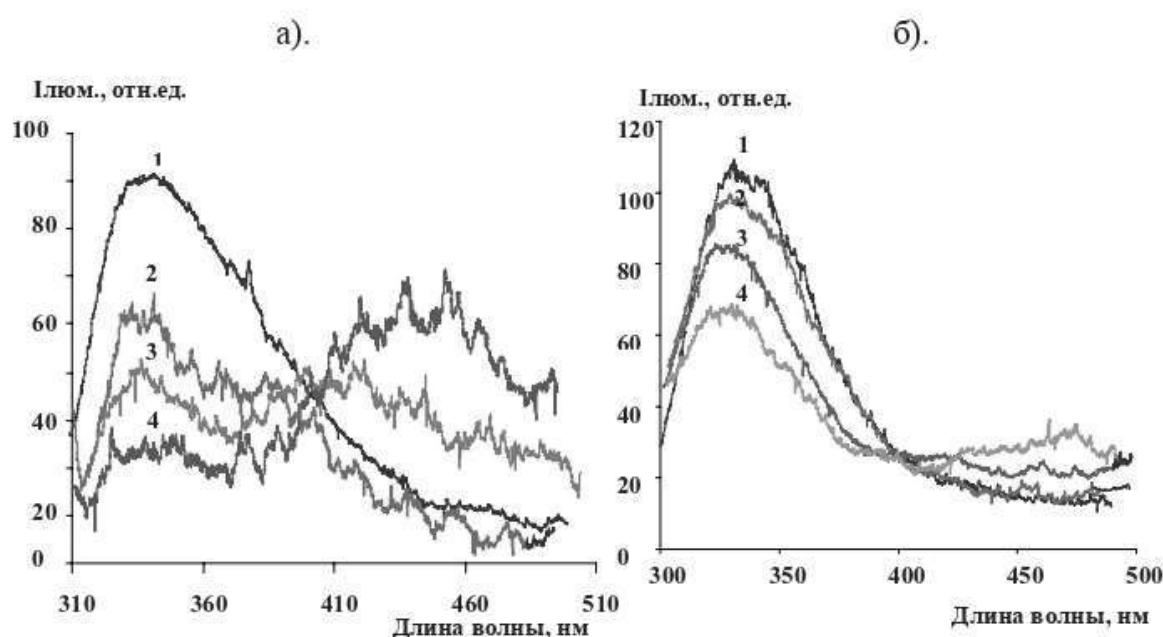


Рис. 2.15. Спектры люминесценции системы БСА-рутин (а) и БСА-морин (б) в условиях возбуждения БСА ($\lambda_{\text{возб.}}=298$ нм), $C_{\text{БСА}}=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH 6,4: 1. $C_{\text{рутина}} = C_{\text{морина}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 2. $C_{\text{рутина}} = C_{\text{морина}} = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, 3. $C_{\text{рутина}} = C_{\text{морина}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 4. $C_{\text{рутина}} = C_{\text{морина}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Действие БСА на $I_{\text{люм.}}$ комплекса Sc (III) с морином, очевидно, иное. Взаимодействие в этом случае проходит при более низком значении pH - 4,1, при котором БСА не будет отрицательно заряжен и комплексное соединение со Sc (III) не образуется. Подтверждением

этому являются спектры возбуждения комплекса Sc (III) – морин (рис.3.3). В присутствии БСА полосы возбуждения увеличиваются по интенсивности, но максимумы полос не сдвигаются, что свидетельствует о гидрофобном взаимодействии с БСА, в результате чего комплекс экранируется от молекул воды и $I_{\text{люм.}}$ возрастает.

Максимальная интенсивность люминесценции сорбата комплекса рутин – Y(III) в присутствии БСА наблюдается в диапазоне концентраций БСА 1-5 мг/мл (рис. 2.16). Аналогичная зависимость характерна и для сорбата комплекса морин – Sc – БСА.

Изучение влияния количества флавоноидов на интенсивность люминесценции сорбатов комплексов показало, что максимальная интенсивность люминесценции для комплексов кверцетина и рутина в фазе сорбента наблюдается в области $(1-1,5) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для морина, как структурного изомера кверцетина, максимальная $I_{\text{люм.}}$ составляет $(0,5-1) \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 2.17.). При дальнейшем увеличении концентрации флавоноидов происходит концентрационное тушение люминесценции сорбатов комплексов.

