

УДК 543.544.6.422.

## СЕЛЕКТИВНІСТЬ СОРБЦІЙНО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МОРИНУ

О. Сташків<sup>1\*</sup>, В. Василечко<sup>2,3</sup>, Р. Гамерник<sup>2</sup>, Г. Гришук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ВНКЗ ЛОР “Львівська медична академія ім. А. Крупинського”,  
вул. Дорошенка, 70, 79000 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>3</sup>Львівський торговельно-економічний університет,  
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна  
e-mail: olgastashkiv@ukr.net

Вивчено можливість сорбційно-люмінесцентного визначення морину в присутності інших флавоноїдів. З'ясовано, що чимало антиоксидантів не заважають визначенню морину сорбційно-люмінесцентним методом на основі композиції “клиноптилоліт–Yb(III)–морин”. Найсуттєвіший вплив на люмінесценцію досліджуваного люмінофору мають кверцетин, рутин та хлорогенова кислота.

*Ключові слова:* клиноптилоліт, концентрування, люмінесценція, флавоноїди.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6201.139>

### 1. Вступ

Флавоноїди містяться у фруктах, овочах, горіхах, лікарських травах, чаї та каві. Сьогодні відомо понад 5 000 флавоноїдів, які мають широкий спектр біологічної активності: протимікробну, Р-вітамінну, спазмолітичну, протизапальну, протититоксичну, репаративну, гепатопротекторну гіпоглікемічну, протисклеротичну та ін. Крім того, флавоноїди беруть участь в окисно-відновних процесах, виконуючи антиоксидантну функцію [1, 2]. Антиоксиданти нейтралізують шкідливі для організму вільні радикали, які викликають руйнування білкових молекул ДНК. Саме для регулювання вільно-радикальних процесів в організмі застосовують біологічно-активні сполуки, які мають антиоксидантні властивості [3]. Оскільки останнім часом зростає інтерес до флавоноїдів, які мають біологічну активність, то розробка простих експресних методик їхнього визначення є актуальною. Для визначення вмісту флавоноїдів поряд з іншими використовують сорбційно-люмінесцентні методи.

Одним із ефективних способів підвищення чутливості та селективності люмінесцентного визначення є закріплення визначуваного елемента на твердій матриці. Такою матрицею можуть бути полімери, солі та оксиди важких металів, а також цеоліти. Внаслідок сорбції досліджуваного компонента на твердих носіях утворюються жорсткі структури, які сприяють зменшенню міжмолекулярного

переносу енергії, крім того, наявний ефект концентрування [4]. Сорбційно-люмінесцентний метод часто використовують для визначення неорганічних [4–8] та органічних [9–11] речовин. Цей метод дає можливість поєднувати сорбційне концентрування речовин з наступним люмінесцентним визначенням безпосередньо в сорбенті, не проводячи десорбції.

Йони ітербію(III), зв'язані в комплекс з деякими органічними лігандами, проявляють достатньо інтенсивну люмінесценцію. При чому світлова енергія поглинається органічною частиною молекули комплексу, далі відбувається внутрішньомолекулярний перенос енергії від органічного ліганду до йона Yb(III) [4, 12, 13]. У такому випадку енергія передається через триплетний стан органічної частини молекули, який за своєю енергією має бути близьким до рівня збудженого стану йона лантаноїду. Сорбція Yb(III) на твердій матриці, зокрема на цеоліті, підвищує інтенсивність люмінесценції. Сорбований Yb(III) може утворювати комплекси з органічними компонентами.

Автори [12] досліджували здатність йонів ітербію до люмінесценції в комплексах з багатьма органічними лігандами. При чому достатньо сильна люмінесценція проявлялася у комплексі Yb(III) з морином (3,5,7,2',4'-пентагідроксифлавоном), який є одним з найпоширеніших біоантиоксидантів ряду флавоноїдів (рис. 1) і який широко застосовують у медицині. Цей антиоксидант входить до складу біологічно-активних добавок та інших фармацевтичних препаратів. Морин утворює хелатні комплекси з йонами багатьох p-, d- та f-елементів. Значно слабша люмінесценція ітербію простежувалася в його сполучі з іншим поширеним антиоксидантом – кверцетином.

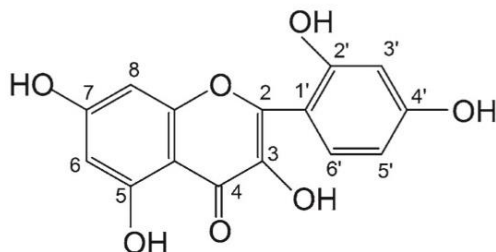


Рис. 1. Структурна формула морину

Fig. 1. Structure of morin

На основі композиції “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” розроблена сорбційно-люмінесцентна методика визначення морину [14, 15].

