

Джей Кью Ю¹, Ди Ян¹, Вай Хе^{1,2,3*}, Джей Джи Жу³, Вай Эл Ге¹, Джи Даблю Сонг^{1,2,3}

¹Центр инновационного сотрудничества в области передовых материалов органической химии провинции Хубей, Ухань, Китай;

²Ключевая лаборатория синтеза и применения органических функциональных молекул Министерства образования, Колледж химии и химического машиностроения, Университет Хубей, Ухань, Китай;

³Ключевая лаборатория регионального развития и реагирования на проблемы окружающей среды провинции Хубей, Ухань, Китай

ЗАЩИЩЕННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ Ag₂S ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНО-УСИЛЕННОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ В БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СЛЕДОВ Hg²⁺ В ВОДЕ

Разработаны хемосенсоры, основанные на прикрытых полиэтиленимином эмиссионных в ближней инфракрасной области квантовых точках Ag₂S(ПЭИ-Ag₂S QD) для детектирования Hg²⁺ на следовом уровне в воде с использованием принципа агрегации, стимулированной металлом. Было проведено флуоресцентное определение Hg²⁺ с применением квантовых точек ПЭИ-Ag₂S QD при различных значениях pH (pH 4; 7 и 10). В оптимальных условиях селективность разработанной системы по Hg²⁺ в отношении ионов других металлов была исключительно высокой, с пределами детектирования 0,5 нм при pH 4. Помимо этого, преимуществами предлагаемого подхода являются скорость, простота, низкий фон и низкая стоимость. Разработанный материал также является достаточно перспективным для специфического детектирования Hg²⁺ в реальных образцах воды. Изученный метод на основе ПЭИ-Ag₂S QD эффективен при использовании в природоохранных системах.

Ключевые слова: квантовые точки Ag₂S, флуоресценция в ближней инфракрасной области, стимулированная металлом агрегация, Hg²⁺.

ВВЕДЕНИЕ

Ион ртути (Hg²⁺) является одним из наиболее токсических металлов, представляющих серьезную опасность для здоровья и экосистем [1 – 2]. Отравление ртутью приводит к неврологическим, нефрологическим, иммунологическим, сердечным, моторным, репро-

дуктивным и генетическим расстройствам у людей. Поэтому ВОЗ, USEPA и ЕС сохранили строгий запрет на выбросы ртути в окружающую среду. Из-за ее высокой токсичности и широкого применения разработка быстрых, высокочувствительных и экономичных методов обнаружения Hg²⁺ является одной из приоритетных проблем в аналитической хи-