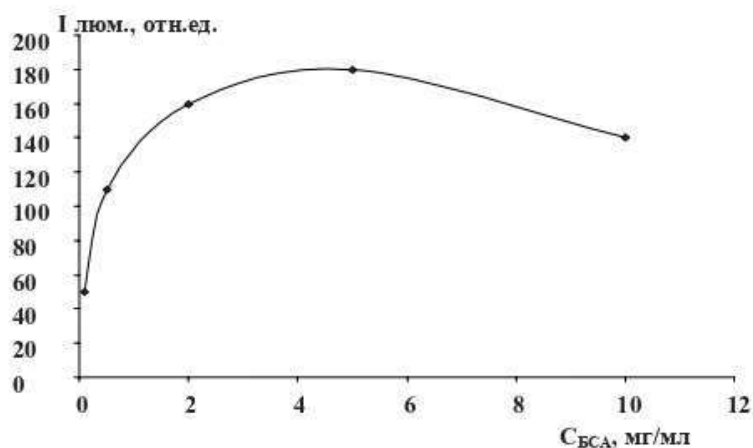


Рис. 2.16. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ сорбата комплекса рутин-Y-БСА от количества БСА; $C_{\text{рутина}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Y(III)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

С целью выяснения интервала концентраций флавоноидов, в котором выполняется прямолинейная зависимость между их содержанием и $I_{\text{люм.}}$ сорбатов комплексов были построены градуировочные графики в оптимальных условиях комплексообразования и сорбции.

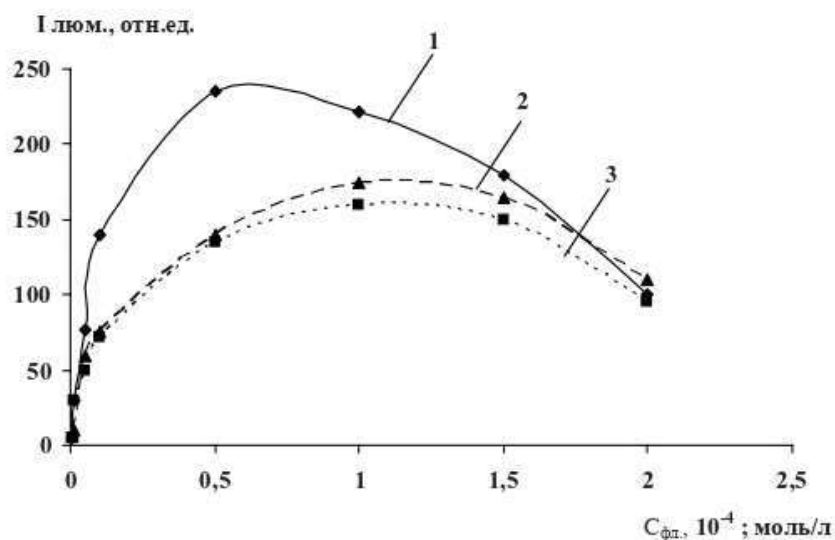


Рис. 2.17. Зависимость интенсивности люминесценции сорбатов комплексов Sc(III) с морином (1) при pH 4,1, Y (III) с рутином (2) при pH 6,4 и с кверцетином (3) при pH 4,5 от количества флавоноидов; $C_{\text{Me(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Установлено, что линейная область зависимости интенсивности люминесценции сорбатов комплексов от концентрации морина наблюдается в диапазоне концентраций $(0,005-0,02) \cdot 10^{-3}$ моль/л, рутина – $(0,005-0,01) \cdot 10^{-3}$ моль/л, кверцетина – $(0,005-0,015) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Интервал определяемых концентраций является достаточным для определения содержания флавоноидов в растительном сырье.

С использованием метода ограниченного логарифмирования в оптимальных условиях сорбции установлено, что соотношение

компонентов Y : кверцетин (фосфат алюминия), Y : рутин (Sephadex G-150) и Sc : морин (Sephadex G-75) составляет 1:1 (рис. 2.18, а). В присутствии бычьего сывороточного альбумина соотношение компонентов в комплексах Y : рутин : БСА составляет 1:1:2.

а).

б).

