

Перспективный оптический сенсор на основе производного родамина Б для детектирования ионов железа и алюминия

Н. В. Белько¹, А. М. Мальтанова², Н. Ю. Брежнева², А. П. Луговский¹, J. Tedim³,
С. К. Позняк², М. П. Самцов¹

¹*Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь;*

²*Институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь; e-mail: annamaltanova@gmail.com*

³*Университет Авейру, Авейру, Португалия*

Исследована возможность детектирования различных ионов металлов при помощи производного родамина Б. Показано, что краситель образует комплексы с ионами Fe^{3+} и Al^{3+} , в результате чего в спектре электронного поглощения возникает новая полоса при 560 нм. Краситель проявляет высокую чувствительность к ионам Fe^{3+} и Al^{3+} , которые могут быть обнаружены при концентрации $>2,5$ мкмоль/л. Комплексы красителя с данными ионами не обладают высокой стабильностью: оптическая плотность в полосе поглощения в видимой области спектра уменьшается в 2 раза в течение нескольких часов. Исследованный краситель образует несколько типов стабильных комплексов с ионами Cu^{2+} . В присутствии ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} спектральные свойства красителя не изменяются.

Ключевые слова: родамины, ионы металлов, сенсоры, спектроскопия электронного поглощения.

Введение

Детектирование ионов металлов является важной задачей, поскольку они оказывают большое влияние на организм человека и окружающую среду [1]. Обнаружение таких ионов также имеет большую практическую значимость при диагностике ранних стадий коррозии металлов [2, 3]. Для этого могут применяться сенсоры, механизм действия которых основан на изменении спектрально-люминесцентных свойств в присутствии ионов металлов. Такие сенсоры обеспечивают высокую чувствительностью и селективностью, отличаются простотой применения. Большим потенциалом в этой области обладают производные родаминов, которые приобретают окраску в результате комплексообразования с некоторыми ионами металлов даже при их малой концентрации [1, 3]. В данной работе исследуются возможности детектирования различных ионов металлов по изменению спектральных свойств красителя FD1, являющегося производным родамина Б.

1. Материалы и методы

Краситель FD1, представляющий собой ацил-гидразон родамина Б (рис. 1), был синтезирован в НИИПФП им. А.Н. Севченко БГУ. Поскольку данное соединение малорастворимо в воде, его растворы готовили в смеси вода-ацетонитрил (25 мкмоль/л FD1, 50 об.% ацетонитрила/50 об.% воды).

В растворы FD1 добавляли следующие ионы металлов: Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Al^{3+} ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Cu^{2+} ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Co^{2+} ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Ca^{2+} ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Mg^{2+} ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Zn^{2+} (ZnCl_2). В работе были водно-ацетонитрильные растворы (50 об.% ацетонитрила/50 об.% воды) солей металлов. Концентрация ионов металлов в растворах FD1 варьировалась в пределах 2,5–250 мкмоль/л.

Спектры поглощения растворов регистрировали в кварцевых кюветах (1 см) при помощи спектрофотометра UV-1600PC (VWR).

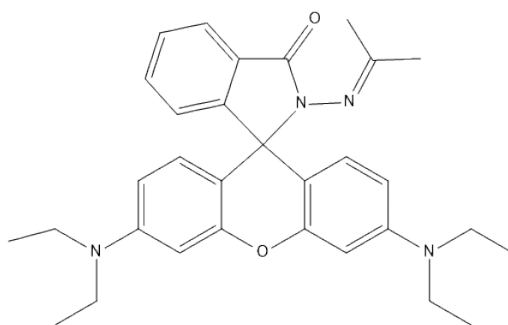


Рис. 1. – Структурная формула FD1.

2. Результаты и их обсуждение

В спектрах поглощения растворов FD1 присутствуют полосы при 194, 236, 273 и 311 нм, поглощение в видимой области практически не наблюдается (рис. 2).