На сьогоднішній день відомо багато методів визначення флавоноїдів, однак більшість з цих методів є складними [16]. Переважно, вони дають інформацію лише про загальний вміст флавоноїдів у зразках [1]. Тому метою нашої роботи було вивчити можливість сорбційно-люмінесцентного визначення морину в присутності інших флавоноїдів.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Клиноптилоліт, який використовували у дослідженнях, одержано з Сокириницького родовища на території Закарпатської області. Цей цеоліт містить 85–90% (масової частки) основного компонента. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий склад: SiO<sub>2</sub> – 67,29;

TiO<sub>2</sub> – 0,26; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,32; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,26; FeO – 0,25; MgO – 0,99; CaO – 3,01; Na<sub>2</sub>O – 0,66; K<sub>2</sub>O – 2,76; H<sub>2</sub>O – 10,90 [17]. Зразки цеоліту подрібнювали на кульовому млині і відбирали фракцію зерен розміром 0,20 – 0,31 мм. Далі сорбент промивали дистильованою водою і висушували за кімнатної температури. Зразки клиноптилоліту нагрівали за температури 50 °С впродовж 2,5 год у сушильній шафі WSU 200 (Німеччина), а тоді охолоджували в ексікаторі.

Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Стандартний розчин солі Yb(III) з C<sub>Yb(III)</sub> = 1,0 мг/мл готували розчиненням наважки металевого ітербію (чистота 99,9 %) в HNO<sub>3</sub> (1:1). Робочі розчини Yb(III) готували розведенням стандартного.

Розчини морину, кварцетину, рутину, гіперозиду, лютеоліну, ферулової кислоти, апігенін-7-глікозиду, розмаринової кислоти, кавової кислоти, апігеніну, хлорогенової кислоти, галової кислоти, кемпферолу готували розчиненням їх точних наважок в етанолі.

Спектри фотолюмінесценції вимірювали на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23. Люмінесценцію зразків “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” збуджували випромінюванням світлодіода 365 нм (P=3 Вт). Зразки розміщували в металевій кюветі у фіксованому положенні.

Величину рН розчинів вимірювали рН-метром 150-МІ з комбінованим електродом за кімнатної температури.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Спектри збудження та люмінесценції люмінофору “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” показано на рис. 2. Максимум поглинання комплексу Yb(III) з морином є в області 345–370 нм, тому люмінесценцію збуджували випромінюванням світлодіода λ=365 нм. Найбільшу інтенсивність люмінесценції при λ=978 нм було обрано як аналітичний параметр для кількісного визначення Yb(III) [14, 15].

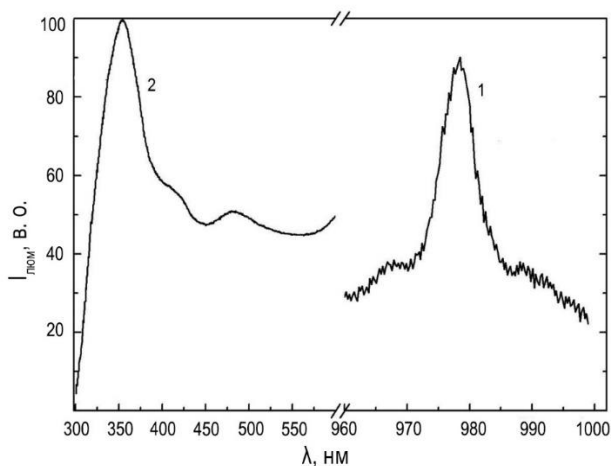


Рис. 2. Спектр люмінесценції люмінофору “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” (1) та спектр збудження (2)  
Fig. 2. Emission spectrum of the clinoptilolite–Yb(III)–morin (1) and the excitation spectrum (2)

Зразки люмінофорів на основі композиції “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” отримано шляхом сорбції Yb(III) з їхніх водних розчинів клиноптилолітом у режимі ТФЕ при рН 8,0. Клиноптилоліт попередньо прогрівали при 50 °С в сушильній шафі протягом 2,5 год й охолоджували в ексікаторі за кімнатної температури. Відповідне рН розчину солі Yb(III) створювали за допомогою боратного буферного розчину з рН 8,0, концентрація якого в кінцевому об’ємі становила  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М. Одержаний розчин пропускали через концентрувальний патрон, наповнений 0,60 г сорбенту, зі швидкістю 5,0 мл/хв, використовуючи перистальтичну помпу. Після цього 50 мл дистильованої води пропускали через патрон з такою самою швидкістю.

