

Спектральные зависимости оптического поглощения и показателя преломления композиции из Родамина Б, в молекулярной форме иммобилизованного в полимерной пленке, от концентрации ионов свинца в воде

© И.Ю. Денисюк, А.А. Рыбиков[✉], Ю.А. Игнатъева

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rybikov.a.a@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2020 г.
В окончательной редакции 09.12.2020 г.
Принята к публикации 29.12.2020 г.

Исследована зависимость адсорбционных и рефрактометрических параметров полимерной композиции, содержащей Родамин Б в молекулярном состоянии, от концентрации ионов свинца. Исследованные зависимости положены в основу экспресс-метода определения концентрации ионов свинца в воде, показана его высокая чувствительность, составляющая 0.001 mg/l, что ниже предельно допустимой концентрации. Применение нерастворимого в воде красителя в качестве материала, чувствительного к наличию ионов свинца, показывает возможность создания стабильного сенсора на основе исследованного эффекта. Рассмотрено применение метода нарушенного полного внутреннего отражения для определения концентрации свинца по указанным выше оптическим параметрам.

Ключевые слова: тяжелый металл, Родамин Б, спектроскопия, рефрактометрия, фотополлимер, сенсор, свинец, НПВО.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50787.285-20

Введение

В последнее время остро стоит вопрос загрязнения воды промышленными отходами. Наиболее опасным загрязнителем водоемов являются тяжелые металлы. Тяжелые металлы попадают в воду совместно с отходами промышленности и непосредственно из хранилищ и полигонов как через грунтовые воды, так и при аварийных ситуациях. Токсические эффекты такого тяжелого металла как свинец известны со времен Римской империи. Эти свойства обусловлены способностью свинца заменять цинк и кальций, а следовательно, взаимодействовать с серой и кислородом, которые образуют химические связи металлов и белков. Свинец преимущественно накапливается в почках, вызывая патогенное повреждение митохондрий, внутриклеточное истощение глутатиона, апоптоз, образование свободных радикалов и другие заболевания [1]. Вследствие этого в процессе контроля водоемов на предмет содержания загрязнений данные о наличии, концентрации и источнике поступления тяжелых металлов являются первостепенными. В настоящее время описаны методы определения содержания тяжелых металлов в воде, такие как фотометрия, атомно-абсорбционная спектрофотометрия, флуориметрия и другие. Перечисленные методы дают высокоточную оценку концентрации тяжелых металлов, но их применение не оперативно, трудоемко и требует квалификации, не являясь при этом экспресс-диагностикой. Решением стоящих при измерении проблем может стать

создание оптического сенсора тяжелых металлов на основе композиции из Родамина Б в молекулярной форме, иммобилизованного в полимерной пленке. Работа сенсора основана на изменении оптических спектров поглощения и отражения комплексобразующего красителя при взаимодействии с ионами тяжелых металлов.

В работе [2] молекулы Родамина Б были адсорбированы на поверхности каолина, а тяжелый металл находился в растворе. Отмечена высокая чувствительность амплитуды максимума в спектре поглощения от типа и концентрации ионов. Недостатком метода является необходимость измерения диффузных спектров пропускания, что обусловлено большими размерами частиц каолина, на котором адсорбирован родамин.

В работе [3] показана высокая чувствительность спектра поглощения при взаимодействии Родамина и тяжелых металлов. Как следствие, основной задачей является создание сенсора с матрицей, в которой иммобилизован Родамин Б, при условии проникновения воды с содержанием тяжелых металлов, а также необходимо обеспечить сохранность молекулярного состояния Родамина Б.

