



УДК 621:681

TO DEVELOPING A DEVICE BASED ON A LUMINESCENT SENSITIVE ELEMENT FOR DETERMINING ANTIOXIDANT ACTIVITY BY OXYGEN CONCENTRATION**V.Kh.Shamsutdinova¹, J.Abdukamilov²**^{1,2}Tashkent State Technical University

Address: 2 Universitetskaya st., 100095, Tashkent city, Republic of Uzbekistan

¹E-mail: vinera.shamsutdinova@mail.ru, Phone: +998-90-174-77-63 (м.);²E-mail: jabdukamilov@mail.ru, Phone: +998-90-128-70-60 (м.).

Abstract: The article analyzes the main photophysical processes involving excited phosphor and oxygen molecules and reveals the relationship between the oxygen concentration and the integrated luminescence intensities in the absence and presence of oxygen. It is shown that the implementation of the method based on the measurement of the energy characteristics of luminescence can be brought to instrumentation by using a relatively simple measuring technique. In addition, a description is given of available devices for measuring the concentration of oxygen in liquid and gaseous media based on optical methods, and also their disadvantages are identified. A device is proposed for the quantitative determination of the antioxidant activity of a sample by oxygen concentration based on the integrated luminescence intensities of the luminescence in the absence and in the presence of oxidized oxygen. The structural diagram and principle of operation of the proposed device are illustrated. The results of the work can be applied in determining the antioxidant activity of food products.

Key words: photophysical processes, phosphor and oxygen molecules, integrated luminescence intensity, antioxidant activity.

Аннотация: Мақолада қўзғалган люминофорлар ва кислород молекулалари иштирокида оптик усулларнинг асосий фотофизикавий жараёнлари кўриб чиқилиб, кислород концентрацияси ва люминесценциянинг интеграл интенсивлиги ўртасидаги боғлиқлик аниқланган. Люминесценциянинг энергетик тавсифларини аниқлашга асосланган усулни амалга оширишда нисбатан содда ўлчов техникасидан фойдаланиш мумкинлиги кўрсатилган. Бундан ташқари, оптик усулларга асосланган суяқлик ва газларда кислород концентрациясини аниқлаш учун бир неча қурилма ўрганилиб, уларнинг камчиликлари аниқланган. Оксидланган кислород мавжуд бўлганда ва мавжуд бўлмаганидаги люминесценциянинг интеграл интенсивликлари асосида кислород концентрацияси бўйича намунанинг антиоксиданти фаоллигини миқдорий аниқлаш учун қурилма таклиф этилган. Таклиф этилган қурилманинг структуравий схемаси ва ишлаш принципи баён этилган. Иш натижалари озиқ-овқат sanoati маҳсулотларининг антиоксиданти фаоллигини аниқлаш учун қўлланилиши мумкин.

Таянч сўзлар: фотофизикавий жараёнлар, люминофорлар ва кислород молекулалари, люминесценциянинг интеграл интенсивлиги, антиоксиданти фаоллиги.

Аннотация: В статье выполнен анализ основных фотофизических процессов с участием возбужденных молекул люминофоров и кислорода и выявлена зависимость между концентрацией кислорода и интегральными интенсивностями люминесценции в отсутствие и в присутствии кислорода. Показано, что реализация метода, основанного на измерении энергетических характеристик люминесценции, может быть доведена до приборного воплощения путем использования сравнительно простой измерительной техники. Кроме того, дано описание имеющихся устройств для измерения концентрации кислорода в жидких и газообразных средах, основанные на оптических методах, а также выявлены их недостатки. Предложено устройство для количественного определения антиоксидантной активности образца по концентрации кислорода на основе интегральных интенсивностей свечения люминесценции в отсутствие и в присутствии окислившегося кислорода. Проиллюстрированы структурная схема и принцип работы предложенного устройства. Результаты работы могут быть применены при определении антиоксидантной активности продуктов пищевой промышленности.

Ключевые слова: фотофизические процессы, молекулы люминофоров и кислорода, интегральная интенсивность люминесценции, антиоксидантная активность.

Введение

Антиоксиданты в качестве веществ, предотвращающих зарождение и развитие свободно-радикальных процессов окисления в объектах органического и неорганического происхождения, находят все более широкое применение в химической, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Особенно широко антиоксиданты применяются в составе биологически активных добавок, косметических средств, фармацевтической промышленности. Лавинообразный рост подобной продукции предъявляет серьезные требования к сертификации товара.

