

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Дамзина Анна Андреевна

**ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНОЙ СИСТЕМЫ Cu (II) /
 Cu (I) – НЕОКУПРОИН (Nc), ИММОБИЛИЗОВАННОЙ В
ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.2 – Аналитическая химия

Томск – 2024

Работа выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Научный руководитель:

Гавриленко Наталия Айратовна

доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», профессор кафедры аналитической химии

Официальные оппоненты:

Дидух-Шадрина Светлана Леонидовна

доктор химических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», профессор кафедры физической и неорганической химии Института цветных металлов

Шилова Инесса Владимировна

доктор фармацевтических наук, Томский НИМЦ, НИИ фармакологии и регенеративной медицины имени Е.Д. Гольдберга, старший научный сотрудник фармацевтической группы лаборатории фитофармакологии и специального питания

Защита состоится «23» декабря 2024 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.08 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, проспект Ленина 43а.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.08

Е.Дорожко

Дорожко Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки новых и корректировке существующих способов определения суммарного содержания антиоксидантов, препятствующих окислительному стрессу в организме человека. К антиоксидантам (АО) относят витамины, ферменты, фенольные соединения и подобные вещества, которые поступают вместе с продуктами питания и напитками в организм человека и ингибируют цепные реакции образования свободных радикалов, которые приводят к окислительному стрессу. Классическим подходом для оценивания суммарного содержания АО (Σ АО) является использование окислительно-восстановительных систем, т.к. большинство АО характеризуются высокой восстановительной активностью, в частности, к катионам металлов переменной валентности (Fe(III), Cu(II), Ce(IV), Cr(VI), Au(III) и Ag(I)). При этом возрос интерес к портативным сенсорным платформам на основе использования аналитических систем, иммобилизованных на твердых носителях, которые позволяют повысить чувствительность методики, а также сделать ее более удобной и недорогой для массового применения за счет миниатюризации и экономии аналитических реагентов. Перспективным представляется совмещение классического подхода с индикаторной системой Cu(II)-неокупроин (Nc) и проведение окислительно-восстановительной реакции в среде полиметакрилатной матрицы (ПММ) для твердофазного определения Σ АО. Применение ПММ в качестве твердой фазы позволяет проводить иммобилизацию аналитических реагентов без потери способности вступать в реакцию с определяемым веществом, при этом продукты аналитической реакции не влияют на прозрачность сенсорного материала, что дает возможность определения Σ АО в окрашенных продуктах питания и напитках с использованием стандартного спектрофотометрического оборудования.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с направлением научных исследований кафедры аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета и при поддержке Научного фонда им. Д. И. Менделеева № 8.1.33.2017.

Цель работы. Разработка аналитической системы медь-неокупроин в среде полиметилметакрилатной матрицы (ПММ-Cu(II)-Nc) и использование ее в качестве аналитической формы для твердофазно-спектрофотометрического определения суммарного содержания АО в лекарственных настойках и продуктах питания.

Для реализации цели поставлены следующие **задачи**.

1. Изучение иммобилизации комплекса Cu(II)-Nc и условий проведения аналитической реакции с индивидуальными АО в среде ПММ для создания твердофазной аналитической системы ПММ-Cu(II)-Nc.

2. Теоретическое и экспериментальное обоснование возможности использования системы ПММ-Cu(II)-Nc для определения Σ АО в зависимости от выбора вещества-стандарта.

3. Разработка способа твердофазно-спектрофотометрического определения Σ АО с использованием ПММ-Cu(II)-Nc в лекарственных настойках и продуктах питания, расчет показателей качества методики методом варьирования навески согласно РМГ 61-2010.

4. Применение алгоритма интервальных оценок к разработанному твердофазному спектрофотометрическому способу определения Σ АО в лекарственных настойках и продуктах питания без использования вещества-стандарта.

Научная новизна. Впервые изучена иммобилизация неокупроина и Cu(II) путем твердофазной экстракции в аналитическую среду ПММ и получена аналитическая система ПММ-Cu(II)-Nc для определения Σ АО в лекарственных настойках и продуктах питания. Установлено отсутствие влияния среды ПММ на реакционную способность иммобилизованного комплекса Cu(II)-Nc по отношению к АО в анализируемых образцах. Впервые исследованы особенности взаимодействия АО с ПММ-Cu(II)-Nc от pH раствора, обусловленные строением и константами ионизации АО. Доказано, что для всех исследуемых АО существует общий диапазон pH 3,5 – 4, в котором протекает их окислительно-восстановительная реакция с Cu(II)-Nc в среде ПММ.

Впервые показана возможность использования аналитической системы ПММ-Cu(II)-Nc для определения суммарного содержания АО с аскорбиновой кислотой, тролоксом, галловой кислотой и лютеолином в качестве вещества-стандарта с погрешностью определения, не превышающей 18-24 % и не зависящей от вещества-стандарта. Для учета влияния разной чувствительности определения вещества-стандарта на величину Σ АО впервые применен алгоритм интервальной оценки методом CUPRAC с использованием аналитической системы ПММ-Cu(II)-Nc без вещества-стандарта.

Практическое значение работы. Разработан оригинальный твердофазно-спектрофотометрический способ определения Σ АО, основанный на их реакции с Cu(II)-Nc в твердой прозрачной среде ПММ. Рассчитанные аналитические и метрологические характеристики предложенного способа соответствуют современным методикам, одновременно способ имеет преимущества в области «зеленой химии», связанные с отсутствием применения токсичных растворителей и минимизацией использования реактивов, в том числе при пробоподготовке.

Аналитическая система ПММ-Cu(II)-Nc применена для определения Σ АО в лекарственных настойках, соковой продукции и чае. Доказано влияние природы АО на аналитические характеристики их суммарного

определения на основе расчета показателей качества методом варьирования навески согласно РМГ 61-2010. Показана возможность регистрации колориметрического аналитического сигнала путем обработки цифрового цветного изображения образцов ПММ-Cu(II)-Nc после контакта с растворами АО. Использование параметра желтизны в качестве аналитического сигнала позволяет проводить определение АО в диапазоне определяемых содержаний от 0,7 до 53,0 10^{-6} , моль-экв/л, что сопоставимо с результатами метода твердофазной спектрофотометрии.

Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Аналитическая система ПММ-Cu(II)-Nc для определения Σ АО, полученная путем иммобилизации реагентов Cu(II) и неокупроина в среде ПММ.

2. Рабочие условия определения Σ АО новой аналитической системой ПММ-Cu(II)-Nc с возможностью одновременной твердофазно-спектрофотометрической и колориметрической регистрации аналитического сигнала.

3. Результаты оценивания влияния выбора вещества-стандарта на определение Σ АО с использованием системы ПММ-Cu(II)-Nc.

4. Оценка показателей качества твердофазного спектрофотометрического способа определения Σ АО с использованием аналитической системы ПММ-Cu(II)-Nc.

5. Результаты применения алгоритма интервальной оценки Σ АО методом CUPRAC с использованием аналитической системы ПММ-Cu(II)-Nc.

Достоверность результатов работы обеспечена воспроизводимостью результатов исследований, сопоставлением с литературными данными, подтверждена соответствием с результатами нескольких независимых методов анализа. Исследования выполнены на поверенном современном аналитическом оборудовании. Выполнена оценка метрологических характеристик в соответствии с РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки», действующего на территории РФ.

Личный вклад автора. Автором проведен анализ литературных данных по теме диссертации, экспериментальные исследования аналитической системы ПММ-Cu(II)-Nc и апробация разработанного способа определения Σ АО в лекарственных настойках и продуктах питания. Автором, совместно с научным руководителем, сформулирована актуальность, определена цель и поставлены задачи исследования, спланирована экспериментальная часть, сформулированы основные выводы и научные положения, подготовлены публикации.