В настоящей работе используется метод, примененный при иммобилизации ксиленового оранжевого в полимерном геле [4] и иммобилизации Родамина Б в полимерном геле для определения влияния ионов меди [5]. В настоящей работе исследовано влияние ионов свинца на спектры Родамина Б в пленке гидрогеля. В работе рассмотрено моделирование сенсора на эффекте возникновения плазмон-поляритонного резонанса с

применением метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Плазмоны образуются в результате взаимодействия электромагнитной волны со свободной поверхностью наноразмерных металлов. Поверхностные плазмон-поляритоны (ППР) — это электромагнитные волны, которые распространяются по поверхности металлов. Возбуждение плазмонов требует правильной структурной схемы и может быть достигнуто только путем специальных методов, таких как НПВО. Непосредственное падение световой волны на поверхность металла не может возбудить плазмоны, поскольку волновой вектор падающей световой волны меньше, чем постоянная распространения поверхностной плазмонной волны. Позволяя падающему свету проходить через призму с высоким показателем преломления, волновой вектор падающего света может быть модифицирован и согласован с постоянной распространения плазмон-поляритонной волны [6]. Таким образом, моделируется стандартная схема Кречмана, способная при данной конфигурации на возбуждение плазмонов. В состав входит призма из стекла марки К8, лазер, прибор с зарядовой связью и компьютер. На гипотенузной грани призмы нанесена наноразмерная плазмонная металлическая пленка, обычно 50 nm, из золота. Диэлектрическая пленка подбирается так, чтобы минимум отражательной способности стремился к нулю. Диэлектрик используют для защиты золотой пленки и улучшения характеристик отражательной способности. В литературе нет данных о использовании в качестве диэлектрика композиции из Родамина Б в молекулярной форме, иммобилизованного в полимерной пленке, оптические параметры которой меняются при наличии ионов свинца.

Условия эксперимента

Измерения спектров поглощения проводились на спектрофотометре UV-1800 Shimadzu. На рефрактометре ИРФ-454-Б2М проводились измерения показателя преломления, который изменялся в процессе добавлением ацетата свинца. Проведение измерений осуществлялось в твердой гелеобразной пленке (погружаемой в испытуемый раствор) для выяснения изменений спектра поглощения Родамина Б в присутствии малых концентраций ионов свинца.

Состав гидрогеля с иммобилизованным Родамином Б был разработан нами ранее в работе [4]. Основные компоненты поперечно сшитого гидрогеля: (2-carboxyethyl acrylate), (ethylene glycol phenyl ether acrylate), (trimethylolpropane) этоксилат — смесь фотополимеризующихся акрилатов с поперечной сшивкой, (polyethylene glycol) — водорастворимый полимер, связанный в сетке акрилатов. Ранее зафиксировано, что композит позволяет формировать пленки при фотополимеризации, а при погружении в воду разбухает в три раза за 2–3 min, обеспечивая транспорт ионов металла.

Гидрогелевая пленка с иммобилизованным в ней Родамином Б готовилась следующим

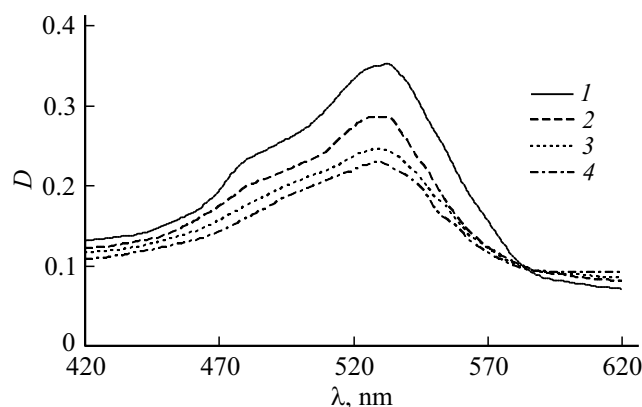


Рис. 1. Спектр оптической плотности пленки гидрогеля с красителем Родамином Б в зависимости от концентрации ионов свинца в воде: дистиллированная вода без ацетата свинца (1), концентрация ацетата свинца 0.001 (2), 0.005 (3), 0.01% (4).

