

УДК 535.37:546.65:541.183

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИТРАТ - ИОНОВ В СЛАДКИХ БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РУТИНА В КОМПЛЕКСЕ С ИТТРИЕМ (III)

С.В. Бельтюкова, доктор химических наук, профессор
Е.В. Малинка, кандидат химических наук, доцент, *E-mail*: onahtan@mail.ru
В.Д. Бойченко, инженер
Ю.С. Ситникова, аспирант
кафедра пищевой химии
Одесская национальная академия пищевых технологийул. Канатная, 112, г. Одесса, Украина, 65039

Аннотация. В качестве люминесцентного сенсора для определения цитрат-ионов предложен комплекс иттрий (III) - рутин - цитрат-ион с соотношением компонентов 1:1:1. Установлены оптимальные условия образования разнолигандного комплекса, определены его спектрально-люминесцентные характеристики (максимумы длин волн люминесценции и возбуждения). Выбраны оптимальные условия комплексообразования: оптимальные концентрации растворов – хлорида иттрия (III), рутина, цитрата натрия. Разработана методика люминесцентного определения цитрат-ионов в газированных безалкогольных напитках, основанная на использовании молекулярной люминесценции рутина в разнолигандном комплексе Y(III) - Rut - Cit.

Ключевые слова: цитрат - ионы, люминесценция, ион иттрия (III), рутин.

ВИЗНАЧЕННЯ ЦИТРАТ - ІОНІВ В СОЛОДКИХ БЕЗАЛКОГОЛЬНИХ НАПОЯХ ПО МОЛЕКУЛЯРНІЙ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ РУТИНУ В КОМПЛЕКСІ З ІТРИЄМ (III)

С.В. Бельтюкова, доктор хімічних наук, професор
О.В. Малинка, кандидат хімічних наук, доцент, *E-mail*: onahtan@mail.ru
В.Д. Бойченко, інженер
Ю.С. Ситникова, аспірант
Кафедра харчової хімії
Одеська національна академія харчових технологійул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039

Анотація. У якості люмінесцентного сенсора для визначення цитрат-іонів запропоновано комплекс ітрій (III) - рутин - цитрат-іон із співвідношенням компонентів 1:1:1. Встановлено оптимальні умови утворення різнолігандного комплексу, визначені його спектрально-люмінесцентні характеристики (максимуми довжин хвиль люмінесценції і збудження). Обрано оптимальні умови комплексоутворення: оптимальні концентрації розчинів – хлориду ітрію (III), рутину, цитрату натрію. Розроблено методику люмінесцентного визначення цитрат-іонів в солодких безалкогольних напоях, яка ґрунтується на використанні молекулярної люмінесценції рутину в різнолігандному комплексі Y(III) - Rut - Cit.

Ключові слова: цитрат-іони, люмінесценція, іон ітрію (III), рутин



Copyright © 2015 by author and the journal "Food Science and Technology".
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

Введение. Постановка проблемы

Высокие концентрации даже разрешённых пищевых добавок в современных продуктах питания наносят вред здоровью, поскольку влияние любого химического вещества на организм человека зависит как от индивидуальных особенностей организма, так и от количества воздействующего вещества. Контроль за правильным применением пищевых добавок, их качеством, фактическим содержанием в пищевых продуктах возлагается на технологическую службу предприятия – производителя и только выборочный контроль за применением пищевых добавок осуществляется СЭС. В этой связи разработка высокочувствительных методик обнаружения и количественного определе-

ния пищевых добавок в продуктах питания представляется актуальным.

Пищевая добавка Е-331 (натрий лимоннокислый) признана безопасной для жизни и здоровья человека и в этой связи очень широко используется в пищевой промышленности: как консервант, стабилизатор или усилитель вкуса в количестве от 2 до 40 мг/ 100 г продукта. Основное назначение цитрата натрия – усиление вкуса газированных напитков, имитирующих вкус цитрусовых.