Зразок “клиноптилоліт–Yb(III)” висушували за кімнатної температури, а тоді переносили у конічну колбу об’ємом 100 мл. У колбу вливали 25,0 мл водно-етанольного  $2,6 \cdot 10^{-4}$  М розчину морину з рН 8,0. Вміст етанолу у цьому розчині був 6 % (об.). Отриману суміш у конічній колбі струшували за допомогою електрострушувача протягом години. Після цього розчин зливали, а люмінофор висушували за кімнатної температури. Інтенсивність люмінесценції одержаного люмінофору вимірювали при  $\lambda = 978$  нм.

Для дослідження селективного визначення морину в присутності інших антиоксидантів до розчину морину додавали різні кількості кверцетину, рутину, гіперозиду, лютеоліну, ферулової кислоти, апігенін-7-глікозиду, розмаринової кислоти, кавової кислоти, апігеніну, хлорогенової кислоти, галової кислоти, кемпферолу. При чому вміст етанолу був однаковим у всіх досліджуваних розчинах. За допустимі кратні вмісти антиоксидантів приймалися значення, за яких зниження інтенсивності люмінесценції було менше, ніж 10 %.

З’ясовано, що сорбційно-люмінесцентний метод [14, 15] спроможний визначити морин у присутності багатьох інших антиоксидантів (АО) (див. табл.).

Допустимі вмісти антиоксидантів, що не впливають на інтенсивність люмінесценції зразків “клиноптилоліт–Yb(III)–морин”

$$(C_{\text{морин}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})$$

Permissible contents of antioxidants that do not affect the luminescence intensity of the samples clinoptilolite–Yb(III)–morin ( $C_{\text{morin}} = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ )

Антиоксидант	Допустиме співвідношення ( $C_{\text{АО}}/C_{\text{морин}}$ )
Розмаринова кислота	5
Гіперозид, ферулова кислота, апігенін, кемпферол	3
Лютеолін	2
Галова кислота, кавова кислота, апігенін-7-глікозид	1
Рутин, хлорогенова кислота	0,5
Кверцетин	0,2

Найбільший вплив на люмінесценцію люмінофору на основі композиції “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” має поширений флавоноїд кверцетин. Ми пояснюємо це тим, що кверцетин також утворює люмінесціюючий комплекс з Yb(III) [12]. Вплив інших антиоксидантів (рутин, хлорогенова кислота) під час сорбційно-люмінесцентного визначення морину також, імовірно, пов’язаний із конкурентною здатністю утворювати комплексні сполуки з Yb(III).

#### 4. Висновки

Досліджено можливість сорбційно-люмінесцентного визначення морину на основі композиції “клиноптилоліт–Yb(III)–морин” у присутності інших біоантиоксидантів. Цей метод дає можливість, зокрема, визначати морин за наявності 5-кратних надлишків розмаринової кислоти, 3-кратних надлишків гіперозиду, ферулової кислоти, апігеніну та кемпферолу, 2-кратного надлишку лютеоліну. Отже, цей сорбційно-люмінесцентний метод можна використовувати для визначення морину з метою оцінки якості екстрактів лікарських рослин, які застосовують у харчовій і фармацевтичній промисловості як біологічно-активні добавки.

1. *Popova, Ya. V., Mazulin, O. V.* Spectrophotometric determination of flavonoid content in the grass *Cirsium vulgare* (Savi) Ten. and *Cirsium arvense* (L.) Scop. // *Young Scientist: Pharmaceutical science*. 2015. Vol. 5(20). P. 48–50 (in Ukrainian).
2. *Khan Z. N., Khan S., Chen Y., Wan P.* In vitro antimicrobial activity of the chemical constituents of *Cirsium arvense* (L.) Scop // *J. Med. Plant Res.* 2013. Vol. 7(25). P. 1894–1898. DOI: <https://doi.org/10.5897/JMPR2013.5090>
3. *Montoro P., Braca A., Pizzi C., De Tommasi N.* Structure – antioxidant activity relationships of flavonoids isolated from different plant species // *Food Chemistry*. 2005. Vol. 92, No. 2. P. 349–355.
4. *Meshkova S. B., Doga P. G.* Increasing sensitivity of the luminescent determination of lanthanides using their complexes // *J. Analyt. Chem.* 2020. Vol. 75, No. 3. P. 286–303 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1061934820030144>
5. *Tan X., Ren X., Chen C., Wang X.* Analytical approaches to the speciation of lanthanides at solid-water interfaces // *Trend. Anal. Chem.* 2014. Vol. 61. P. 107–132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.010>
6. *Binnemans K.* Lanthanide-based luminescent hybrid materials // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. P. 4283–4374. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr8003983>
7. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. Sorption – luminescence method for determination of terbium using Transcarpathian clinoptilolite // *Talanta*. 2017. Vol. 174. P. 486–492. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.052>
8. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kalychak Ya. M., Vasylechko L. O.* et al. Sorption-luminescence method for determination of europium using acid-modified clinoptilolite // *Appl. Nanosci.* 2019. Vol. 9. P. 1145–1153. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0878-6>
9. *Li H., Li P.* Luminescent materials of lanthanoid complexes hosted in zeolites // *Chem. Commun.* 2018. Vol. 54. P. 13884–13893. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8CC07440B>
10. *Wang Y., Li H.* Luminescence materials of zeolite functionalized with lanthanides // *Cryst. Eng. Commun.* 2014. Vol. 16. P. 9764–9778. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CE01455C>
11. *Beltyukova S. V., Bychkova A. A.* Sorption-luminescent determination of morin in vegetative raw materials // *Visnyk ONU*. 2008. Vol. 13(12). P. 91–97 (in Russian).
12. *Poluektov N. S., Meshkova S. B., Korovin Yu. V.* Excitation of the luminescence of the ytterbium(III) ion by intramolecular energy transfer // *Rep. USSR Acad. Sci.* 1983. Vol. 273(6). P. 1422–1424 (in Russian).
13. *Meshkova S. B., Kiriya A. V., Topilova Z. M., Levshov S. M.* Methods of increasing the sensitivity of luminescent determination of lanthanides using their complex compounds // *Visnyk Kharkiv Univ. Ser. Chem.* 2008. Vol. 16 (39), No. 820. P. 59–75 (in Russian).