способом. Смешивались полиэтиленгликоль (PEG, Aldrich № 94646), феноксиэтилакрилат (PEA, Aldrich № 407267), триметилолпропан этоксилат (1EO/OH) метиловый эфир диакрилат (TMP, Aldrich № 415871) и 2-карбоксиэтил акрилат (2-Car, Aldrich № 552348). Соотношение по весу 2-Car:TMP:PEA = 75:15:10 и 2-Car:PEG = 1:2. Поскольку PEG является твердым полимером, он растворялся в смеси мономеров при ультразвуковой активации. В полученную смесь добавлялся спиртовой раствор Родамина Б (0.1% порошка по общей массе смеси растворялось в изопропиловом спирте). После испарения спирта в смесь добавлялся инициатор УФ полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (Aldrich 19.611-8). Под действием УФ излучения проводилась фотополимеризация и получение твердой плёнки толщиной 16 μm.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для измерения спектра поглощения пленка толщиной 16 μm погружалась на 5 min в 100 ml дистиллированной воды для набухания, затем снимался спектр и определялся показатель преломления, далее добавлялся водный раствор $Pb(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ с прогрессивно увеличивающейся концентрацией. Концентрация варьировала в диапазоне от 0.001 до 0.01% путем добавления раствора, содержащего ионы свинца, так, чтобы измерения с увеличением концентрации свинца проводились на одном образце (рис. 1, 2).

Как видно из данных, представленных на рис. 1, 2, комплексообразование Родамина Б, иммобилизованного в гидрогеле, приводит к значительным изменениям как адсорбции — спектр поглощения, так и показателя преломления. Изменение обоих параметров однозначно

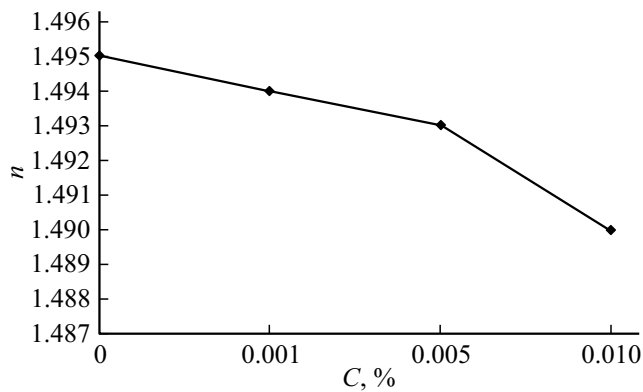


Рис. 2. Зависимость показателя преломления в пленке гидрогеля с красителем Родамином Б от концентрации ионов свинца в воде.

связано с концентрацией свинца в водном растворе и проявляется при минимальных концентрациях свинца. Наблюдаемая высокая чувствительность оптических параметров к концентрации свинца обусловлена, вероятно, эффектом накопления. Действительно, ионы свинца диффундируют в гидрогелевую пленку и взаимодействуют с Родамином Б, накапливаясь в ней. Процесс останавливается только по достижении равновесия реакции комплексообразования. Таким образом, изменение обоих оптических параметров может быть положено в основу работы сенсора определения свинца в воде, что и рассмотрено далее.

Родамин Б в молекулярной форме имеет большую величину экстинкции, до 10^6 , что затрудняет работу сенсора на основе оптической адсорбции, особенно при увеличении концентрации Родамина Б в пленке. Поэтому целесообразно использовать эффект НПВО для реализации в сенсоре. Полученные результаты позволили провести моделирование сенсора. Для моделирования сенсора использовался метод НПВО с применением уравнений Френеля для определения отражательной способности двухслойной структуры по схеме Кречмана (рис. 3).

Определялся угол полного внутреннего отражения $\theta_{\text{ПВО}}$ на гипотенузной грани призмы:

$$\theta_{\text{ПВО}} = \arcsin\left(\frac{n_{\text{воз}}}{n_e}\right) \left(\frac{180}{\pi}\right). \quad (1)$$

Здесь $n_e = 1.51872$ — показатель преломления стекла К-8. Количество слоев схемы $N = 2$ (золото и пленка с иммобилизованным в ней Родамином Б для различных концентраций свинца: 0, 0.001, 0.005, 0.01%). Исходя из зависимости поглощения от концентрации была выбрана длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 532 \text{ nm}$. Исходя из необходимости получения согласованных слоев была выбрана толщина слоя золота $h_{\text{зол}}$ и заданы диэлектрическая проницаемость ϵ , магнитная проницаемость μ : $h_{\text{зол}} = 43 \cdot 10^{-9} \text{ m}$, $\epsilon = -4.286 + 2.332i$, $\mu = 1$ [7]. Комплексную диэлектрическую проницаемость пленки с

