УДК 543.545 : 535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ТЕСТ-НАБОРА ДЛЯ БЫСТРОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

Нгуен З.К. [1], Май С.З. [2], Нгуен Д.А. [3], Шайхиев И.Г. [4]

[1] Научный университет Тхай Нгуен , 250000, г. Тхай Нгуен, провинция Тхай Нгуен, Вьетнам
[2] Ханойский педагогический университет, 280000, г. Фук Йен, ул. Нгуен Ван Линь, 32, Вьетнам
[3] Индустриальный университет Вьетчи, г. Вьетчи, ул. Тьен Сон, 9, Вьетнам
[4] Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, Россия, e-mail: ildars@inbox.ru

Аннотация. Актуальность. Загрязнение водоемов ионами тяжелых металлов пагубно действует на гидробионтов и здоровье человека. Необходим постоянный контроль за содержанием соединений тяжелых металлов в водных объектах, используемых в целях водопотребления. Однако действующие методики анализа природных и сточных вод на содержание ионов металлов объемны, занимают много времени и требуют широкой реактивной базы.
Цель. Разработка тест-набора с использованием углеродных квантовых точек (УКТ), позволяющего под действием флуоресценции окрашиваться в различные цветовые оттенки в зависимости от катиона металла и его концентрации в водной среде
Результаты. Разработан универсальный тест-набор для выявления присутствия ионов металлов в питьевой и природной воде малой концентрации.
Новизна. Синтезирован и исследован оригинальный тест-набор на основе углеродных квантовых точек для выявления присутствия ионов металлов в водной среде.

Ключевые слова: УКТ, загрязнение водоемов, ионы металлов, флуоресцентный сигнал, углеродные квантовые точки

ВВЕДЕНИЕ

Все увеличивающееся количество отходов промышленного производства и жизнедеятельности человека, которые не подвергаются переработке перед попаданием в окружающую среду, является основной причиной все более серьезного загрязнения окружающей среды, особенно гидросферы различными поллютантами. Последние, попадая в водную среду, растворяются и попадают в организм человека с питьевой водой. Особенно опасно присутствие в воде ионов тяжелых металлов, которые при попадании в живой организм накапливаются в нем за счет эффекта кумуляции и при достижении определенной концентрации, наносят вред вплоть до летального исхода.

Согласно Национальному техническому регламенту Социалистической Республики Вьетнам о качестве воды, все показатели качества речной и питьевой воды должны определяться в специальных лицензированных лабораториях. Однако одновременное определение всех параметров качества воды занимает много времени, требует широкой реактивной базы, большой подготовительной работы и может быть не совсем доступным для водопользователей. В этой связи, разработка качественного и количественного метода анализа для быстрого обнаружения и идентификации ионов металлов в природной и питьевой воде является актуальной задачей.

В последнее время отечественные и зарубежные научные исследования показали, что углеродные квантовые точки (УКТ) обладают способностью полуколичественно анализировать некоторые ионы тяжелых металлов (ИТМ) в воде на основе изменения сигналов флуоресценции (таблица 1) [1–3].

Обнаружение и анализ ИТМ, приведенных в таблице 1, проводились путем измерения спектров флуоресценции смешанных растворов УКТ и ионов металлов. Для проведения этого измерения требуется использование флуоресцентного спектрометра, что неудобно для быстрого тестирования. В этой связи, в настоящей работе изучалась возможность использования УКТ для изготовления флуоресцентного тест-набора, предназначенного для быстрого обнаружения ИТМ в исследуемой воде.

Таблица 1
Некоторые УНТ, используемые для обнаружения ионов тяжелых металлов [3]

Ионы металлов	Реактивы для синтеза УКТ	Предел обнаружения (нмоль/л)	Диапазон анализа (мкмоль/дм^3)
Hg^{2+}	Раствор аммиака и лимонной кислоты	1,65	1 – 10
Fe^{3+}	Этилендиаминтетрауксусная кислота и мочевина	13,6	0,5– 2.10^3
Cu^{2+}	Лимонная кислота, мочевина и триэтилентетрамин	3,4	0 – 15
Cr(III)	Лимонная кислота и глутаминовая кислота	5,0	0,01–250

ОСНОВНОЙ РАЗДЕЛ

В настоящей работе применялись следующие реактивы: моногидрат лимонной кислоты (CA), этилендиамин (EDA), $Hg(NO_3)_2$, $CdCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $MgCl_2$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $CaCl_2$. Также использовалась гидрофильная мембрана с размером отделяемых частиц массой до 2000 Да. Система гидротермальной реакции состоит из автоклава с сосудом высокого давления из нержавеющей стали и герметичной реакционной трубки из полифенилена объемом 30 см^3 и электрического термостата. В качестве вспомогательных средств использовались фильтровальная бумага, парафиновая свеча. УКТ синтезировали по схеме, представленной на рисунке 1.

Рис. 1. Принципиальная схема синтеза и очистки УКТ

Смешанный раствор, содержащий 2,1 г CA (0,01 моль) и 2,4 мл EDA (0,04 моль) в 15 см^3 бидистиллированной воды, гидротермально нагревался в герметичном тефлоновом сосуде при температуре 160 °C в течение 4 часов. Реакционный раствор помещался в диализный мешок с массой отсекаемых веществ мембраны 2000 дальтон, затем промывался водой в течение 24 часов. Оставшийся внутри диализного мешка раствор состоял из раствора УКТ. Фильтровальная бумага использовалась в качестве целлюлозной мембраны для прикрепления частиц УКТ в два этапа, как показано на рисунке 2.