Литературный обзор

Для определения цитрат-ионов в многокомпонентных системах предложены различные химические и физико-химические методы анализа [1,2]. Анализ научных публикаций, посвященных методам определения

цитрат-ионов, позволяет констатировать повышенный интерес к новым возможностям люминесцентной спектроскопии. Авторами [3] предложен сенсор на основе комплекса европия (III) с дикарбокситерпиридином. В присутствии цитрат-ионов наблюдается сдвиг длины волны люминесценции на 5 нм, а также увеличение интенсивности люминесценции ($I_{\text{люм}}$) комплекса и времени жизни возбужденного состояния ионов Eu(III). Введение моно- или дикарбоновых кислот – сульфат-, нитрат-, хлорид-, ацетат- или карбонат-анионов не оказывает значительного влияния на люминесцентные свойства этого комплекса. В работах [4,5] рассмотрено определение цитрат-ионов при помощи разрешённого во времени флуоресценции. В качестве флуоресцентного зонда используют комплекс европия с тетрациклином (TC) (Eu(III) – TC). Установлено образование тройных комплексов с соотношением компонентов Eu(III) : TC : Cit = 1:1:2 [6]. При этом наблюдается увеличение квантового выхода люминесценции и времени жизни возбуждённого состояния Eu(III). Метод основан на значительном увеличении $I_{\text{люм}}$ тройных комплексов, по сравнению с комплексом Eu - TC.

Для определения цитрат-ионов [7] предложены новые сенсоры, фоточувствительным элементом которых выступают комплексные соединения Eu (III) с цикленами, содержащими пиридиноксантеновый фрагмент (ПТК). Спектры люминесценции водных растворов комплекса ([Eu(III)-циклен-ПТК], записанные в процессе его титрования цитрат- и малат-ионами (рН 7,4, $\lambda_{\text{возб}} = 384$ нм), показали, что при увеличении концентрации цитрат-ионов ((8 – 1170) мкмоль/л) и малат-ионов ((0 – 20) мкмоль/л) наблюдаются значительные изменения в отношении интенсивностей полос люминесценции при 616 нм и 579 нм (в 6,5 раз и в 5 раз, соответственно).

Основная часть

Рассмотренные явления усиления или тушения эмиссии лантанидных люминесцентных зондов различными аналитами открывают новые возможности высокочувствительного определения соединений, не способных самостоятельно сенсифицировать 4f-люминесценцию.

Целью данного исследования было изучение возможности определения цитрат-ионов в безалкогольных напитках с использованием молекулярной люминесценции рутина в разнолигандном комплексе (РЛК) иона иттрия (Y(III)) с рутином (Rut) и цитрат-ионом (Cit).

Раствор цитрата натрия (0,01 моль/л) готовили растворением точной навески препарата в дистиллированной воде, раствор рутина (0,01 моль/л) – растворением точной навески препарата в этаноле. Хлорид иттрия готовили растворением высокочистого оксида (99,99 %) в хлористоводородной кислоте (1:1) с последующим удалением её избытка упариванием. Концентрацию иттрия (III) контро-

лировали комплексометрическим титрованием раствором комплексона III (0,01 моль/л) с индикатором арсеназо I в присутствии уротропина.

Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали с помощью спектрометра Cary Eclipse “Varian” (Австралия) с двойным источником света (ксеноновая лампа 150-W сплошного спектра и импульсная лампа). Значения рН растворов измеряли рН-метром ОР-211/1 (Radelkis). Измерения проводили при температуре (20 ± 2) °С.

Результаты исследования и их обсуждение. Комплексы ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) со многими органическими лигандами координационно не насыщены и способны к присоединению различных электроотрицательных лигандов, в том числе органических и неорганических анионов [7-10]. Известно, что этанольный раствор рутина при облучении УФ-светом ртутной лампы проявляет люминесцентные свойства, но интенсивность его люминесценции невелика. Однако, $I_{\text{люм}}$ лиганда в некоторых случаях может возрастать при комплексообразовании с ионами металлов, не имеющих собственного поглощения в видимой области спектра, например, с ионами Y (III), La (III), Sc (III), Al (III). При этом было обнаружено [11], что наиболее высокой интенсивностью люминесценции обладают комплексы с ионами Y (III). Поэтому в качестве люминесцентного сенсора для определения цитрат-ионов предложено использовать комплекс Y(III) - Rut.