иммобилизованным в ней Родамином Б при различных концентрациях свинца получали из значений коэффициента преломления $n_0 = 1.495$, $n_{a.c.0.001\%} = 1.494$, $n_{a.c.0.005\%} = 1.493$, $n_{a.c.0.01\%} = 1.490$ и значений коэффициента поглощения $k_0 = 0.352$, $k_{a.c.0.001\%} = 0.285$, $k_{a.c.0.005\%} = 0.244$, $k_{a.c.0.01\%} = 0.226$. Исходя из значения угла $\theta_{\text{ПВО}} = 41.201^\circ$, для построения отражательной способности выбран диапазон углов θ от 42° до 44° с шагом 0.1° . Диэлектрическая $\epsilon_{\text{пр}}$ и магнитная $\mu_{\text{пр}}$ проницаемости призмы из стекла марки К-8 имеют значения $\epsilon_{\text{пр}} = 2.307$, $\mu_{\text{пр}} = 1$. Диэлектрическая $\epsilon_{\text{воз}}$ и магнитная $\mu_{\text{воз}}$ проницаемости воздуха ($n_{\text{воз}} = 1.00029$) $\epsilon_{\text{воз}} = 1.001$, $\mu_{\text{воз}} = 1$. Коэффициенты поглощения призмы и воздуха определяли по следующим формулам:

$$\alpha_{\text{пр}}(\theta) = \sqrt{\frac{\mu_{\text{пр}}}{\epsilon_{\text{пр}}}} \cos\left(\frac{\theta \pi}{180}\right), \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{воз}}(\theta) = \sqrt{\frac{\mu_{\text{воз}}}{\epsilon_{\text{воз}}}} \cos\left[\arcsin\left[\sqrt{\frac{\epsilon_{\text{пр}} \mu_{\text{пр}}}{\epsilon_{\text{воз}} \mu_{\text{воз}}}} \sin\left(\frac{\theta \pi}{180}\right)\right]\right]. \quad (3)$$

Определяли волновой вектор $k_0 = 2\pi/\lambda$. Количество итераций согласно числу слоев $j = 2$. По следующей формуле определяли показатель преломления:

$$n(j) = \sqrt{\epsilon_{j-1} \mu_{j-1}}. \quad (4)$$

Суммарный угол отражения определяли как

$$\Theta(j, \theta) \arcsin\left[\arcsin\left[\frac{h_{j-1}}{n_j} \sin\left(\frac{\theta \pi}{180}\right)\right]\right]. \quad (5)$$

Коэффициент поглощения определялся как

$$\alpha(j, \theta) = \sqrt{\frac{\mu_j}{\epsilon_j}} \cos(\Theta(j, \theta)). \quad (6)$$

Характеристическую матрицу определяли как

$$A(j, \theta) = \begin{pmatrix} \cos[k_0 n_j h_{j-1} \cos(\Theta(j, \theta))] & \frac{-i \sin[k_0 n_j h_{j-1} \cos(\Theta(j, \theta))]}{\alpha(j, \theta)} \\ -i \alpha(j, \theta) \sin[k_0 n_j h_{j-1} \times \cos(\Theta(j, \theta))] & \cos[k_0 n_j h_{j-1} \times \cos(\Theta(j, \theta))] \end{pmatrix}. \quad (7)$$

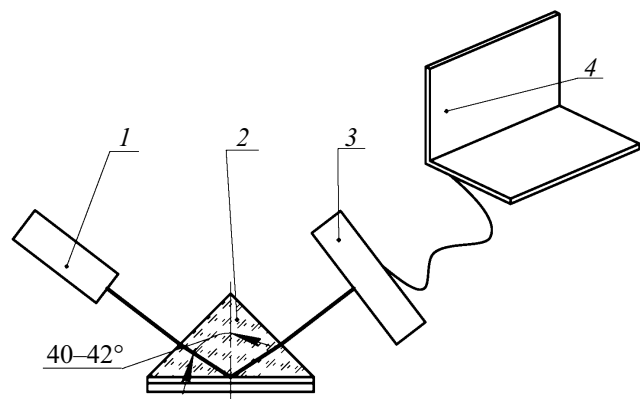


Рис. 3. Схема Кречмана: 1 — лазер, 2 — призма с золотом и пленкой гидрогеля с красителем, 3 — прибор с зарядовой связью, 4 — компьютер.