Апробация работы. Основные результаты работы изложены и обсуждены на научных и научно-практических конференциях

международного уровня: XXII, XXIII и XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022, 2023, 2024 г.); XIX, XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2022, 2024 г.)

Публикации. По тематике диссертационной работы опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, индексируемых в Scopus и включенных в рекомендованные ВАК РФ рецензируемые научные издания, 5 публикаций в сборниках материалов всероссийских с международным участием научных конференций, включенных в РИНЦ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 146 источников. Диссертационная работа изложена на 123 страницах, содержит 37 рисунков и 35 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной темы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы, в котором представлена классификация методов для определения $\Sigma\text{АО}$, в частности, методом CUPRAC, с использованием окислительно-восстановительной системы Cu(II)-Nc , иммобилизованной на различных твердых носителях, отмечены особенности их применения. Показано, что способы определения $\Sigma\text{АО}$, использующие окислительно-восстановительные системы на твердых носителях, имеют ряд преимуществ в сравнении с проведением окислительно-восстановительных реакций в растворе. Рассмотрены способы выражения $\Sigma\text{АО}$ в виде количества вещества-стандарта и применение алгоритма интервальных оценок. Сделаны критические выводы к обзору современной литературы и сформулирована цель диссертации.

Вторая глава посвящена данным об использованных методах, материалах и приборах, описаны условия проведения экспериментов. ПММ получали полимеризацией метилметакрилата с полиэтиленгликолем 400 в виде прозрачных пластин толщиной $0,60 \pm 0,04$ мм. Готовые образцы разрезали на пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм или $4,0 \times 4,0$ мм для дальнейшей работы. Измерение оптических характеристик ПММ проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 относительно ПММ- Cu(II)-Nc после контакта с раствором, не содержащим АО. Колориметрию цифрового изображения осуществляли следующим образом: ПММ- Cu(II)-Nc после контакта с растворами АО выкладывали на белый лист бумаги, который помещали в фотобокс для получения цифрового изображения с его последующей обработкой в мобильном приложении Color Picker. Для

обработки использовали центральную область ПММ, координаты цвета записывали в системах RGB и XYZ. При интерпретации колориметрических данных использовали параметр желтизны (G), вычисляемый на основе координат X , Y , Z по формуле:

$$G = \frac{100 \cdot (1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z)}{Y} \quad (1)$$

В третьей главе описан способ создания аналитической системы для определения Σ АО, приведены результаты взаимодействия индивидуальных АО с аналитической системой ПММ-Cu(II)-Nc, оценены влияние выбора вещества-стандарта на результат определения, показатели качества твердофазно-спектрофотометрического способа определения Σ АО в лекарственных настойках, соковой продукции и чаях.

Создание аналитической системы для определения Σ АО на основе ПММ и индикаторной системы Cu(II)-Nc (рис. 1). Иммобилизацию индикаторной системы Cu(II)-Nc в ПММ проводили в одну стадию путем помещения пластин ПММ в раствор Cu(II)-Nc на 5 мин при перемешивании. В результате пластины окрашены в голубой цвет за счет твердофазной экстракции реагента Cu(II)-Nc в ПММ. Раствор индикаторной системы Cu(II)-Nc готовили путем смешивания 0,5 мл 1 % спиртового раствора Nc ($4,8 \cdot 10^{-2}$ М), 2,0 мл раствора катионов Cu(II) 1 мг/мл ($1,6 \cdot 10^{-2}$ М) и 22,5 мл 6 % раствора этилового спирта. Условия иммобилизации индикаторной системы Cu(II)-Nc в ПММ экспериментально определены в результате изучения варьирования концентрации Cu(II) и Nc, а также их соотношения, на величину аналитического сигнала. Следует отметить, что Cu(II) и Nc взяты не в стехиометрическом соотношении 1:2, использовали избыток Cu(II) для смещения равновесия окислительно-восстановительной реакции в сторону образования продукта реакции.

Иммобилизованная индикаторная система Cu(II)-Nc в ПММ сохраняет способность взаимодействовать с АО: тролокс (ТР), танин (Т), гидрат катехина (К), цистеин (Ц), дигидрокверцетин (ДКВ), кверцетин (КВ), лютеолин (Л), аскорбиновая кислота (АК). После контакта АО с Cu(II)-Nc в ПММ наблюдают изменение цвета пластинки с голубого на желтый с максимумом поглощения при $\lambda = 450$ нм (рис. 2), вследствие восстановления Cu(II) до Cu(I) и образования хелатного комплекса Cu(I)-Nc.

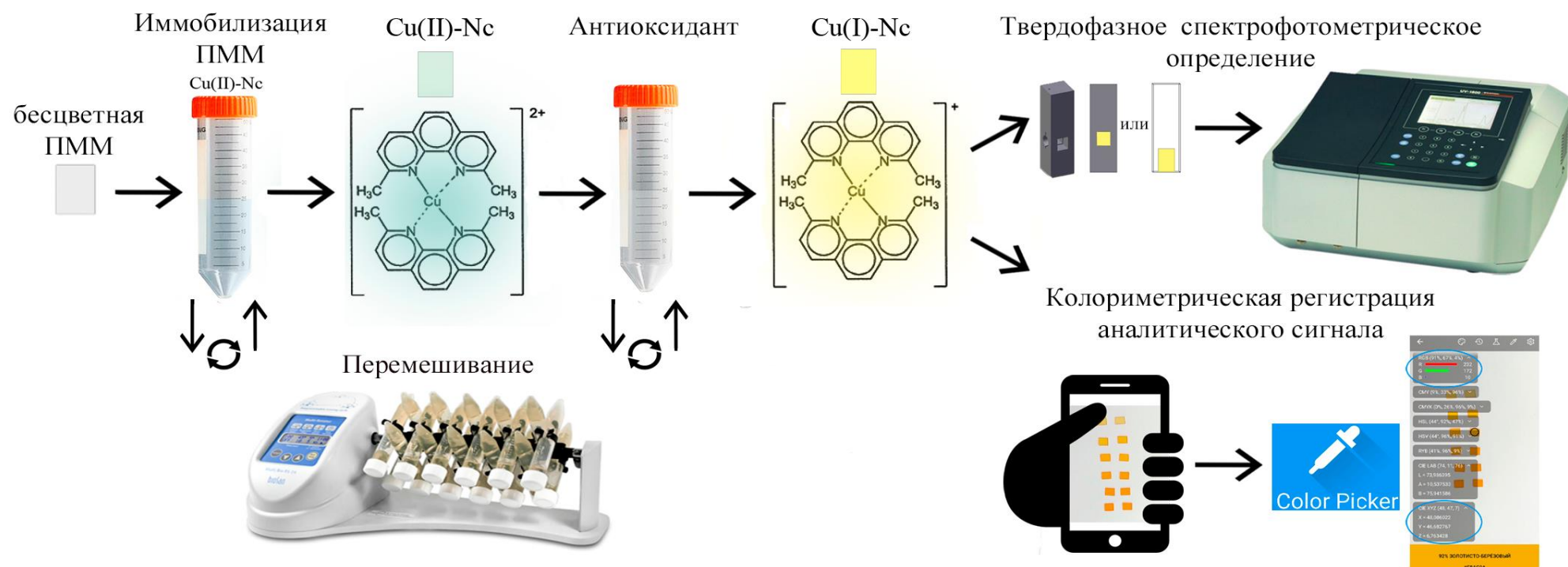


Рисунок 1 – Схема иммобилизации индикаторной системы Cu(II)-Nc в ПММ и определения суммарного содержания АО методом CUPRAC

Условия окислительно-восстановительного взаимодействия АО с ПММ-Cu(II)-Нс.