* Для листування: heyu@hubu.edu.cn

12. Dai Z., Zhang J.M., Dong Q.X., Guo N., Xu S.C., Sun B., Bu Y.H. Novel sorbents for mercury emissions control from coal-fired power plants. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* 2007. 15. P. 791–794.
13. Hu T., Yan X., Na W., Su X. Aptamer-based aggregation assay for mercury(II) using gold nanoparticles and fluorescent CdTe quantum dots. *Microchim. Acta.* 2016. 183, N7. P. 2131–2137.
14. Xia Y.S., Zhu C.Q. Use of surface-modified CdTe quantum dots as fluorescent probes in sensing mercury (II). *Talanta.* 2008. 75, N1. P. 215–221.
15. Ke J., Li X.Y., Shi Y., Zhao Q.D., Jiang X.C. A facile and highly sensitive probe for Hg(II) based on metal-induced aggregation of ZnSe/ZnS quantum dots. *Nanoscale.* 2012. 4. P. 4996–5001.
16. Li Z.Z., Zhang Q.Y., Huang H.Y., Ren C.J., Pan Y.J., Wang Q., Zhao Q. RGDS-conjugated CdSeTe/CdS quantum dots as near-infrared fluorescent probe: preparation, characterization and bioapplication. *J. Nanopart. Res.* 2016. 18, N12. P. 373–388.
17. Buffet P.E., Zalouk-Vergnoux A., Poirier L., Lopes C., Risso-de-Faverney C., Guibbolini M. Mouneyrac C. Cadmium sulfide quantum dots induce oxidative stress and behavioral impairments in the marine clam *Scrobicularia plana*. *Environ. Toxicol. Chem.* 2015. 34, N7. P. 1659–1664.
18. Liu L., Zhang J., Su X., Mason R.P. In vitro and In vivo assessment of CdTe and CdHgTe toxicity and clearance. *J. Biomed. Nanotechnol.* 2008. 4, N4. P. 524–528.
19. Kim J.H., Lee B.R., Choi E.S., Kim E., Kim H.R. Carcinogenic activity of PbS quantum dots screened using exosomal biomarkers secreted from HEK293 cells. *Int. J. Nanomed.* 2015. 10. P. 5513–5528.
20. O'Hara T., Seddon B., O'Connor A., McClean S., Singh B., Iwuoha E. Dempsey E. Quantum dot nanotoxicity investigations using human lung cells and TOXOR electrochemical enzyme assay methodology. *ACS Sens.* 2017. 2, N1. P. 165–171.
21. Wang C.X., Wang Y., Xu L., Zhang D., Liu M.X., Li X.W. Yang B. Facile aqueous-phase synthesis of biocompatible and fluorescent Ag₂S nanoclusters for bioimaging: tunable photoluminescence from red to near infrared. *Small.* 2012. 8, N20. P. 3137–3142.
22. Duman F.D., Hocaoglu I., Ozturk D.G., Gozuacik D., Kiraza A., Acar H.Y. Highly luminescent and cytocompatible cationic Ag₂S NIR-emitting quantum dots for optical imaging and gene transfection. *Nanoscale.* 2015. 7, N26. P. 11352–11362.
23. Luo J.D., Xie Z.L., Lam J.W.Y., Cheng L., Chen H.Y., Qiu C.F. Tang B.Z. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.* 2001. 18. P. 1740–1741.
24. Ding D., Li K., Liu B., Tang B.Z. Bioprobes based on AIE fluorogens. *Accounts Chem. Res.* 2013. 46, N11. P. 2441–2453.
25. Ding Y.B., Shi L.L., Wei H.A. "turn on" fluorescent probe for heparin and its oversulfated chondroitin sulfate contaminant. *Chem. Sci.* 2015. 6. P. 6361–6366.
26. Yan D., He Y., Ge Y.L., Song G.W. Fluorescence "turn on-off" detection of heparin and heparinase I based on the near-infrared emission polyethyleneimine capped Ag₂S quantum dots. *Sensor Actual., B.* 2017. 240. P. 863–869.
27. Wang L., Li B.Q., Xu F. High-yield synthesis of strong photoluminescent N-doped carbon nanodots derived from hydrosoluble chitosan for mercury ion sensing via smartphone APP. *Biosens. Bioelectron.* 2016. 79. P. 1–8.
28. Wang P., Zhao L.Y. Dual-emitting fluorescent chemosensor based on resonance energy transfer from poly (arylene ether nitrile) to gold nanoclusters for mercury detection. *Sensor Actual. B.* 2016. 230. P. 337–344.
29. Fang Q., Liu Q. An aqueous fluorescent probe for Hg²⁺ detection with high selectivity and sensitivity. *Lumin.* 2015. 30. P. 1280–1284.
30. Yang R., Ding X.J. A novel fluorescent sensor for mercury (II) ion using self-assembly of poly (diallyl dimethyl ammonium) chloride functionalized CdTe quantum dots. *Anal. Methods.* 2015. 7, N2. P. 436–442.
31. Li N., Dai J.K. β-Carboline-functionalized dithioacetal as Hg²⁺-selective fluorescence probe in water. *Spectrochim. Acta.* 2015. 136. P. 900–905.
32. Ma Y.H., Zhang Z., Xu Y.L., Ma M., Chen B., Wei L., Xiao L.H. A bright carbon-dot-based fluorescent probe for selective and sensitive detection of mercury ions. *Talanta.* 2016. 161. P. 476–481.
33. Zhu R., Zhou Y. Detection of Hg²⁺ based on the selective inhibition of peroxidase mimetic activity of BSA-Au clusters. *Ibid.* 2013. 117. P. 127–132.
34. Isaad J., Achari E.A. Azathia crown ether possessing a dansyl fluorophore moiety functionalized silica nanoparticles as hybrid material for mercury detection in aqueous medium. *Tetrahedron.* 2013. 69, N24. P. 4866–4874.