14. *Stashkiv O., Vasylechko V., Gamernyk R., Gryshchouk G., Zelinskiy A.* Sorption-luminescence method for determination of ytterbium and morin using Transcarpathian clinoptilolite // Book of Abs. Int. Conf. ICEPOM-12. Kamianets-Podil'skii, 2020. – P. 153.
15. *Stashkiv O., Vasylechko V., Gamernyk R., Gryshchouk G., Zelinskiy A., Koliada L.* Luminescence-based determination of ytterbium(III) and morin in solution using sorption by Transcarpathian clinoptilolite // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862468>
16. *Shi C., Meng I., Deng C.* Facile synthesis of magnetic graphene and carbon nanotube composites as a novel matrix and adsorbent for enrichment and detection of small molecules by MALDI-TOF MS // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 20778–20785. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2JM34745H>
17. *Tarasevich Y. I., Polyakov V. E. Penchov V. Z. et al.* Ion-exchange qualities and structural features of clinoptilolites of various deposits. *Khim Technol Vody.* 1991. Vol. 13, No. 2. P. 132–140 (in Russian).

#### SELECTIVITY OF SORPTION-LUMINESCENCE DETERMINATION OF MORIN

**O. Stashkiv<sup>1\*</sup>, V. Vasylechko<sup>2,3</sup>, R. Gamernyk<sup>2</sup>, G. Gryshchouk<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Andrey Krupynskii Lviv Medical Academy, Doroshenko Str., 70, 79000 Lviv, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

<sup>3</sup>*Lviv University of Trade and Economics, Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine  
e-mail: olgastashkiv@ukr.net*

One of the effective ways to increase the sensitivity and selectivity of the luminescent determination is to fix the detectable element on a solid matrix. Such a matrix can be natural zeolites, in particular clinoptilolite. Sorption-luminescent method is often used to determine inorganic and organic substances. This method makes it possible to combine the sorption concentration of substances with the subsequent luminescent determination directly in the sorbent without desorption. Ytterbium(III) ions, complexed with some organic ligands, are characterized with intense luminescence. A rather strong luminescence is observed in the complex of Yb (III) with morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone), which is one of the most common bioantioxidants of a number of flavonoids and is widely used in medicine. This antioxidant is part of dietary supplements and other pharmaceuticals. Based on the composition clinoptilolite–Yb(III)–morin developed sorption-luminescent method for the determination of morin.

To date, many methods are known for the determination of flavonoids, but most of these methods are complex. Preferably, they provide information on the total flavonoid content in the samples. The possibility of sorption-luminescent determination of morin based on the composition clinoptilolite–Yb(III)–morin in the presence of other bioantioxidants was investigated. This method allows, in particular, to determine morin in the presence of 5-fold excess of rosemary acid, 3-fold excess of hyperoside, ferulic acid, apigenin and kaempferol, 2-fold excess of luteolin. Thus, this sorption-luminescent method can be used to determine morin to assess the quality of extracts of medicinal plants used in the food and pharmaceutical industries as biologically active additives.

*Keywords:* clinoptilolite, preconcentration, luminescence, flavonoids.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2020

Прийнята до друку 18.05.2021