Исследование влияния рН растворов АО на поглощение пластин ПММ-Cu(II)-Нс показало, что часть АО способно взаимодействовать в узкой области рН 2 – 4 (АК, ГК, ТР) в отличие от полифенольных соединений и тиоловых АО (Л, ДКВ, КВ, Т, К, Ц), характеризующихся широким диапазоном рН 3,5 – 10 (рис. 3). Следует отметить, что чем в более кислой области происходит ионизация АО, тем уже их диапазон взаимодействия, что обусловлено слабоосновным характером поверхности ПММ и ее способностью экстрагировать вещества в положительно заряженной и нейтральной формах из растворов. Однако, экспериментально показано существование общего для взаимодействия всех АО диапазона рН 3,5 – 4, в котором проведено определение Σ АО с использованием аналитической системы ПММ-Cu(II)-Нс. Градуировочные зависимости определения АО методом твердофазной спектрофотометрии имеют линейный характер при времени контакта 20 мин и цитратном буфере с рН 3,5 (табл. 1, рис. 4).

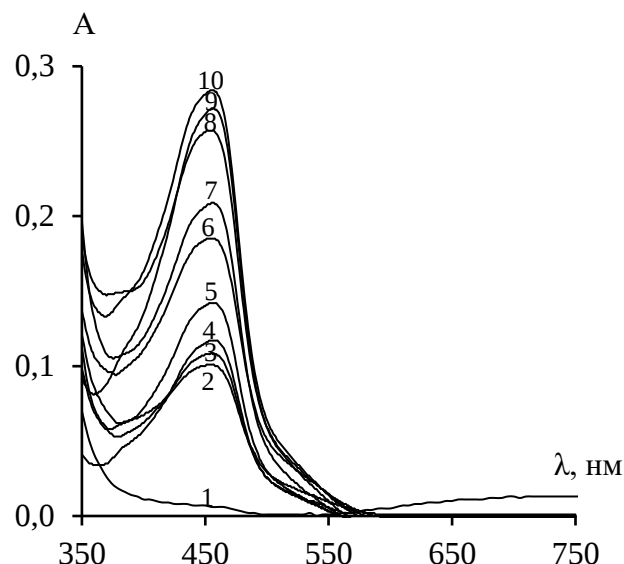
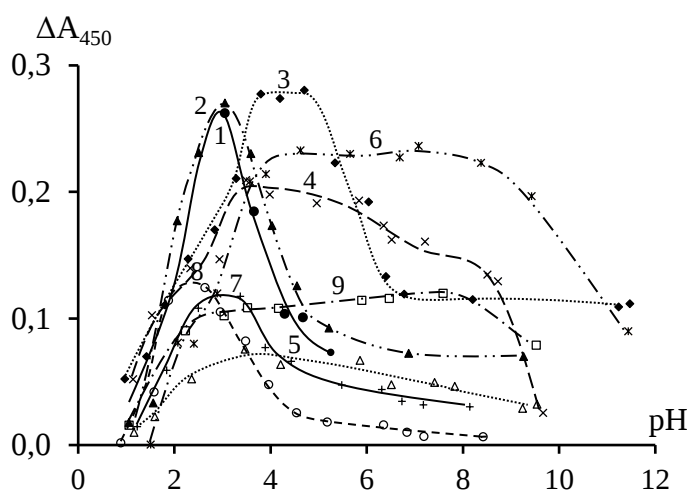


Рисунок 2 – Спектры поглощения ПММ-Cu(II)-Нс после контакта с раствором, не содержащим АО (контрольный опыт – 1), и растворами АО:
2 – ТР, 3 – Т, 4 – К, 5 – Ц, 6 – ДКВ, 7 – КВ, 8 – Л, 9 – АК, 10 – ГК



АО	pK_a	диапазон рН
ТР	3,9	
АК	4,2	2,0 – 4,0
ГК	4,4	
Т	6,0	2,5 – 5,0
ДКВ	6,7	3,5 – 9,0
Л	6,9	3,5 – 9,0
КВ	7,1	3,5 – 8,0
Ц	8,3	3,5 – 8,0
К	8,7	3,0 – 8,0

Рисунок 3 – Зависимость изменения аналитического сигнала от рН раствора АО:
1 – АК, 2 – ГК, 3 – КВ, 4 – ДКВ, 5 – Ц, 6 – Л, 7 – Т, 8 – ТР, 9 – К

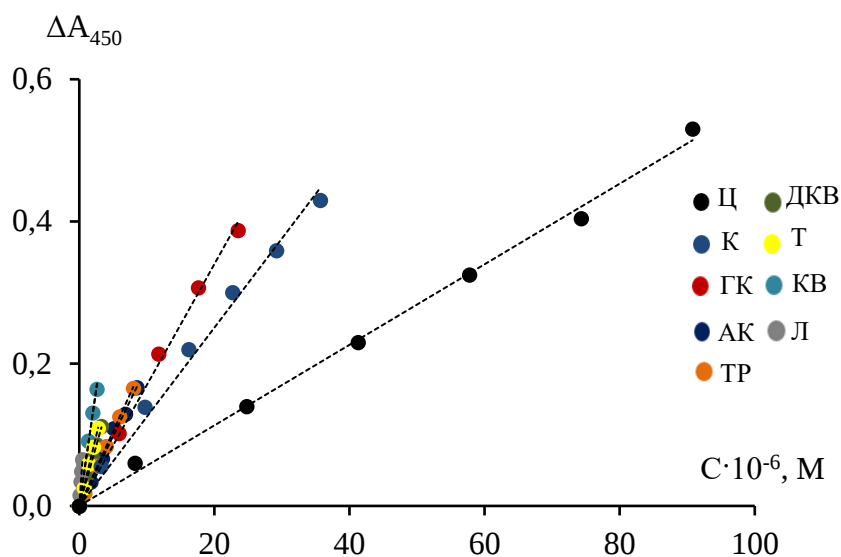


Рисунок 4 – Градуировочные зависимости для определения суммарного содержания АО с использованием ПММ-Cu(II)-Nc

Таблица 1 – Параметры градуировочных зависимостей определения АО с использованием ПММ-Cu(II)-Nc

АО	Уравнения градуировочной зависимости	R ²	Диапазон определяемых содержаний, 10 ⁻⁶ моль/л
Галловая кислота (ГК)	$\Delta A_{450} = 1,7 \cdot 10^4 C_{ГК}$	0,996	6,0 – 24,0
Аскорбиновая кислота (АК)	$\Delta A_{450} = 2,0 \cdot 10^4 C_{АК}$	0,995	1,7 – 9,0
Танин (Т)	$\Delta A_{450} = 14 \cdot 10^4 C_{Т}$	0,999	0,1 – 0,5
Тролокс (ТР)	$\Delta A_{450} = 2,1 \cdot 10^4 C_{ТР}$	0,998	0,8 – 8,0
Дигидрокверцетин (ДКВ)	$\Delta A_{450} = 3,4 \cdot 10^4 C_{ДКВ}$	0,998	0,7 – 3,3
Кверцетин (КВ)	$\Delta A_{450} = 6,5 \cdot 10^4 C_{КВ}$	0,990	0,7 – 3,3
Лютеолин (Л)	$\Delta A_{450} = 3,9 \cdot 10^4 C_{Л}$	0,997	0,7 – 2,8
Цистеин (Ц)	$\Delta A_{450} = 0,57 \cdot 10^4 C_{Ц}$	0,997	8,0 – 91,0
Гидрат катехина (ГК)	$\Delta A_{450} = 1,2 \cdot 10^4 C_{К}$	0,991	3,0 – 36,0

Результаты исследования влияния выбора вещества-стандарта на определение Σ АО с использованием ПММ-Cu(II)-Nc. Одним из способов выражения величины Σ АО является представление результата в виде количества вещества-стандарта, производящего соответствующий антиоксидантный эффект. Проведено исследование влияния выбора вещества-стандарта на определение Σ АО с использованием ПММ-Cu(II)-Nc, путем сравнения теоретических и экспериментальных значений Σ АО в модельных смесях. Теоретическую величину Σ АО получали из уравнений количественного соответствия:

$$\Sigma AO_{\text{теор}} = \frac{k_1 \cdot c_1}{k_{\text{ст}}} + \frac{k_2 \cdot c_2}{k_{\text{ст}}} + \frac{k_3 \cdot c_3}{k_{\text{ст}}} + \dots + \frac{k_n \cdot c_n}{k_{\text{ст}}}, \quad (2)$$

где 1, 2, ..., n – индивидуальные АО модельной смеси.