Известно, что цитрат-ионы образуют разнолигандные комплексы в системе европий (III) – окситетрациклин, что приводит к значительному (в 25 раз) увеличению интенсивности люминесценции ионов Eu (III) [6]. В связи с этим можно было предположить, что цитрат натрия будет вступать во взаимодействие с координационно-ненасыщенным комплексом Y (III) - рутин, образуя разнолигандный комплекс, что могло бы приводить к увеличению $I_{\text{люм}}$ рутина. Экспериментально проведенные исследования показали, что в присутствии цитрат-ионов $I_{\text{люм}}$ комплекса Y (III) - рутин значительно возрастает. Спектр люминесценции комплекса Y (III) с рутином имеет максимум при $\lambda_{\text{изл.}} = 570$ нм (рис. 1), в присутствии цитрата натрия $I_{\text{люм}}$ комплекса Y (III) - рутин возрастает и максимум люминесценции сдвигается в коротковолновую область спектра ($\lambda_{\text{изл.}} = 522$ нм), что свидетельствует об образовании разнолигандного комплекса. Данное увеличение $I_{\text{люм}}$ можно объяснить тем, что полидентатный лиганд цитрат-ион координируется ионом Y (III) по карбоксильной и гидроксильной группам, что приводит к вытеснению молекул воды из внутренней сферы комплекса Y (III)-рутин и, как следствие, к увеличению $I_{\text{люм}}$ данного комплекса.

В спектре возбуждения комплекса Y(III) с рутином имеются 2 полосы с максимумами при 320 нм и 355 нм (рис.2). В присутствии цитрата натрия характер спектра изменяется, полоса сдвигается в коротковолновую область на 35 нм, интен-

сивность полосы возрастает в несколько раз, что также свидетельствует об образовании разнолигандного комплекса.

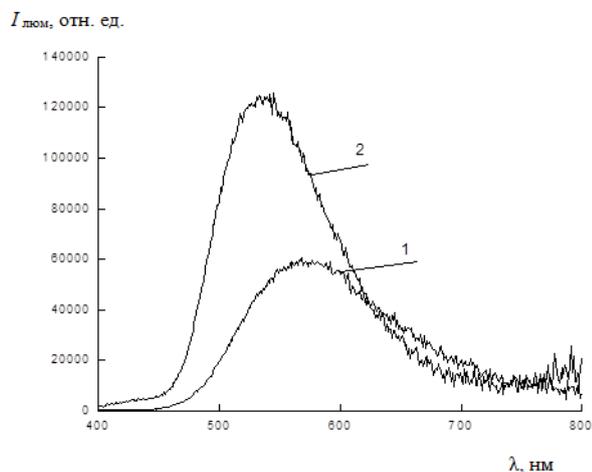


Рис. 1. Спектр люминесценции комплекса Y(III) – Rut в отсутствие (1) и в присутствии Cit (2)

С целью оптимизации аналитического сигнала изучено влияние кислотности среды, поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также концентрации всех компонентов системы Y(III) - Rut - Cit на интенсивность люминесценции комплекса.

Известно, что еще одним из факторов, позволяющим увеличивать $I_{\text{люм}}$, является использование жидких наносистем – мицелл и микроэмульсий на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ). Солюбилизация компонентов аналитической реакции в таких жидких наносистемах способствует их дегидратации, изменению протолитических, таутомерных свойств, увеличению устойчивости комплексов, эффективности переноса энергии и заряда, сближению компонентов реакции и т.д. В системе Y(III) - Rut - Cit изучено влияние ПАВ различной природы (Тритон X-100, Твин-80, лаурилсульфат натрия, цетилапиридиний хлорид и бромид, октадецилпиридиний и цетилапириметиламмоний хлориды)

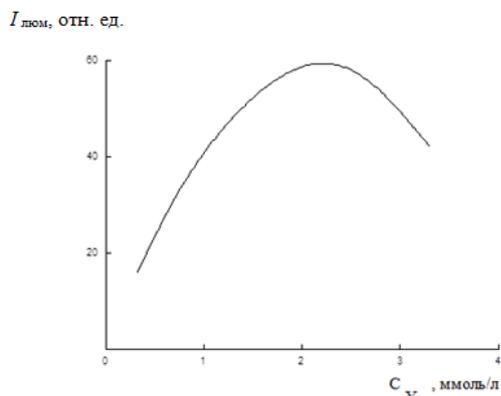


Рис.3. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Y(III) - Rut - Cit от концентрации иттрия (III)

Присоединение второго лиганда приводит к уменьшению безызлучательной дезактивации энергии возбуждения.