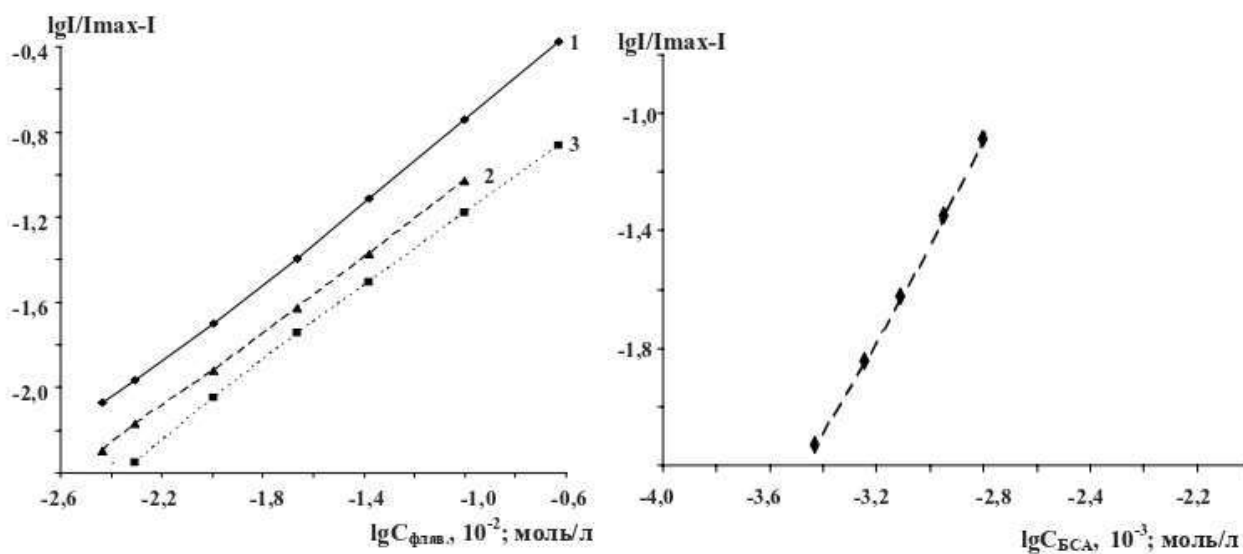


Рис. 2.18 Определение соотношения компонентов в сорбатах комплексов а). Sc : морин на Sephadex G-75 (1), Y : рутин на Sephadex G-75 (2), Y : кверцетин на фосфате алюминия (3); б). Y : рутин : БСА на Sephadex G-75 методом ограниченного логарифмирования.

2.4. Определение статической обменной емкости, степени сорбции кверцетина и морины, изотермы сорбции

Как было показано в разделе 2.2 наибольшая $I_{\text{ном.}}$ комплексов кверцетина наблюдается на фосфате алюминия и силикагеле L100/160 и морины - на Sephadex G-75. Для этих сорбентов были рассчитаны

обменная емкость и степень сорбции флавоноидов в оптимальных условиях сорбции (навеска сорбента 100 мг, $C_Y = C_{Sc} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, С (кверцетина) = $(1-5) \cdot 10^{-5}$ моль/л, С (морина) = $(1-9) \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Для определения сорбционной емкости сорбентов готовили серию растворов объемом 10 мл с рН=4,5 (кверцетин) и рН=4,1 (морин) и переменной концентрацией флавоноида. В растворы вносили по 0,1 г сорбента, модифицированного ионами Y(III) или Sc(III). Растворы перемешивали магнитной мешалкой до установления равновесия.

После проведения сорбции сорбент отфильтровывали и определяли равновесную концентрацию кверцетина (морина) в фильтрате спектрофотометрическим методом. Для этого измеряли собственное поглощение кверцетина в фильтрате при $\lambda_{max}=375$ нм и морина - при $\lambda_{max}=367$ нм. Содержание флавоноидов определяли по градуировочному графику.

Степень сорбции (в %) рассчитывали по формуле:

$$R = C_x / C_0 \cdot 100$$

где C_0 - исходная концентрация флавоноида; C_x - концентрация сорбированного флавоноида.

Статическую обменную емкость (СОЕ) сорбентов рассчитывали по формуле:

$$COE = C_{фл} / m \text{ (ммоль/1г сорб.)},$$

где $C_{фл}$ - концентрация сорбированного флавоноида; m - масса сорбента, взятого для анализа.

Как видно из табл. 2.4. степень сорбции кверцетина на фосфате алюминия выше, чем на силикагеле, поэтому для аналитических целей в дальнейшем был использован фосфат алюминия. Для морина степень сорбции составляет 97%.

Исследование механизма сорбции может быть проведено путем изучения изотерм сорбции.

Для построения изотермы сорбции необходимо знать концентрацию флавоноида на сорбенте и соответственно равновесную концентрацию флавоноида в растворе. Для этого готовили серию растворов с определенным значением рН и переменной концентрацией флавоноида. В растворы вносили по 0,1 г сорбента, проводили сорбцию в оптимальных условиях, определяли равновесную концентрацию флавоноида в фильтрате спектрофотометрически.

Таблица 2.4.

Степень сорбции и статическая обменная емкость для исследованных систем

Система	Сорбент	Степень сорбции, %	Статическая обменная емкость сорбента, ммоль/г
Кверцетин - Y(III)	Фосфат алюминия	80	8,1
Кверцетин - Y(III)	Силикагель L 100/160	60	6
Морин - Sc(III)	Sephadex G-75	97	9,7

Содержание комплекса (a_k) на поверхности сорбента рассчитывали по уравнению:

$$a_k = \frac{(C_{исх.} - C_{равн.}) \cdot V}{m},$$

где V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г; $C_{исх.}$ и $C_{равн.}$ – исходная и равновесная концентрация флавоноида соответственно, моль/л.