Экспериментальные значения ΣAO определяли по линейной градуировочной зависимости вещества-стандарта. Аддитивность поглощения компонентов соответствовала закону Бугера-Ламберта-Бэра. В табл. 2 представлены полученные величины для модельных смесей, $C_{AO} \cdot 10^{-6}$ моль/л: 1 – $C_{KB} = 0,26$; $C_{ГК} = 1,2$; $C_{АК} = 0,57$; $C_{ТР} = 0,48$; 2 – $C_{ГК} = 0,71$; $C_{АК} = 1,1$; $C_{ТР} = 0,32$; 3 – $C_{KB} = 0,33$; $C_{АК} = 0,57$; $C_{ТР} = 0,59$; 4 – $C_{ГК} = 1,2$; $C_{АК} = 1,1$; $C_{ТР} = 0,8$. В качестве веществ-стандартов предложены галловая кислота, кверцетин, аскорбиновая кислота и тролокс. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные величины ΣAO в пересчете на АК, ГК и ТР удовлетворительно согласуются. Значения отклонения (δC , %) экспериментально полученного ($\Sigma AO_{\text{теор}}$) от теоретически рассчитанного ($\Sigma AO_{\text{эксп}}$) не превышает 10 %:

$$\delta C = \frac{(\Sigma AO_{\text{эксп}} - \Sigma AO_{\text{теор}})}{\Sigma AO_{\text{теор}}} \cdot 100, \quad (3)$$

Таблица 2 – Результаты определения суммарного содержание АО в модельных смесях в пересчете на разные $X_{\text{ст}}$, 10^{-6} моль/л

Номер смеси	Аскорбиновая кислота			Кверцетин			Тролокс			Галловая кислота		
	теор.	эксп.	$\delta C, \%$	теор.	эксп.	$\delta C, \%$	теор.	эксп.	$\delta C, \%$	теор.	эксп.	$\delta C, \%$
1	2,9	3,0±0,2	2,2	0,9	1,10±0,07	20	2,8	3,1±0,2	10	3,5	3,8±0,3	9,5
2	2,1	2,0±0,4	-2,9	0,64	0,78±0,13	22	2,0	2,1±0,4	9,4	2,4	2,7±0,5	7,5
3	2,1	2,0±0,3	-5,7	0,66	0,78±0,08	19	2,0	2,1±0,3	6,2	2,5	2,7±0,3	4,3
4	3,0	2,7±1,1	-9,2	0,97	0,90±0,11	6,1	2,8	2,7±0,5	-3,0	3,5	3,4±0,4	-4,3

По предлагаемому способу проведено определение ΣAO в лекарственных настойках, чаях и соковой продукции в пересчете на различные вещества-стандарты (табл. 3).

Оценка показателей качества твердофазного спектрофотометрического способа определения ΣAO с использованием аналитической системы ПММ-Cu(II)-Нс. Проведено сопоставление полученных значений ΣAO с аналогичными показателями – содержанием фенольных соединений, флавоноидов, танинов и антоцианов, определяемых спектрофотометрическим методом с использованием реактива Фолина-Чокальтеу, спектрофотометрическим методом с

использованием $AlCl_3$ в качестве комплексообразователя, рН-дифференциальной спектрофотометрией соответственно. На рис. 5 показана линейная корреляция между ΣAO и содержанием фенольных соединений в пересчете на ГК в черном чае и зеленом чае соответственно с коэффициентами корреляции $r=0,99$.

Таблица 3 – Суммарное содержания АО в реальных объектах в пересчете на разные вещества-стандарты $X_{ст}$ ($n=3$, $P=0,95$), 10^{-4} моль/л

Объект исследования	АК		ГК		ТР	
	($X \pm \Delta X$)	$s_r, \%$	($X \pm \Delta X$)	$s_r, \%$	($X \pm \Delta X$)	$s_r, \%$
Лекарственные настойки						
Экстракт родиолы	177 $\pm$ 8	1,8	195 $\pm$ 9	1,8	147 $\pm$ 7	2,0
Экстракт левзеи	80 $\pm$ 22	11	90 $\pm$ 22	10	71 $\pm$ 19	11
Настойка семян лимонника	26 $\pm$ 12	18	29 $\pm$ 14	19	22 $\pm$ 9	17
Экстракт элеутерококка	28 $\pm$ 6	8,1	31 $\pm$ 6	8,4	22 $\pm$ 5	9,5
Эхинацея	27 $\pm$ 6	9,2	31 $\pm$ 7	9,3	24 $\pm$ 6	9,6
Женьшень	3,38 $\pm$ 0,14	1,9	3,81 $\pm$ 0,15	1,9	2,96 $\pm$ 0,12	2,2
Соковая продукция						
Сок яблоко-вишня (1)	2,53 $\pm$ 0,16	2,5	3,09 $\pm$ 0,20	2,5	2,37 $\pm$ 0,15	2,5
Сок яблоко-смородина	1,91 $\pm$ 0,06	1,3	2,33 $\pm$ 0,08	1,3	1,79 $\pm$ 0,06	1,3
Морс ягодный	3,82 $\pm$ 0,13	1,4	4,65 $\pm$ 0,16	1,4	3,58 $\pm$ 0,13	1,4
Сок вишня-яблоко (2)	1,93 $\pm$ 0,10	2,1	2,36 $\pm$ 0,12	2,1	1,81 $\pm$ 0,10	2,1
ΣAO в пересчете на разные вещества-стандарты, 10^{-4} моль на 100 г листьев						
Зеленый чай						
Зеленый (1)	510 $\pm$ 30	2,4	620 $\pm$ 40	2,4	459 $\pm$ 29	2,5
Ганпаундер	590 $\pm$ 30	2,2	720 $\pm$ 40	2,2	530 $\pm$ 30	2,3
Молочный зеленый	750 $\pm$ 40	2,1	910 $\pm$ 50	2,1	680 $\pm$ 37	2,2
Зеленый (2)	790 $\pm$ 50	2,8	960 $\pm$ 70	2,8	730 $\pm$ 50	2,8
Черный чай						
Пуэр	190 $\pm$ 40	8,6	230 $\pm$ 50	8,7	160 $\pm$ 40	9,7
Черный (1)	98 $\pm$ 28	12	120 $\pm$ 30	12	81 $\pm$ 26	13
Черный (2)	310 $\pm$ 50	5,9	380 $\pm$ 60	5,9	270 $\pm$ 40	6,4