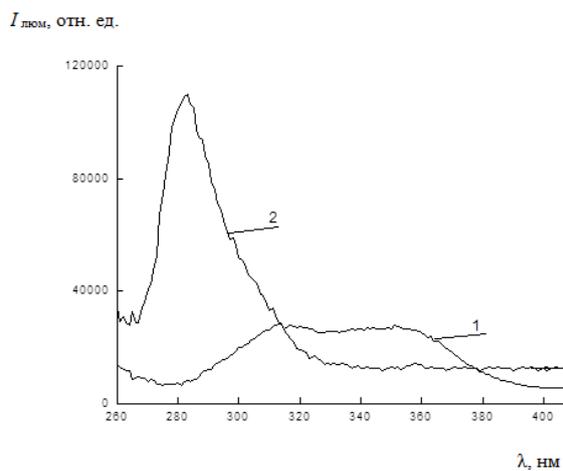


Рис. 2. Спектр возбуждения комплекса Y(III) – Rut в отсутствие (1) и в присутствии Cit (2)

на люминесцентные свойства разнолигандных комплексов. Установлено, что перечисленные ПАВ существенно не влияют на $I_{\text{люм}}$ данного комплекса.

Максимальная $I_{\text{люм}}$ в системе Y(III) - Rut - Cit наблюдается при pH 6,5 – 7,5, поэтому определение проводят в присутствии раствора уротропина с массовой долей 4 %. При постоянной концентрации цитрат-ионов (1×10^{-3} моль/л) изучены зависимости $I_{\text{люм}}$ от концентрации Y(III) (рис. 3) и Rut (рис. 4) для комплекса Y(III) - Rut - Cit.

Как видно из рисунков, максимальная $I_{\text{люм}}$ наблюдается при концентрациях Y(III) (2×10^{-3} моль/л) и Rut (5×10^{-4} моль/л). Данные концентрации Y(III) и Rut были использованы для дальнейших исследований. Линейная область зависимости $I_{\text{люм}}$ комплекса от концентрации Y(III) и Rut наблюдается в диапазоне концентраций иттрия $(0,3 - 2) \times 10^{-3}$ моль/л (рис. 3) и рутина $(1 - 5) \times 10^{-4}$ моль/л (рис. 4).

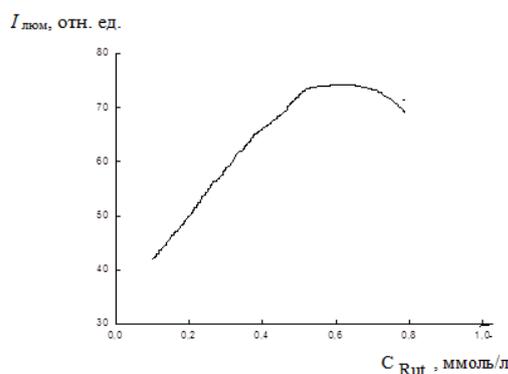


Рис. 4. Зависимость $I_{\text{люм}}$ комплекса Y(III) - Rut - Cit от концентрации рутина

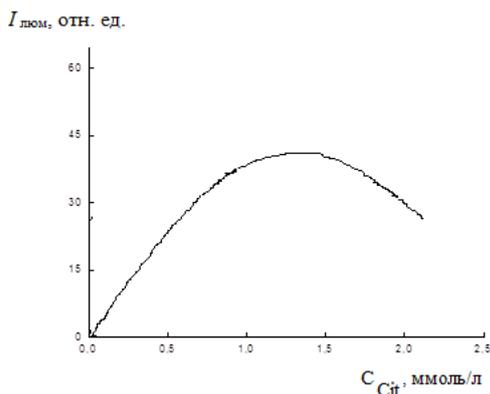


Рис.5. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ комплекса Y(III) - Rut - Cit от концентрации Cit

Соотношения компонентов в комплексе Y(III) – Rut - Cit, установленные в оптимальных условиях методом ограниченного логарифмирования, составляют 1:1:1.