Характеристическую матрицу $B(\theta)$ определяли как

$$B(\theta) = \prod_{j=1}^N A(j, \theta). \quad (8)$$

По следующей формуле определяли коэффициент отражения $r(\theta)$ по амплитуде поля:

$$r(\theta) = \frac{[B(\theta)_{0,0} + B(\theta)_{0,1}\alpha_{\text{в03}}(\theta)]\alpha_{\text{пр}} - [B(\theta)_{1,0} + B(\theta)_{1,1}\alpha_{\text{в03}}(\theta)]}{[B(\theta)_{0,0} + B(\theta)_{0,1}\alpha_{\text{в03}}(\theta)]\alpha_{\text{пр}} + [B(\theta)_{1,0} + B(\theta)_{1,1}\alpha_{\text{в03}}(\theta)]}. \quad (9)$$

По следующей формуле определяли отражательную способность при различных концентрациях свинца:

$$R(\theta) = (|r(\theta)|)^2. \quad (10)$$

Результаты расчета представлены на рис. 4.

Рефрактометрическую чувствительность при различных концентрациях свинца определяли как

$$S = \left| \frac{\Delta\theta}{\Delta n} \right|. \quad (11)$$

Результаты расчета представлены на рис 5.

Коэффициент отражения представляет собой отношение интенсивностей падающего и отраженного света. При угле падения, превышающем критическое значение, имеет место полное внутреннее отражение. При критическом значении угла падения $\theta_{\text{ПВО}}$ коэффициент отражения минимален. При углах падения, отличающихся от критического, отражательная способность снова начинает увеличиваться. На рис. 4 показаны кривые отражательной способности ППР для согласованной золотой пленки с иммобилизированным в ней Родамином Б при различных концентрациях свинца. Изменяя концентрацию свинца в заданных пределах, наблюдаем изменение угла, соответствующего минимуму отражательной способности. Так, когда концентрация

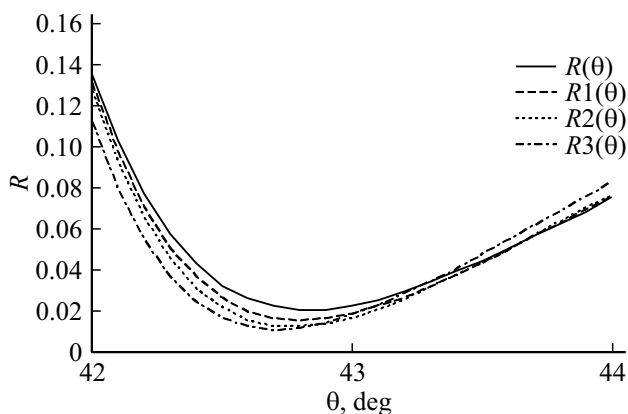


Рис. 4. Зависимость отражательной способности сенсора по схеме Кречмана со слоем золота и пленкой гидрогеля с красителем Родамином Б от концентрации ионов свинца в воде.

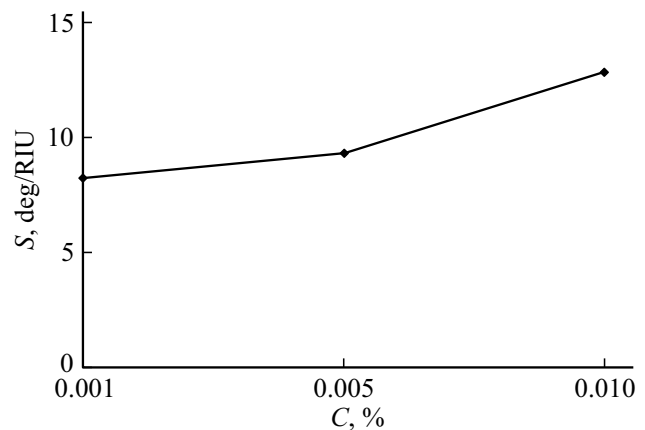


Рис. 5. Рефрактометрическая чувствительность сенсора по схеме Кречмана со слоем золота и пленкой гидрогеля с красителем Родамином Б в зависимости от концентрации свинца.