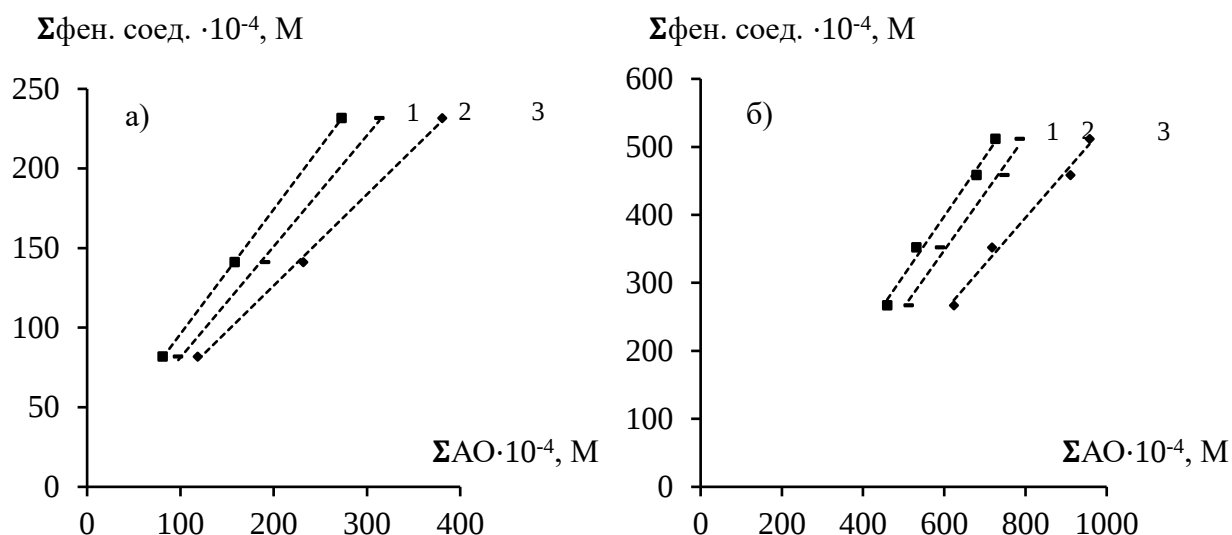


Рисунок 5 – Взаимосвязь между содержанием фенольных соединений и $\Sigma_{\text{АО}}$ а) в черном чае; б) в зеленом чае, в качестве вещества стандарта: 1 – TP, 2 – АК, 3 – ГК

Оценку показателей качества твердофазно-спектрофотометрического определения $\Sigma_{\text{АО}}$ с использованием с ПММ- Cu(II) -Нс проводили по РМГ 61-2010 методом варьирования навески (объема пробы). Результаты определения $\Sigma_{\text{АО}}$ в продуктах питания и лекарственных настойках в пересчете на разные вещества-стандарты показывают, что смещение между результатами анализа пробы и пробы с измененной навеской (объемом) незначимо по t -критерию для всех образцов. Повторяемость (σ_r), правильность (σ_c) и точность (σ) определения с Cu(II) -Нс не превышают 20, 15 и 24 %, соответственно, вне зависимости от используемого вещества-стандарта (табл. 4).

В четвертой главе представлены результаты применения метода интервальных оценок (ИО) для определения $\Sigma_{\text{АО}}$ методом CUPRAC с использованием системы ПММ- Cu(II) -Нс. Метод ИО (предложен В.И. Вершининым с коллегами) основан на формировании «веера» градуировок для группы аналитов с близкими структурными и химико-аналитическими свойствами и расчете безразмерного параметра T ($T = \frac{K_{\text{max}}}{K_{\text{min}}}$), что позволяет учесть разную чувствительность определения однотипных аналитов и характеризует внутригрупповую селективность определения однотипных АО. Зная параметр T , путем математических допущений и преобразований получают формулу для расчета границ интервала, в котором находится суммарное содержание аналитов:

$$\frac{\Delta A_{450}}{K_{\text{max}}} \leq \Sigma_{\text{АО}} \leq \frac{\Delta A_{450}}{K_{\text{min}}}, \quad (4)$$

Таблица 4 – Показатели качества методики определения Σ АО в лекарственных настойках и продуктах питания с использованием системы ПММ-Cu(II)-Nc (n=3, P=0,95, f=2, $t_{\text{табл.}} = 4,3$)

Образец	АК						ГК						ГР					
	Результаты анализа			Показатели качества			Результаты анализа			Показатели качества			Результаты анализа			Показатели качества		
	*	**	$t_{\text{эксп}}$	σ_{Γ}	$\sigma_{\text{с}}$	σ	*	**	$t_{\text{эксп}}$	σ_{Γ}	$\sigma_{\text{с}}$	σ	*	**	$t_{\text{эксп}}$	σ_{Γ}	$\sigma_{\text{с}}$	σ
<i>Лекарственные настойки, 10^{-4} моль/л</i>																		
Экстракт родиолы	177	171	1,4	2,3	1,7	2,9	195	191	0,88	2,3	1,7	2,9	147	151	1,0	2,4	1,8	3,0
Экстракт левзея	80	81	0,18	10	7,9	13	90	91	0,19	10	7,9	13	71	74	0,54	11	8,4	14
Настойка семян лимонника	26	30	1,5	18	11	22	29	34	1,5	18	11	22	22	28	1,8	20	13	24
Экстракт элеутерококка	28	23	2,3	7,9	8,0	11	31	25	2,3	8,0	8,1	11	22	19	1,3	9,5	9,6	14
Эхинацея	27	23	1,9	9,0	8,4	12	31	26	1,9	9,0	8,5	12	24	20	1,4	9,8	9,2	14
Женьшень	3,4	2,9	1,2	1,6	11	11	3,8	3,3	1,3	1,6	11	11	3,0	2,3	1,9	1,7	15	15
<i>Соковая продукция, 10^{-4} моль/л</i>																		
Сок яблоко-вишня (1)	2,53	2,47	1,8	2,5	1,5	2,9	3,09	3,00	1,8	2,5	1,5	2,9	2,37	2,31	1,8	2,5	1,5	2,9
Сок яблоко-смородина	1,91	1,89	1,8	1,3	1,0	1,5	2,33	2,30	1,8	1,3	1,0	1,5	1,79	1,77	1,8	1,3	1,0	1,5
Морс ягодный	3,82	3,75	1,8	1,4	1,0	1,7	4,65	4,57	1,8	1,4	1,0	1,7	3,58	3,52	1,8	1,4	1,0	1,7
Сок яблоко-вишня (2)	1,93	1,96	1,1	2,1	1,2	2,4	2,36	2,39	1,1	2,1	1,2	2,4	1,81	1,83	1,1	2,1	1,2	2,4
<i>Чай, 10^{-4} моль на 100 г листьев</i>																		
<i>Зеленый чай</i>																		
Зеленый (1)	510	527	1,6	2,4	1,8	3,0	620	641	1,6	2,4	1,8	3,0	459	483	2,8	2,5	1,9	3,1
Ганпаундер	590	602	1,3	2,2	1,6	2,7	720	730	1,4	2,2	1,6	2,7	530	551	2,1	2,3	1,7	2,9
Молочный зеленый	750	752	0,41	2,1	1,4	2,6	910	916	0,45	2,1	1,4	2,6	680	694	1,4	2,2	1,4	2,6
Зеленый (2)	790	806	1,5	2,8	1,7	3,2	960	981	1,5	2,8	1,7	3,2	730	735	0,68	2,8	1,7	3,3
<i>Черный чай</i>																		
Пуэр	190	180	1,1	8,6	5,1	10	230	220	1,1	8,7	5,1	10	160	159	0,19	9,7	5,7	11
Черный (1)	98	97	0,11	12	8,1	14	120	118	0,10	12	8,2	14	81	86	0,57	13	9,2	16
Черный (2)	310	315	0,12	5,9	3,7	7,0	380	383	0,17	5,9	3,7	7,0	270	285	1,1	6,3	4,0	7,5