Комплекс Y(III) - Rut - Cit использован в качестве новой аналитической формы для определения цитрат-ионов. На основании проведенных исследований разработана методика определения цитрат-ионов в сладких безалкогольных напитках.

Таблица 1 – Результаты определения цитрата натрия в сладких безалкогольных напитках (n = 5, P = 0,95)

№	Название товара	Торговая марка	Содержание цитрата натрия (мг/ 100мл)	S _r , %
1	Sprite со вкусом лимона и лайма	«КОКА- КОЛА»	15,6±1,00	6,3
2	Njoy лимон, лайм, мята	«ПИЛСНЕР»	14,3±0,97	6,8
3	7 Up лимон-лайм	«ПЕПСИКО»	12,8±0,83	6,5
4	Аквалайф Мохито	«АКВАЛАЙФ»	7,5±0,57	8,5
5	Лимонад	«Биола»	10,5±0,71	7,7

Как видно из таблицы, во всех образцах найден цитрат натрия, от 7,5 мг/мл в напитке Аквалайф Мохито до 15,6 мг/мл в напитке Sprite со вкусом лимона и лайма, однако не все производители указывают его наличие в продукте на этикетке, что классифицируется как информационная фальсификация пищевого продукта,

Выводы

Разработана методика люминесцентного определения цитрат-ионов в газированных безалкогольных напитках, основанная на использовании молекулярной люминесценции рутина в разнолигандном комплексе Y(III) - Rut - Cit. Методика выгодно отличается от существующих отсутствием токсичных реагентов, дорогостоящего оснащения, непродолжительным временем анализа, позволяет осуществлять быстрый скрининг различных сладких безалкогольных напитков.

Список литературы:

- Pohloudek – Fabini, R. Organische analyse / R.Pohloudek – Fabini, Th. Beyrich // Leipzig: Academische verlagsgesellschaft – 1975. – P. 159-161.
- Parker, D. pH-insensitive, ratiometric chemosensor for citrate using europium luminescence / D. Parker, J. A Yu // Chem. Commun. – 2005. – P. 3141-3143.
- Kozhevnikov, V.N. Strong emission increase of a dicarboxyterpyridene europium (III) complex in the presence of citrate and hydrogen peroxide / V.N. Kozhevnikov, C. Mandl, S. Miltschitzky, A. Duerkop, O.S. Wolfbeis, B. Koenig // Inorg. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 358. – P. 2445-2448.
- Lin, Z. Fluorescent imaging of citrate and other intermediates in the citric acid cycle / Z. Lin, M. Wu, M. Schaferling, O.S. Wolfbeis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2004. – Vol. 43. – P. 1735-1738.

5. Егорова А.В., Вітюкова К.О., Бельтюкова С.В. Спосіб кількісного визначення цитрат – іонів. ПАТ. 8244 А Україна МКІ № 33/15, № И200501469; заявл. 17.02.05; опубл. 15.07.05. Бюл. №7.
6. Yegorova A. Determination of citrate in tablets and of oxytetracycline in serum using europium (III) luminescence / A. Yegorova, E. Vityukova, S. Belyukova, A. Duerkop // *Microchem. J.* — 2006. — Vol. 83. — P. 1-6.
7. Brunet, E. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications / E. Brunet, O.J uanes, J.C. Rodriguez-Ubis // *Current Chem. Biol.* –2007.–Vol. 1. – P. 11-39.
8. Leonard J.P. and Gunnlaugsson T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices / J.P. Leonard, T. Gunnlaugsson // *J. Fluorescence.* – 2005. – Vol. 15, № 4. – P. 585-595.
9. Bunzli J.-C.G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging // *Chem. Rev.* - 2010. - Vol. 110.-P. 2729-2755.
10. Yu., Parker D. Synthesis of a europium complex for anion-sensing involving regioselective substitution of cyclen // *Eur. J. Org. Chem.* – 2005. – P. 4249-4252.
11. Belyukova, S. Sorption-luminescent determination of antioxidants as the indicator of quality of vegetative raw materials / S. Belyukova, A. Bychkova // «First International Conference on Luminescence of Lanthanides (ICLL-1)». – Odessa, 2010. – P. 81
12. Бельтюкова С.В., Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение рутина в фармацевтических препаратах / С.В. Бельтюкова С.В., А.А. Бычкова // *Науковий вісник Ужгород. нац. ун-т. Хімія.* – 2008.– Вип.19-20. – С. 93-98.