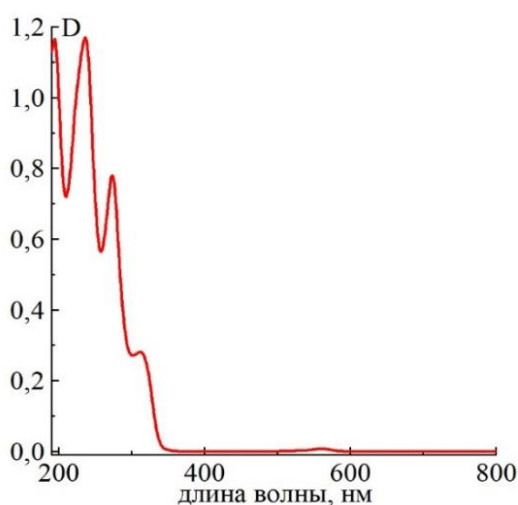


Рис. 2. – Спектр поглощения раствора FD1 концентрации 25 мкмоль/л в смеси вода-ацетонитрил.

При добавлении к раствору FD1 ионов Fe^{3+} в спектре поглощения появляется новая полоса при 560 нм, а полосы в области 200–350 нм уширяются и становятся менее интенсивными (рис. 3). Раствор приобретает видимую глазом малиновую окраску. Интенсивность полосы при 560 нм возрастает при повышении концентрации Fe^{3+} и достигает насыщения при $[\text{Fe}^{3+}] = 250$ мкмоль/л. Оптическая плотность при 560 нм снижается с течением времени после приготовления раствора, причем данная тенденция выражена сильнее при более высоких концентрациях Fe^{3+} . Полоса при 560 нм может быть достоверно детектирована даже при $[\text{Fe}^{3+}] = 2,5$ мкмоль/л.

В присутствии ионов Al^{3+} FD1 также демонстрирует наличие полосы поглощения при 560 нм. Интенсивность данной полосы возрастает в течение 10–60 мин (в зависимости от концентрации FD1) после приготовления раствора, а затем постепенно снижается. Как и в случае ионов Fe^{3+} , полоса при 560 нм может быть достоверно детектирована при $[\text{Al}^{3+}] = 2,5$ мкмоль/л.

Отклик FD1 на ионы Fe^{3+} и Al^{3+} качественно аналогичен. Однако оптическая плотность раствора при 560 нм в ~2 раза выше в случае ионов Fe^{3+} . Убывание оптической плотности при 560 нм происходит значительно медленнее в случае ионов Al^{3+} (при $[\text{Me}^{3+}] = 250$ мкмоль/л скорость изменения оптической плотности в ~15 раз меньше). Через 1 сутки после приготовления раствора полоса поглощения при 560 нм не регистрируется в обоих случаях.

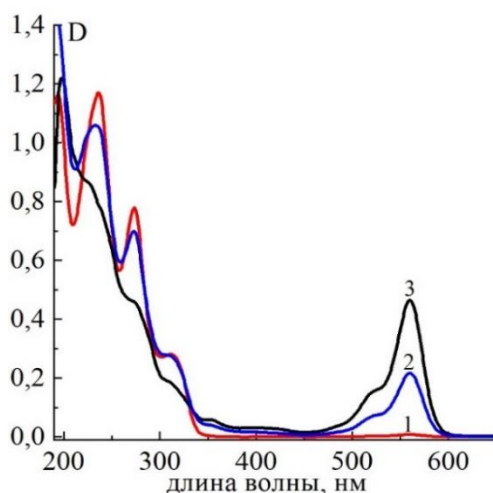


Рис. 3. – Спектр поглощения FD1 в исходном водно-ацетонитрильном растворе (1) и после добавления ионов Fe^{3+} (2, 3); концентрация FD1 25 мкмоль/л; концентрация Fe^{3+} 25 мкмоль/л (2) и 250 мкмоль/л (3).

Более сложные закономерности изменения спектра поглощения FD1 наблюдаются в присутствии ионов Cu^{2+} (рис. 4). В спектре проявляются новые полосы при 355, 556 и 705 нм. Интенсивность этих полос продолжает расти даже спустя ~20 ч после приготовления раствора.