В настоящее время в нормативных документах стран СНГ не существует единого показателя антиоксидантной активности подобных препаратов. Для проверки их качества используются длительные, трудоемкие, не всегда сопоставимые и неточные исследования, опирающиеся иногда на неаттестованные методики. Необходимость введения новых методик и приборов, обеспечивающих надежные результаты по определению суммарной антиоксидантной активности подобных препаратов, является злободневной проблемой, от решения которой зависит качество, эффективность и безопасность предлагаемых на рынке продуктов [1].

К настоящему времени разработано большое число методов по определению содержания антиоксидантов в продуктах природного и искусственного происхождения и их активности. Однако литературные данные по этому вопросу носят разрозненный характер, ориентированы на разные модельные системы, опираются на существующие требования о характере их действия на радикалы различной природы.

Кроме того, в последнее время значительно возрос интерес к оптическим методам и фотофизическим процессам с участием возбужденных молекул сорбированных органических люминофоров и кислорода, а также твердотельных люминесцентных чувствительных элементов для определения содержания кислорода в составе жидкостей.

Основная часть

Основные фотофизические процессы с участием возбужденных молекул люминофоров и кислорода можно представить в виде:



где S_0 , S_1 , T_1 – синглетное, основное, первое возбужденное и триплетное состояние молекулы люминофора; 3O_2 , 1O_2 – основное триплетное и первое возбужденное синглетное состояние молекулярного кислорода; k_i – константы скоростей соответствующих процессов.

Установлено, что процессы тушения возбужденных состояний люминофоров молекулярным кислородом происходят в комплексах люминофор-кислород по обменному механизму. Высокая эффективность этого взаимодействия приводит к тому, что в жидких средах процессы тушения возбужденных состояний всегда лимитируются диффузией, и константа скорости обмена энергией с точностью до спинового фактора равна диффузионной константе.

Определение концентрации кислорода можно проводить по тушению синглетных и триплетных состояний люминофоров, измеряя энергетические (интегральную интенсивность свечения) и кинетические характеристики излучательной дезактивации возбужденных

состояний. Аналитическое выражение для энергетических характеристик можно записать следующим образом:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + kP_{O_2}, \quad (6)$$

где I_0 , I – соответственно интегральные интенсивности люминесценции в отсутствии и в присутствии кислорода; k – константа Штерна-Фольмера, равная $k = kd t_0$ (здесь t_0 – время жизни возбужденного состояния люминофора в отсутствии кислорода); P_{O_2} – парциальное давление кислорода.

В случае экспоненциального затухания люминесценции и диффузионного тушения возбужденных молекул кислородом время жизни возбужденного состояния связано с концентрацией кислорода следующим образом:

$$\frac{t_0}{t} = 1 + kP_{O_2}, \quad (7)$$

где t_0 и t – соответственно времена жизни возбужденного состояния люминофора в отсутствии и в присутствии кислорода.

Приборная реализация способа определения концентрации кислорода сопряжена со сложностями. Во-первых, измерение времени жизни синглетного состояния ($t \approx 10^{-9}$ с) (реакции (1) и (2)) связано не только с необходимостью использования достаточно громоздких лазеров, но и со значительными трудностями создания быстродействующей высокочастотной измерительной техники для обработки сигналов. Во-вторых, в случае тушения триплетных состояний молекулярным кислородом (реакции (3) – (5)) возникает проблема неэкспоненциальности затухания долгоживущей люминесценции, обусловленной возникновением высокоэффективной синглет-триплетной аннигиляции (реакции (4)).

Вместе с тем, следует отметить, что метод измерения кинетических характеристик может оказаться полезным для определения достаточно высоких концентраций кислорода при наличии люминофоров, характеризующихся временем t_0 , сравнимым с величиной kd . С другой стороны, реализация метода, основанного на измерении энергетических характеристик люминесценции, может быть доведена до приборной воплощения путем использования сравнительно простой измерительной техники.

Выражение (7) можно привести к следующему виду:

$$\% = 100 \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) = 100 \left(1 - \frac{1}{1 + X} \right), \quad (8)$$

где $X = t_0 \cdot kd \cdot P_{O_2}$.

Из (8) видно, люминесценции будет определяться концентрацией кислорода независимо от того, какие значения или t выбраны в качестве аргумента. И кривая тушения будет иметь один и тот же вид, определяемый выражением (8).

Кроме того, можно сделать вывод, что по интегральным интенсивностям люминесценции в отсутствии и в присутствии кислорода можно судить об концентрации кислорода.

В работе рассмотрены примеры реализации и применения данных фотофизических процессов.