DETERMINATION OF CITRAT –IONS IN SWEET SOFT DRINKS ON MOLECULAR LUMINESCENCE OF ROUTINE IN COMPLEX WITH YTTRIUM (III)

S.V. Belyukova, professor, doctor of chemical sciences

E.V. Malinka, associate professor, candidate of chemical sciences, E-mail: onahtan@mail.ru

V.D. Boychenko Engineer

Y. S. Sitnikova graduate student

Odessa National Academy of Food Technologies 112 Kanatnaya Str., 65039, Odessa, Ukraine

Abstract. As a luminescent sensor for citrate-ions definition it is suggested to use a complex yttrium (III) - rutin - citrate-ion with a ratio of components 1:1:1. Optimum conditions of mixed-ligand complex formation are determined, his spectral and luminescent characteristics (wavelength maximum of luminescence and excitement) are defined. Optimum conditions of a complex formation are chosen: optimum concentration of solutions - yttrium chloride (III), rutin, trisodium citrate. The method of luminescent determination of citrate - ions in sweet soft drinks, based on the use of a rutin's molecular luminescence in the mixed-ligand complex Y(III) - Rut - Cit is developed. The detection limit of citrate-ion in sweet soft drinks is $2,7 \cdot 10^{-3}$ mg/ml. A method advantageously differs from existing by absence of toxic reagents, expensive equipment, by short duration of analysis, allows to carry out rapid skringing of different sweet soft drinks.

Keywords: a citrate-ions, luminescence, ion of yttrium (III), rutin.

References

1. Pohloudek – Fabini R., Beyrich Th. *Organische analyse.* Leipzig: Academische verlagsgesellschaft; 1975.
2. Parker D, Yu JA. pH-insensitive, ratiometric chemosensor for citrate using europium luminescence. *Chem. Commun.* 2005 Jul; 7(25): 3141-3143.
3. Kozhevnikov VN, Mandl C, Miltschitzky S, Duerkop A, Wolfbeis OS, Koenig B. Strong emission increase of a dicarboxyterpyridene europium (III) complex in the presence of citrate and hydrogen peroxide. *Inorg. Chim. Acta.* 2005 Jan; 358: 2445-2448.
4. Lin Z, Wu M, Schaferling M, Wolfbeis OS. Fluorescent imaging of citrate and other intermediates in the citric acid cycle. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004 Mar; 43(13): 1735-8.
5. Ehorova AV, Vitiukova KO, Beltiukova SV, inventors; A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of NAU (Odesa, Ukraine), assignee. Sposib kilkisnoho vyznachennia tsytrat – ioniv. Ukrainian patent UA 8244 15 Jul 05. Ukrainian.
6. Yegorova A, Vityukova E, Belyukova S, Duerkop A. Determination of citrate in tablets and of oxytetracycline in serum using europium (III) luminescence. *Microchem. J.* 2006 Jan; 83(1):1-6.
7. Brunet E, Juanes O, Rodriguez-Ubis JC. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications. *Current Chem. Biol.* 2007 Jan; 1(1): 11-39.
8. Leonard JP, Gunnlaugsson T. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices. *J. Fluorescence.* 2005 Aug; 15(4): 585-95.
9. Bunzli J-CG. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.* 2010 Feb; 110(5): 2729-2755.
10. Yu J, Parker D. Synthesis of a europium complex for anion-sensing involving regioselective substitution of cyclen. *Eur. J. Org. Chem.* 2005 Oct; 20: 4249-4252.
11. Belyukova S, Bychkova A. Sorption-luminescent determination of antioxidants as the indicator of quality of vegetative raw materials. First International Conference on Luminescence of Lanthanides (ICLL-1); 2010 Sep 5-9; Odessa, UA; c2010. p. 81.
12. Beltiukova SV, Bychkova AA. Sorbtsonno-liumynestsentnoe opredelenye rutyna v farmatsevticheskykh preparatakh. *Naukovyi visnyk Uzhhorod. nats. un-t. Khimii.* 2008; (19-20): 93-98.

Отримано в редакцію 18.03.2016

Прийнято до друку 15.04.2016