35. Yantasee W., Lin Y.H., Zemanian T.S., Fryxell G.E. Voltammetric detection of lead(II) and mercury(II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). *Analyst*.

Поступила в редакцію 20.10.2017

После доработки 12.03.2018

Принято к публикации 10.12.2019

Джей Кью Ю¹, Ді Ян¹, Вай Хе^{1,2,3*}, Джей Джи Жу³, Вай Ел Ге¹, Джи Даблю Сонг^{1,2,3}

¹Центр інноваційного співробітництва з передових матеріалів органічної хімії провінції Хубей, Вухань, Китай;

²Ключова лабораторія з синтезу і застосування органічних функціональних молекул Міністерства освіти, Коледж хімії і хімічного машинобудування, Університет Хубей, Вухань, Китай;

³Ключова лабораторія з регіонального розвитку і реагування на проблеми навколишнього середовища провінції Хубей, Вухань, Китай

*heyu@hubu.edu.cn

ЗАХИЩЕНІ ПОЛІЕТИЛЕНІМІНОМ КВАНТОВІ ТОЧКИ Ag₂S ДЛЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНО-ПОСИЛЕНОГО ДЕТЕКТУВАННЯ В БЛИЖНІЙ ІНФРАЧЕРВОНІЙ ОБЛАСТІ СЛІДІВ Hg²⁺ У ВОДІ

Розроблено хемосенсиори, засновані на прикритих (capped) поліетиленіміном емісійних в ближній інфрачервоній області квантових точках Ag₂S(PEI-Ag₂S QD) для детектування Hg²⁺ на слідовому рівні у воді, з використанням принципу агрегації, стимульованої металом. Було проведено флуоресцентне визначення Hg²⁺ із застосуванням квантових точок PEI-Ag₂S QD при різних значеннях рН (рН 4; 7 і 10). В оптимальних умовах селективність розробленої системи по Hg²⁺ відносно іонів інших металів була виключно високою, з границями детектування 0.5 нм при рН 4. Крім цього, перевагами пропонованого підходу є швидкість, простота, низький фон і низька вартість. Розроблений матеріал також є дуже перспективним для специфічного детектування Hg²⁺ в реальних зразках води. Вивчений метод на основі PEI-Ag₂S QD є ефективним для застосування в природоохоронних системах.

Ключові слова: квантові точки Ag₂S, флуоресценція в ближній інфрачервоній області, стимульована металом агрегація, Hg²⁺.

J.Q. You¹, D. Yan¹, Y. He^{1,2,3*}, J.G. Zhou³, Y.L. Ge¹, G.W. Song^{1,2,3}

¹Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Wuhan, China;

²Ministry-of-Education Key Laboratory for the Synthesis and Application of Organic Functional Molecules, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei University, Wuhan, China;

³Hubei Province Key Laboratory of Regional Development and Environment Response, Wuhan, China

*heyu@hubu.edu.cn

POLYETHYLENEIMINE-PROTECTED Ag₂S QUANTUM DOTS FOR NEAR-INFRARED FLUORESCENCE-ENHANCED DETECTION OF TRACE-LEVEL Hg²⁺ IN WATER

In this work, we have developed a near-infrared emissive polyethyleneimine capped Ag₂S(PEI-Ag₂S QD) quantum dots based chemosensor for sensing trace-level Hg²⁺ in water by taking advantage of the metal-induced aggregation strategy. The fluorescence determination of Hg²⁺ by PEI-Ag₂S QD at different pH (pH 4; 7 and 10) were performed, respectively. Under the optimum conditions, the selectivity of this system for Hg²⁺ over other metal ions in aqueous solutions was remarkably high, and its detection limits was 0.5 nM at pH 4. In addition, the present approach provides the advantages of rapidity, simplicity, low background and low cost. The assay also offers great potential for specific detection of Hg²⁺ in real water samples. This developed PEI-Ag₂S QD-based method presages more opportunities for application in environmental systems.

Keywords: Ag₂S quantum dots, near-infrared fluorescence, metal-induced aggregation, Hg²⁺.