Как видно из рис. 2.19, изотермы сорбции комплексов Y(III) с кверцетином и Sc(III) с морином относятся к классу С.

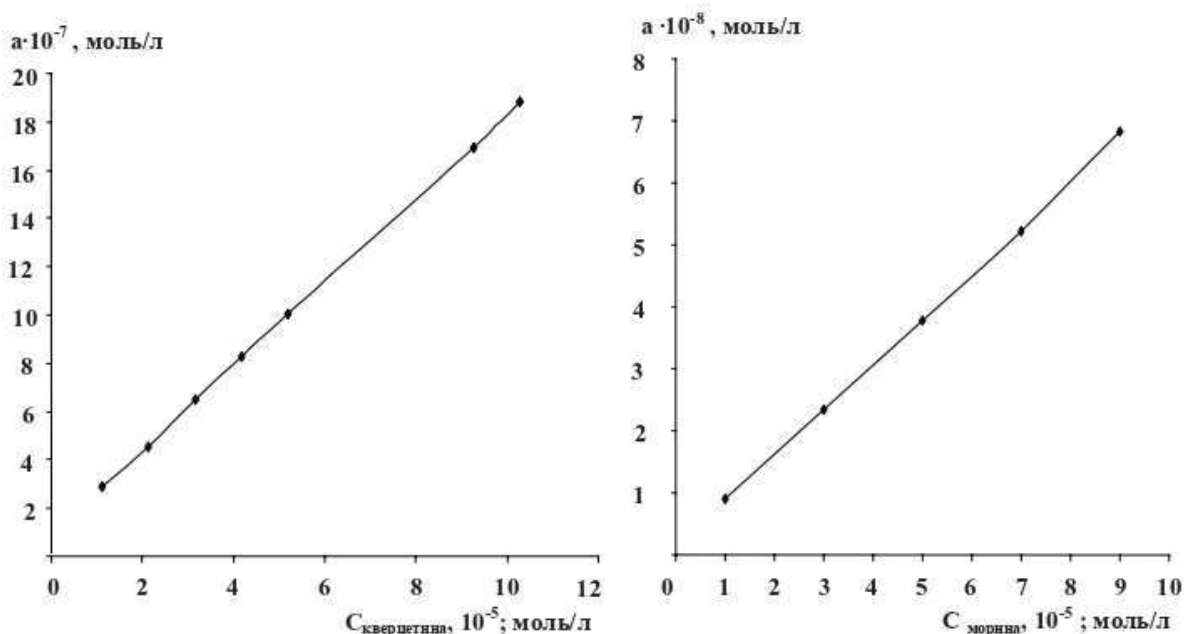


Рис. 2.19 Изотермы сорбции кверцетина (1) на силикагеле L100/160, модифицированном ионами иттрия (III) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и морины (2) на Sephadex G-75, модифицированном ионами Sc (III) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

При линейной изотерме сорбции (изотерма Генри) отношение a/c постоянно во всем диапазоне концентраций, поэтому искажение формы зон не происходит. Класс С отличается линейным начальным участком изотерм – изотерма Генри, что указывает на постоянство распределения растворенного вещества между адсорбционным слоем и раствором. Такие изотермы достаточно часто наблюдаются для

микропористых адсорбентов при сорбции красителей, в этом случае происходит увеличение поверхности адсорбента пропорционально количеству сорбированного вещества. Разброс точек на изотерме сорбции комплекса кверцетина может быть объяснен отличием в строении и механизме адсорбции на поверхности силикагеля.

Глава III

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ Y(III) С ХЛОРОГЕНОВОЙ КИСЛОТОЙ И Tb(III) С ПРОПИЛГАЛЛАТОМ

Как отмечалось в обзоре литературы, полифенольные кислоты и их производные являются эффективными антиоксидантами, благодаря чему определяют лечебные свойства растительного сырья или применяются в качестве консервантов в различных пищевых продуктах. К соединениям этого ряда относятся хлорогеновая кислота, в больших количествах содержащаяся в зернах кофе и определяющая его качество, а также пропиловый эфир галловой кислоты (пропилгаллат), применяющийся в качестве консерванта в пищевой промышленности.

Ввиду большого интереса к природным и синтетическим антиоксидантам, разработка простых и экспрессных методик их определения является весьма актуальной.

3.1. Спектральные характеристики реагентов

Спектр поглощения этанольного раствора хлорогеновой кислоты (ХК) характеризуется наличием нескольких характерных полос в УФ-