свинца нулевая, имеем минимум отражательной способности $R(\theta)$ при 42.831° . При концентрации свинца 0.001% имеем минимум отражательной способности $R1(\theta)$ при 42.797° . При концентрации свинца 0.005% имеем минимум отражательной способности $R2(\theta)$ при 42.768° . При концентрации свинца 0.01% имеем минимум отражательной способности $R3(\theta)$ при 42.71° . Известно, что изменение угла, соответствующего минимуму отражательной способности, приводит к изменению чувствительности [8]. Известно значение чувствительности $54^\circ/\text{RIU}$ [9]. Нами получено (рис. 5), что при концентрации свинца 0.001% рефрактометрическая чувствительность $S = 8.246^\circ/\text{RIU}$, при концентрации свинца 0.005% рефрактометрическая чувствительность $S = 9.341^\circ/\text{RIU}$, а при концентрации свинца 0.01% рефрактометрическая чувствительность $S = 12.826^\circ/\text{RIU}$. Полученные данные позволяют реализовать сенсор для обнаружения свинца на основе метода НПВО по схеме Кречмана со слоем золота и пленкой с иммобилизированным в ней Родамином Б для идентификации различных концентраций свинца. Чувствительность метода в соответствии с проведенными исследованиями не менее 0.001 mg/l , эта величина в десять раз ниже предельно допустимой концентрации по свинцу, равной 0.01 mg/l [10].

Выводы

Исследованы изменения спектров поглощения и зависимость показателя преломления композиции из Родамина Б, в молекулярной форме иммобилизованного в полимерной пленке, от концентрации свинца в воде. Подтверждено влияние свинца и характерный вид спектров адсорбционных параметров, полученных ранее в работе [5]. Максимальное значение оптической плотности уменьшается с повышением концентрации свинца — аналогично меди. Процесс комплексообразования Рода-

мина Б со свинцом, за счёт которого происходит изменение адсорбционных и рефрактометрических параметров полимерной композиции, а также нерастворимость красителя в воде позволяют создать сенсор на основе метода НПВО. Исследования показали, что при концентрации свинца 0.001% рефрактометрическая чувствительность $S = 8.246^\circ/\text{RIU}$, при концентрации свинца 0.005% рефрактометрическая чувствительность $S = 9.341^\circ/\text{RIU}$, а при концентрации свинца 0.01% рефрактометрическая чувствительность $S = 12.826^\circ/\text{RIU}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ахполова В.О., Брин В.Б. // Вестник новых медицинских технологий. 2020. Т. 27. № 1.
- [2] Wu L. et al. // Clays and Clay Minerals. 2019. V. 67. N 3. P. 244–251.
- [3] Kim H.N., Lee M.H., Kim H.J., Kim J.S., Yoon J. // Chemical Society Reviews. 2008. V. 37. P. 1465–1472.
- [4] Денисюк И.Ю., Игнатьева Ю.А., Успенская М.В., Фокина М.И. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. В. 6. С. 748.
- [5] Денисюк И.Ю., Галашева Е.Н., Успенская М.В. // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. В. 11. С. 1784.
- [6] Kaushik S., Tiwari U.K., Deep A., Sinha R.K. // Scientific Reports. 2019. V. 9. N 1. P. 1–11.
- [7] [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://refractiveindex.info/?shelf=3d&book=metals&page=gold>
- [8] Shankaran D.R., Miura N. // J. Phys. D. 2007. V. 40. N 23. P. 7187.
- [9] Терентьев В.С., Симонов В.А. // Автометрия. 2015. Т. 51. № 6. С. 89.
- [10] Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 „Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования“.