Известно устройство для измерения концентрации кислорода в газообразных и жидких средах [2], содержащее оптически связанные импульсный источник светового излучения, кислородный люминесцентный сенсор, фотоприемное устройство и электрическую схему измерения и управления длительностью светового импульса, которая содержит электрически связанные ждущий генератор для возбуждения импульсного источника светового излучения, две схемы сравнения измеряемого сигнала с задаваемым значением, блок формирования фиксирующих напряжений, блок выделения временного интервала, пропорционального времени затухания люминесценции, ограничитель длительности возбуждающих импульсов,

блок выборки-хранения, микроконтроллер для преобразования измеренных величин в концентрацию кислорода и блок индикации.

Устройство работает следующим образом. Импульс с запускающего выхода контроллера в начальный момент времени поступает на первый вход генератора, схемотехнически выполненного в виде моностабильного генератора (ждущего мультивибратора) со вторым входом для прерывания генерируемого импульса. Импульс с первого выхода генератора поступает на импульсный источник света. Световой поток источника света начинает возбуждать люминесцирующий кислородный сенсор, контактирующий с исследуемой средой, в которой необходимо определить концентрацию кислорода. Световой поток люминесценции преобразуется в фото приёмном устройстве в пропорциональный электрический сигнал, который поступает на компаратор, на второй вход которого подано постоянное напряжение $U_{огр}$. При измерении небольших концентраций кислорода выходной сигнал фото приёмного устройства в некоторый момент времени достигает значения $U_{огр}$ и компаратор формирует сигнал в виде перепада напряжения, поступающего на второй вход генератора и прерывает формирование импульса с его выхода. При этом выключается импульсный источник света и прекращается возбуждение кислородного сенсора.

Недостатком устройства является недостаточная точность устройства, связанная с появлением ошибки измерения, так как время измерения затухания определяется через измерение амплитуды сигнала. Известно, что амплитуда люминесценции изменяется со временем, например, из-за изменения характеристик источника излучения, что является источником ошибки для этого устройства. Кроме того, устройство не позволяет измерять малые концентрации кислорода (менее 0.01%)

Известен анализатор для измерения концентрации кислорода в жидкостях и газе [3], содержащий импульсный источник излучения, кислородный люминесцирующий сенсор, фото – приёмное устройство, выход которого через предусилитель и усилитель связан с выходом схемы привязки уровня, состоящей из трех детекторов для измерения амплитуды и интенсивности затухающей длительной люминесценции, схему сравнения сигнала детектора для измерения амплитуды затухающей длительной люминесценции с источником опорного напряжения, схему сравнения выходов двух детекторов для измерения интенсивности затухающей длительной люминесценции, синхронизатор, связанный с управляющими входами детекторов, блок питания импульсного источника излучения, преобразователь напряжения в частоту и преобразователь частоты в концентрацию кислорода, выход которого связан со входом устройства отображения.

Недостатком является малая точность устройства, которая связана с сигналом рассогласования обратной связи схемы в результате влияния измеряемого кислорода на опорный сигнал, а также с погрешностями системы автоматической настройки. При малых интенсивностях свечения и относительно малых периодах времени (порядка 1 секунды) возникает соотношение полезного сигнала схемы к шуму, что приводит к понижению точностных характеристик при изменении концентрации кислорода.

Нами предложено устройство для количественного определения антиоксидантной активности по концентрации кислорода в образце, структурная схема которого представлена на рис. 1 [4]. Оно работает следующим образом.

После подачи питания от импульсного блока питания 1 на источник излучения 2 свет падает на светофильтр 3, а от него на специальную камеру-кювету 4 с образцом и реакционной смесью, в которой расположен чувствительный к кислороду элемент 5, выполненный в виде пластины из абсорбата германия, где в качестве активатора люминесценции использован краситель акрифлавин оптически связанным через светофильтр 6 с фотоприемником 7 усилитель постоянного тока 8. Усиленный сигнал фотоприемника 7 от усилителя 8 подается на вход первого АЦП 9 и схему сравнения 10, где осуществляется наложение сигналов и вырабатывается последовательность импульсов или сигнал рассогласования. Далее сигнал от усилителя 8 подается на информационный первый вход микропроцессора 13, на второй вход

которого подается усиленный с помощью усилителя 11 и преобразованный с помощью второго АЦП 12 сигнал рассогласования на выходе схемы сравнения 10. В микропроцессоре 13 идет количественная оценка отношения и между интегральными интенсивностями люминесценции в отсутствии и в присутствии окислившегося кислорода по формуле Штерна-Фольмера. Далее информация от микропроцессора 13 передается на вход устройства отображения информации 14, где и выводится количественная оценка антиоксидантной активности (способности) образца.