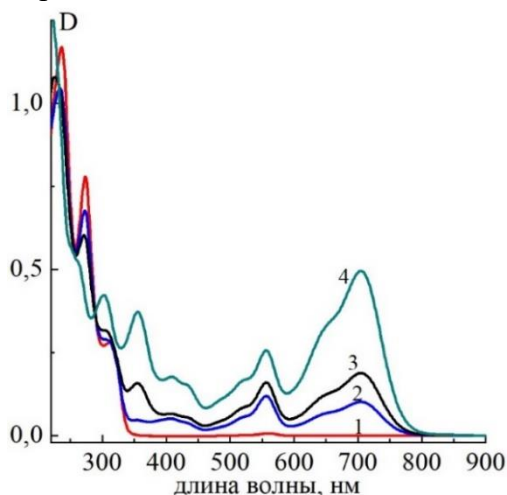


Рис. 4. – Спектр поглощения FD1 в исходном водно-ацетонитрильном растворе (1) и после добавления ионов Cu^{2+} (2-4); концентрация FD1 25 мкмоль/л. Спектр поглощения раствора FD1- Cu^{2+} через 5 мин (2), 270 мин (3) и 24 ч (4) после добавления ионов Cu^{2+} ($C = 250$ мкмоль/л).

В присутствии ионов Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} форма спектра поглощения FD1 остается неизменной, то есть FD1 не образуют окрашенных комплексов с вышеуказанными ионами.

Известно, что появление полосы поглощения FD1 при 560 нм обусловлено раскрытием пятичленного N-гетероцикла в результате комплексообразования с некоторыми ионами металлов [2, 3]. Как следует из представленных экспериментальных данных, данный процесс протекает в присутствии ионов Fe^{3+} и Al^{3+} . По всей видимости, при взаимодействии с ионами Cu^{2+} FD1 образует несколько типов комплексов. В дальнейшем механизм комплексообразования будет исследован при помощи хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Заклучение

Исследовано поведение красителя FD1, являющегося производным родамина Б, в присутствии различных ионов металлов при помощи спектроскопии электронного поглощения. FD1 образует комплексы с ионами Fe^{3+} и Al^{3+} , в результате чего в спектре поглощения проявляется новая полоса при 560 нм. Комплексы FD1- Fe^{3+} и FD1- Al^{3+} не обладают высокой стабильностью и распадаются в течение нескольких часов. Показано, что FD1 образует несколько типов комплексов с ионами Cu^{2+} и не образует комплексов с ионами Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} . С использованием FD1 возможно детектирование ионов Fe^{3+} и Al^{3+} при их концентрации $>2,5$ мкмоль/л. В дальнейшем будут исследованы флуоресцентные свойства комплексов FD1, что позволит понизить предел детектирования ионов металлов. Данный краситель может найти применение для экспресс-диагностики ранних стадий коррозии металлов.

Благодарности

Данная работа частично выполнена в рамках проекта COAT4LIFE (договор № 101007430) и проекта БРФФИ № X21M-073.

Литература

1. Czoik R., Zur L., Szpikowska-Sroka B., Poledniok J., Swinarew A. S., Pisarski W. A. Luminescence investigation of Fe (III)–rhodamine B complexes obtained by solvent extraction. *J. luminescence*. 2013. Vol. 139. P. 35–39.
2. Augustyniak A., Tsavalas J., Ming W. Early detection of steel corrosion via “turn-on” fluorescence in smart epoxy coatings. *ACS applied materials & interfaces*. 2009. Vol. 1, No. 11. P. 2618–2623.
3. Lv J., Yue Q. X., Ding R., Li W. H., Wang X., Gui T. J., Zhao X. D. Intelligent anti-corrosion and corrosion detection coatings based on layered supramolecules intercalated by fluorescent off-on probes. *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 118. P. 309–324.

A promising optical sensor based on a Rhodamine B derivative for iron and aluminum ions detection

N.V. Belko¹, H.M. Maltanova², N.Yu. Brezhneva², A.P. Lugovski¹, J. Tedim³,
M.P. Samtsov¹, S.K. Poznyak²

¹ *A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus;*

² *Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: annamaltanova@gmail.com*

³ *University of Aveiro, Aveiro, Portugal*

The potential of a Rhodamine B derivative to detect various metal ions was investigated. The dye under study formed complexes with Fe^{3+} and Al^{3+} ions. As a result, a new band at 560 nm was observed in the UV-vis absorption spectrum of the dye. The dye exhibited a high sensitivity towards Fe^{3+} and Al^{3+} ions with a detection limit of 2.5 μM . The complexes of the dye with Fe^{3+} and Al^{3+} ions were unstable and dissociated within several hours. The dye formed several types of stable complexes with Cu^{2+} ions. Spectral properties of the dye were unchanged in the presence of Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , and Mg^{2+} ions.

Keywords: Rhodamines, metal ions, sensors, UV-vis absorption spectroscopy.