* – проба; ** – измененная проба

Реализацию алгоритма ИО осуществляли через формирование «веера» градуировочных зависимостей для ГК, АК, КВ, Л, ДКВ, содержащихся в фруктовых и ягодных соках, а также ТР как часто применяемого вещества-стандарта. Коэффициенты чувствительности градуировочных зависимостей для веществ-стандартов принимали близкими к оптимальному коэффициенту чувствительности ($K_{\text{опт}}$), рассчитанному по формуле: $K_{\text{опт}} = \frac{K_{\text{max}} + K_{\text{min}}}{2} = \frac{1,3 \cdot 10^4 + 0,5 \cdot 10^4}{2} = 0,9 \cdot 10^4$. Для нивелирования коэффициентов чувствительности и оптимизации параметра внутригрупповой селективности выбранной группы аналитов учитывали количество электронов, которые отдает молекула АО при взаимодействии с окислителем, т.е. представление $\Sigma\text{АО}$ в виде молярной концентрации эквивалента. В табл. 5 приведены параметры градуировочных зависимостей для определения индивидуальных АО, входящих в «веер», до и после учета количества электронов ($\bar{e}$), а также диапазон определяемых содержаний (ДОС) и предел обнаружения (ПО). Представление $\Sigma\text{АО}$ в виде молярной концентрации эквивалента приводит к снижению внутригрупповой селективности – уменьшению параметра Т с 4,2 до 2,6 и, как следствие, к более точному определению $\Sigma\text{АО}$.

Таблица 5 – Параметры градуировочных зависимостей для определения АО до и после учета количества электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции (в расчете на 1 молекулу АО)

Антиоксидант	Уравнения градуировочной зависимости	R^2	S_y	ДОС, 10^{-6}	ПО, 10^{-6}	S^*_{r} , %	T	Кол -во $\bar{e}$
без учета количества $\bar{e}$ (единицы измерения – моль/л)								
Кверцетин	$\Delta A_{450} = 6,3 \cdot 10^4 C_{\text{КВ}}$	0,996	0,014	0,7 – 3,3	0,2	4	4,2	-
Лютеолин	$\Delta A_{450} = 4,0 \cdot 10^4 C_{\text{Л}}$	0,997	0,004	0,7 – 2,8	0,3	8		
Дигидрокверцетин	$\Delta A_{450} = 3,2 \cdot 10^4 C_{\text{ДКВ}}$	0,996	0,017	0,7 – 3,3	0,3	8		
Аскорбиновая кислота	$\Delta A_{450} = 2,2 \cdot 10^4 C_{\text{АК}}$	0,997	0,004	1,7 – 8,5	0,9	8		
Тролокс	$\Delta A_{450} = 2,1 \cdot 10^4 C_{\text{ТР}}$	0,998	0,006	0,8 – 8,0	0,2	10		
Галловая кислота	$\Delta A_{450} = 1,5 \cdot 10^4 C_{\text{ГК}}$	0,996	0,009	5,9 – 23,5	1,3	10		
с учетом количества $\bar{e}$ (единицы измерения – моль-экв/л)								
Кверцетин	$\Delta A_{450} = 1,3 \cdot 10^4 C_{\text{КВ}}$	0,996	0,014	3,3 – 16,5	0,8	4	2,6	5
Лютеолин	$\Delta A_{450} = 1,0 \cdot 10^4 C_{\text{Л}}$	0,997	0,004	2,8 – 11,2	1,2	8		4
Дигидрокверцетин	$\Delta A_{450} = 0,6 \cdot 10^4 C_{\text{ДКВ}}$	0,996	0,017	3,2 – 16,4	1,5	8		5
Аскорбиновая кислота	$\Delta A_{450} = 1,1 \cdot 10^4 C_{\text{АК}}$	0,997	0,004	3,4 – 17,0	1,8	8		2
Тролокс	$\Delta A_{450} = 1,05 \cdot 10^4 C_{\text{ТР}}$	0,998	0,061	1,6 – 16,0	0,4	10		2
Галловая кислота	$\Delta A_{450} = 0,5 \cdot 10^4 C_{\text{ГК}}$	0,996	0,009	17,6 – 70,5	3,8	10		3

* – расчет относительного среднего квадратического отклонения аналитического сигнала ΔA_{450} проводили для АО с концентрациями, $C_{\text{АО}} \cdot 10^{-6}$ моль-экв/л: $C_{\text{КВ}} = 9,9$; $C_{\text{Л}} = 8,3$; $C_{\text{ДКВ}} = 9,9$; $C_{\text{АК}} = 10,0$; $C_{\text{ТР}} = 8,0$; $C_{\text{ГК}} = 35,0$

Результаты определения $\Sigma\text{АО}$ в соковой продукции с использованием пересчета на разные $X_{\text{ст}}$ различаются вследствие неодинаковой чувствительности определения веществ-стандартов и индивидуальных АО, в отличие от интервала $\Sigma\text{АО}$, рассчитанного с применением алгоритма ИО (табл. 6). Результаты $\Sigma\text{АО}$ в пересчете на вещество-стандарт лютеолин наиболее приближены к середине диапазона интервала алгоритма ИО, что позволяет использовать метод ИО для выбора оптимального вещества-стандарта. В то же время ширина интервалов, полученных с применением алгоритма ИО, на порядок превышает ширину доверительных интервалов в виде случайной составляющей погрешности, что указывает на необходимость использования других подходов для нивелирования коэффициентов чувствительности определения АО, например, оптимизации условий реакции или переходу к другому способу измерения аналитического сигнала.

Исследование влияния времени контакта АО с системой ПММ-Cu(II)-Nc на результаты определения (табл. 7) показало, что увеличение времени контакта для аналитов фенольной природы до 40 мин приводит к снижению параметра внутригрупповой селективности T с 2,6 до 1,8 и, как следствие, к более точному определению $\Sigma\text{АО}$.

Таблица 6 – Результаты определения $\Sigma\text{АО}$ в образцах соковой продукции с использованием алгоритма интервальных оценок и в пересчете на вещество-стандарт ($n = 6$, $P = 0,95$)

Объект исследования	Оценка $\Sigma\text{АО}^*$, 10^{-3} моль-экв/л		Определение $\Sigma C_{\text{АО}}^{X_{\text{ст}}}$, 10^{-3} моль-экв/л		
	интервал	ширина интервала	АК	ТР	Л
Прямого отжима					
Морс облепиховый	5,8 – 14,6	8,8	$6,51 \pm 0,19$	$6,95 \pm 0,21$	$7,38 \pm 0,22$
Морс чернично-голубичный	4,7 – 12,0	7,3	$5,4 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,3$
Сок гранатовый	4,1 – 10,4	6,3	$4,63 \pm 0,11$	$4,95 \pm 0,12$	$5,25 \pm 0,13$
Морс брусничный	2,4 – 6,1	3,7	$2,71 \pm 0,25$	$2,90 \pm 0,26$	$3,08 \pm 0,28$
Морс клюквенный	2,1 – 5,3	3,2	$2,37 \pm 0,17$	$2,53 \pm 0,18$	$2,68 \pm 0,19$
Восстановленные					
Сок ягодный	1,4 – 3,4	2,0	$1,53 \pm 0,05$	$1,63 \pm 0,04$	$1,73 \pm 0,05$
Сок черничный	1,2 – 2,9	1,7	$1,31 \pm 0,04$	$1,40 \pm 0,04$	$1,49 \pm 0,04$
Нектар ежевичный	0,8 – 2,0	1,2	$0,881 \pm 0,020$	$0,938 \pm 0,022$	$0,999 \pm 0,023$
Ягодно-хвойный коктейль	0,7 – 1,9	1,2	$0,842 \pm 0,022$	$0,900 \pm 0,023$	$0,954 \pm 0,024$
Сок гранатовый	0,12 – 0,30	0,18	$0,136 \pm 0,004$	$0,145 \pm 0,004$	$0,154 \pm 0,005$