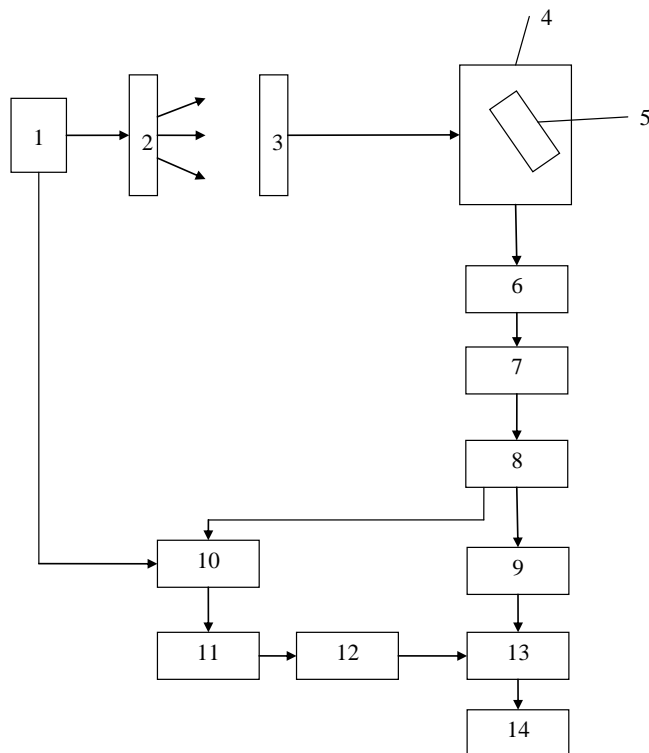
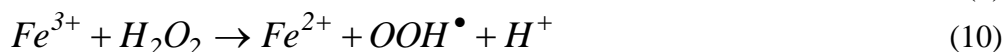
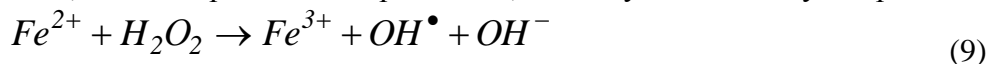


Рис. 1. Структурная схема устройства для количественного определения антиоксидантной активности по концентрации кислорода образца:

1 – блок питания импульсный; 2 – источник излучения; 3,6 – светофильтры люминесценции; 4 – специальная камера-кювета; 5 – чувствительный элемент; 7 – фотоприемник; 8,11 – усилители; 9, 12 – АЦП; 10 – схема сравнения; 13 – микропроцессор; 14 – устройство отображения информации.

Кроме того, для выявления антиоксидантных свойств образца в специальной камере-кювете используется реакционная смесь – раствор перекиси водорода и железного катализатора, который используется для окисления широкого спектра реакций [5]. При этом наблюдается реакция окисления кислорода при наличии антиоксидантов в образце. Он генерирует как пероксильные, так и гидроксильные радикалы, поэтому их можно суммировать.



Как можно заметить, ионы двухвалентного и трехвалентного железа могут быть использованы для катализа реакции. При соединении с дигидрофталазиндионом (таким как люминол) наблюдается свечение, интенсивность которого и характеризует антиоксидантную активность образца, определяемую по формуле Штерна-Фольмера.

Заключение

Таким образом, в статье рассмотрена реализация оптического метода определения антиоксидантной активности продуктов по интегральной интенсивности свечения люминесценции в присутствии и отсутствии окислившегося кислорода. Результаты

исследования могут быть применены при определении качества продуктов по антиоксидантной активности в пищевой промышленности.

References:

1. SHamsutdinova V.H. Issledovanie e`lektrohimicheskikh svoystv vesh'estv i metodik opredeleniya antioksidantnoy aktivnosti obrazcov // MTJ «Himicheskaya tehnologiya. Kontrol' i upravlenie» № 2 (62), 2015, s. 21-25.
2. Pat. 2172948. Ustroystvo dlya izmereniya koncentracii kisloroda v gazoobrazny'h i jidkih sredah / Opubl. 27.08.2001.
3. Pat. 2156969 RU. Analizator dlya izmereniya koncentracii kisloroda v jidkostyah i gaze / Opubl. 2000.
4. Pat. IAP 2019 0257 UZ. Ustroystvo dlya opredeleniya antioksidantnoy aktivnosti. / Opubl. 13.06.2019.
5. Fenton HJH, 1894, J. Chem. Soc.65, 899-910