* – диапазон рассчитан с использованием формулы (4)

Таблица 7 – Параметры градуировочных зависимостей для определения АО при времени контакта с ПММ-Cu(II)-Nc 40 мин

Антиоксидант	Уравнения градуировочной зависимости	R^2	T
Кверцетин	$\Delta A_{450} = 1,6 \cdot 10^4 C_{KB}$	0,996	3,6 (1,8*)
Лютеолин	$\Delta A_{450} = 1,2 \cdot 10^4 C_{Л}$	0,997	
Дигидрокверцетин	$\Delta A_{450} = 0,9 \cdot 10^4 C_{ДКВ}$	0,998	
Аскорбиновая кислота	$\Delta A_{450} = 3,2 \cdot 10^4 C_{АК}$	0,991	
Тролокс	$\Delta A_{450} = 1,2 \cdot 10^4 C_{ТР}$	0,994	
Галловая кислота	$\Delta A_{450} = 1,0 \cdot 10^4 C_{ГК}$	0,994	

* – численное значение параметра внутригрупповой селективности веера градуировочных зависимостей без учета АК

В связи с тем, что чувствительность твердофазного метода может быть повышена с увеличением соотношения V/m (V – анализируемый объем, m – масса пластинки ПММ) проведены исследования по уменьшению размера пластинок ПММ с 6×8 мм на 4×4 мм. Из данных, представленных в таблице 8 видно, что наблюдается повышение чувствительности определения АО от 1,6 до 4,0 и от 1,2 до 5,2 раз при времени контакта 20 и 40 мин, соответственно. Наименьшее повышение коэффициента чувствительности наблюдается для ГК, что может быть обусловлено ее низким коэффициентом распределения между раствором и твердой фазой ПММ-Cu(II)-Nc. При уменьшении размера пластинок ПММ наблюдали нивелирование коэффициентов чувствительности определения АО, т.е. уменьшение параметра T до 1,3 и 2,3 (при исключении из веера галловой кислоты) для времени контакта 20 и 40 мин, соответственно, что позволяет дополнительно уменьшить ширину интервалов при определении Σ АО с использованием алгоритма ИО.

Таблица 8 – Чувствительность определения АО ($b \cdot 10^4$) для пластинок ПММ 6×8 мм $m=0,04$ г (1), 4×4 мм $m=0,01$ г (2), отношение чувствительностей (3) ($V_{\text{пробы}}=5,0$ см³)

АО	t, 20 мин			t, 40 мин		
	1	2	3	1	2	3
Кверцетин	1,3	2,4	1,8	1,6	4,5	2,8
Лютеолин	1,0	2,4	2,4	1,2	6,2	5,2
Дигидрокверцетин	0,6	2,4	4,0	0,9	2,7	3,0
Аскорбиновая кислота	1,1	2,7	2,5	3,2	5,4	1,7
Тролокс	1,05	3,0	2,9	1,2	3,7	3,1
Галловая кислота	0,5	0,8	1,6	1,0	1,2	1,2

Для измерения аналитического сигнала в варианте колориметрии получены сканированные изображения пластинок ПММ (табл. 9). Использование характеристики желтизны (G) при цифровой обработке

изображения ПММ позволяет проводить определение Σ АО с аналитическими характеристиками, соответствующими методу твердофазной спектрофотометрии (табл. 9). Использование колориметрии как независимого способа регистрации сигнала повышает надежность определения Σ АО с использованием системы ПММ-Cu(II)-Nc. Однако применение колориметрической обработки цифрового изображения не приводит к нивелированию коэффициентов чувствительности веера градуировочных зависимостей, параметр Т равен 5,0 и 8,5 при времени контакта ПММ-Cu(II)-Nc с растворами АО 20 и 40 мин соответственно.

При оценке влияния среды ПММ на реакционную способность комплекса Cu(II)-Nc по сравнению с проведением реакции в растворе определены коэффициенты эквивалентной антиоксидантной способности тролокса (TEAC) как варианта метода CUPRAC в твердой фазе и в растворе, рассчитанные путем деления коэффициентов чувствительности (b) в уравнении градуировочной зависимости определения АО на коэффициент чувствительности ТР. TEAC коэффициенты в твердой фазе и растворе удовлетворительно согласуются, $F_{\text{эксп}}=0,20$, рассчитанное с помощью дисперсионного анализа меньше $F_{\text{табл}}=4,5$ при $P=0,95$.

Использование ПММ в качестве аналитической среды для определения суммарного содержания АО методом CUPRAC имеет преимущества как во времени иммобилизации Cu(II)-Nc и размере сенсора, так и по C_{min} по стандарту ТР в сравнении с другими твердыми фазами, такими как нафионовая мембрана и каррагинан (табл. 10). Сравнение коэффициентов чувствительности градуировочных зависимостей определения Σ АО методом CUPRAC с использованием твердофазных систем показало, что аналитическая система ПММ-Cu(II)-Nc позволяет проводить определение с более высокой чувствительностью по сравнению с каррагинаном и нафионовой мембраной. При этом использование ПММ-Cu(II)-Nc в качестве твердофазной аналитической системы позволяет проводить определение суммарного содержания АО без потери прозрачности сенсора, сохраняя стабильную воспроизводимость аналитических характеристик.

Таблица 9 – Параметры градуировочных зависимостей G от концентрации АО

Антиоксидант	Сканированные изображения пластинок ПММ-Cu(I)-Nc после контакта с растворами АО размером 4×4 мм	Уравнения градуировочной зависимости	R ²	ДОС, 10 ⁻⁶ , моль-экв/л	
				Колориметрия цифрового изображения	Твердофазная спектрофотометрия
t _{контакта} , 20 мин					
Кверцетин		$G = 1,5 \cdot 10^6 C_{\text{КВ}}$	0,990	3,3 – 16,5	3,3 – 16,5
Лютеолин		$G = 1,8 \cdot 10^6 C_{\text{Л}}$	0,997	2,8 – 11,2	2,8 – 8,4
Дигидрокверцетин		$G = 1,8 \cdot 10^6 C_{\text{ДКВ}}$	0,996	3,3 – 16,4	3,3 – 16,4
Аскорбиновая кислота		$G = 2,7 \cdot 10^6 C_{\text{АК}}$	0,990	3,4 – 14,0	3,4 – 14,0
Тролокс		$G = 1,2 \cdot 10^6 C_{\text{ТР}}$	0,990	1,6 – 16,0	1,6 – 16,0
Галловая кислота		$G = 0,54 \cdot 10^6 C_{\text{ГК}}$	0,993	17,6 – 70,5	17,6 – 70,5
t _{контакта} , 40 мин					
Кверцетин		$G = 7,9 \cdot 10^6 C_{\text{КВ}}$	0,991	0,7 – 2,6	0,7 – 3,3
Лютеолин		$G = 4,7 \cdot 10^6 C_{\text{Л}}$	0,990	0,7 – 3,0	0,7 – 3,0
Дигидрокверцетин		$G = 2,3 \cdot 10^6 C_{\text{ДКВ}}$	0,990	3,3 – 13,3	3,3 – 13,3
Аскорбиновая кислота		$G = 4,4 \cdot 10^6 C_{\text{АК}}$	0,990	3,4 – 14,0	3,4 – 10,2
Тролокс		$G = 1,6 \cdot 10^6 C_{\text{ТР}}$	0,990	1,6 – 12,0	1,6 – 12,0
Галловая кислота		$G = 0,93 \cdot 10^6 C_{\text{ГК}}$	0,999	17,6 – 53,0	17,6 – 70,5

Таблица 10 – Характеристики некоторых CUPRAC сенсоров

<i>Подготовка сенсорного материала</i>			
Фаза	$t_{\text{иммоб.}}$ Cu(II) – Nc, мин	Размер сенсора, мм	Особенности подготовки сенсора
Каррагинан [1*]	90	35,0 × 5,0	Длительность подготовки твердой фазы (24 ч) и иммобилизации реагентов, использование биополимера ограничивает срок годности сенсора
Нафионовая мембрана [2, 3*]	30	45,0 × 5,0 или 20,0 × 10,0	Длительность иммобилизации, высокая стоимость материала, пожелтение твердой фазы при хранении
ПММ	5	6,0 × 8,0 или 4,0 × 4,0	Длительный срок хранения твердой фазы (до 10 лет), быстрая иммобилизация за счет твердофазной экстракции
<i>Определение суммарного содержания АО</i>			
Фаза	$t_{\text{контакта}}$ с анализируемым объектом, мин.	C_{min} по стандарту ТР	
Каррагинан [1*]	90	$4,7 \cdot 10^{-6}$ М	
Нафионовая мембрана [2, 3*]	30	$1,5 \cdot 10^{-5}$ М	
ПММ	20-40	$0,8 \cdot 10^{-6}$ М	

*1. M. Bener [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – Vol. 273. – P. 439 – 447. DOI:

10.1016/j.snb.2018.06.061

2. M. Bener [et al.] // Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 82, № 10. – P. 4252 – 4258. DOI: 10.1021/ac100646k

3. M. Bener [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2013. – Vol. 61, № 35. – P. 8381 – 8388. DOI: 10.1021/jf402327x

Выводы:

1. Создана твердофазная аналитическая система для определения суммарного содержания АО методом CUPRAC путем иммобилизации реагентов Cu(II) и неocupроина в полиметакрилатную матрицу.

2. Влиянии pH растворов индивидуальных АО на взаимодействие с ПММ-Cu(II)-Nc зависит от природы АО; АК, ГК, ТР взаимодействуют с системой ПММ-Cu(II)-Nc в узкой области pH 2 – 4, в отличие от полифенольных Л, ДКВ, КВ, Т, К, характеризующихся широким диапазоном pH 3,5 – 10. Установлено, что все исследованные АО могут быть определены системой ПММ-Cu(II)-Nc в общем диапазоне pH от 3,5 до 4.

3. Установлено, что аналитический сигнал носит аддитивный характер. При использовании в качестве вещества-стандарта АК, ГК и ТР для выражения суммарного содержания АО отклонение экспериментально полученного суммарного содержания АО от теоретически рассчитанного не превышало 10 %.

4. Предложен способ твердофазной спектрофотометрического определения суммарного содержания АО методом CUPRAC с использованием ПММ-Cu(II)-Nc. Разработанная аналитическая система ПММ-Cu(II)-Nc позволяет провести определение суммарного содержания

антиоксидантов в лекарственных настойках, соковой продукции и чаях с показателями повторяемости, правильности и точности, не превышающими 20, 15 и 24 % соответственно. Установлена корреляция между суммарным содержанием АО и содержанием фенольных соединений, флавоноидов, танинов, антоцианов с коэффициентами корреляции до 0,99.

5. Применение алгоритма интервальных оценок для определения суммарного содержания АО методом CUPRAC с использованием ПММ-Cu(II)-Nc показало, что ширина интервалов, полученных с применением алгоритма ИО, на порядок превышает ширину доверительных интервалов в виде случайной составляющей погрешности с использованием вещества-стандарта, что указывает на необходимость нивелирования коэффициентов чувствительности определения АО. Увеличение времени контакта АО фенольной природы с ПММ-Cu(II)-Nc с 20 до 40 мин приводит к сужению веера градуировочных зависимостей с уменьшением коэффициента чувствительности T с 2,6 до 1,8. Изменение соотношения объема анализируемого раствора к массе твердой фазы уменьшает параметр T до 1,3 и 2,3 при времени контакта 20 и 40 мин соответственно.

6. Установлено, что при определении суммарного содержания АО методом колориметрии цифрового изображения ПММ-Cu(II)-Nc после контакта с раствором АО с использованием в качестве аналитического сигнала параметра желтизны позволяет проводить определение АО в диапазоне $(0,7 - 53,0) \cdot 10^{-6}$, моль-экв/л, что сопоставимо с результатами метода твердофазной спектрофотометрии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях: **Статьи**

1. Saranchina N. V. Determination of antioxidant capacity of medicinal tinctures using cuprac method involving Cu(II) neocuproine immobilized into polymethacrylate matrix / N. V. Saranchina, **A. A. Damzina**, Y. E. Ermolaev, E. V. Urazov, N. A. Gavrilenko, M. A. Gavrilenko // Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – V.240. – P.118581. – DOI: 10.1016/j.saa.2020.118581.
2. Saranchina N. V. Rapid colorimetric determination of ascorbic acid by solidphase extraction of iodine into a polymethacrylate matrix / N. V. Saranchina, **A. A. Damzina**, N. A. Gavrilenko, T. N. Volgina, Y. E. Ermolaev, M. S. Polonskaya, M. A. Gavrilenko // Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32. – P. 136–138. – DOI: 10.1016/j.mencom.2022.01.044.
3. **Дамзина А. А.** Применение интервальных оценок суммарного содержания антиоксидантов для анализа соковой продукции методом CUPRAC с использованием системы Cu(II)–Nc – ПММ / А. А. Дамзина, Н. А. Гавриленко, Н. В. Саранчина, М. А. Гавриленко // Аналитика и контроль. – 2023. – Т. 27, № 2. – С.90–100. – DOI: 10.15826/analitika.2023.27.2.002.

Материалы конференций

4. **Дамзина А. А.** Определение антиоксидантной активности лекарственных настоек методом CUPRAC с использованием Cu(II)-неокупроин, иммобилизованной в полиметакрилатную матрицу // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. Томск, 17–20 мая 2021 г. – Томск, 2021. – Т. 1. – С. 290–291.
5. **Дамзина А. А.** Твердофазное спектрофотометрическое определение суммарного содержания антиоксидантов в соковой продукции методом CUPRAC (Cu (II) – Nc – ПММ)/ А. А. Дамзина, Я. Е. Ермолаев // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 26–29 апреля 2022 г. – Томск, 2022. – Т. 2: Химия. – С. 76–78.
6. **Дамзина А. А.** Интервальные оценки суммарного содержания антиоксидантов с использованием системы Cu (II)-неокупроин (Nc), иммобилизованной в ПММ // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Томск, 16–19 мая 2022 г. – Томск, 2022. – Т. 1. – С. 337–338.
7. **Дамзина А. А.** Изучение кинетики взаимодействия антиоксидантов (АО) с индикаторной системой Cu(II)–Nc – ПММ // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 23–26 апреля 2024 г. – Томск, 2024. – Т. 2: Химия. – С. 86–88.
8. **Дамзина А. А.** Кинетика взаимодействия антиоксидантов с индикаторной системой Cu(II) – неокупроин (Nc), иммобилизованной в ПММ // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. Томск, 20–24 мая 2024 г. – Томск, 2024. – Т. 1. – С. 242–243.

Автор и его научный руководитель благодарят за ценные рекомендации при выполнении данного исследования и обобщении результатов к.х.н., доцента Саранчину Н.В.