Этап 1: Фильтровальная бумага промывалась дистиллированной водой, затем высушивалась при температуре 80 °C; далее использовались парафиновые свечи для рисования на одной стороне фильтровальной бумаги ячеек размером 1,5 х 1,5 см, далее проводилась сушка бумаги при температуре 80 °C в течение 10 минут, чтобы расплавить парафиновую сетку и сформировать перегородки.

Этап 2: С помощью микропипетки наносилось 30 см^3 раствора УКТ (концентрация 100 мг/дм^3) в каждую ячейку тестового набора, а затем содержимое ячеек высушивалось при температуре 40 °C.

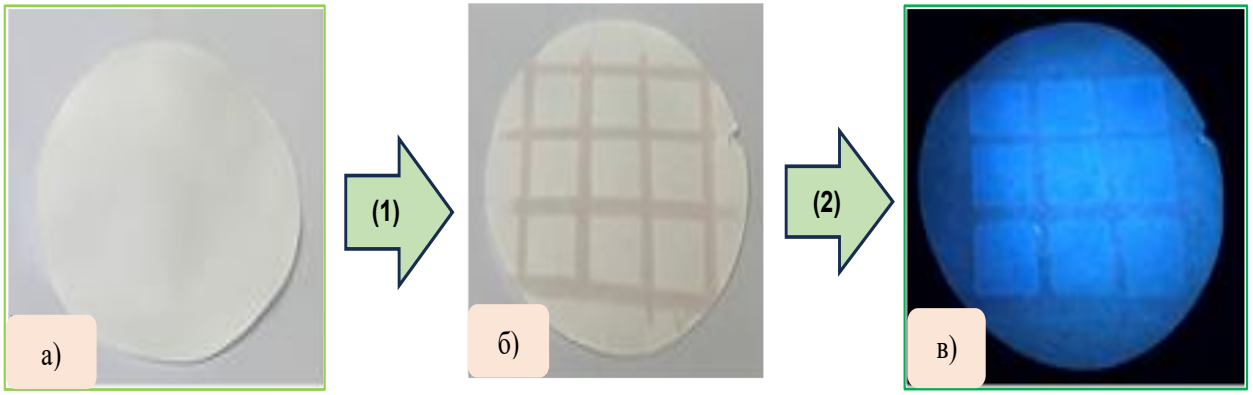


Рис. 2. Процесс производства флуоресцентного тест-набора: а) фильтровальная бумага, б) на фильтровальную бумагу наносится сетка и высушивается, в) тестовый набор под УФ-светом длиной 365 нм

Размеры УКТ определялись с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ); функциональные группы на УКТ анализировались с использованием ИК-спектроскопии. Флуоресцентный сигнал тестового набора проверялся с помощью УФ-лампы с длиной света 365 нм в специальном боксе.

Результаты изображений, полученных с использованием ПЭМ, представлены на рисунке 3. Изображения, полученные с помощью ПЭМ, позволяют получить изображения изучаемого объекта на основе кристаллической структуры объекта или атомной плотности объекта. Если объект имеет кристаллическую структуру, то на изображении, полученном с помощью ПЭМ, будут видны параллельные линии, соответствующие слоям атомов, принадлежащих к одному и тому же семейству плоскостей решетки в кристалле. Если объект не имеет кристаллической структуры, область с высокой атомной плотностью будет сильнее блокировать электронный луч и будет выглядеть более черной на изображении, полученном с помощью ПЭМ. На изображении ПЭМ, приведенном на рисунке 3 видно, что УКТ представляют собой более черные частицы [2-7], поскольку они имеют более высокую плотность атомов углерода. Сравнивая диаметр черных частиц со стандартной шкалой длины (черный сегмент имеет длину 10 нм), определено, что диаметр УКТ находится в диапазоне от 5 до 8 нм.

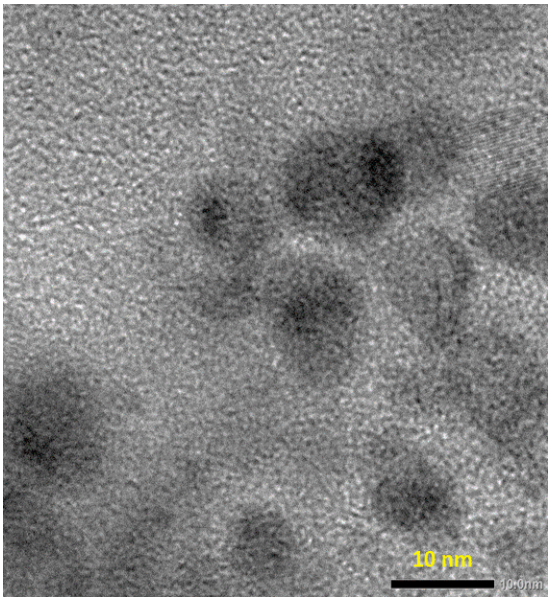


Рис. 3. Изображение ПЭМ УКТ

ИК-спектр полученных УКТ приведен на рисунке 4. На основании результатов спектральных измерений, представленных на рисунке 4, установлено, что ИК-спектр УНТ имеет три колебательные области, соответствующие следующим химическим связям:

- широкая полоса поглощения от 3530 $см^{-1}$ до 3250 $см^{-1}$ (около 3473 $см^{-1}$): соответствует связям O-H в спирте; N-H в амине;
- широкая полоса поглощения около 3000 $см^{-1}$ соответствует колебаниям C-H связей в CH_2 и CH_3 группировках;
- пики с максимумом поглощения при 1713 $см^{-1}$ и 1656 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям C=O в карбоксильной и амидной группировках.

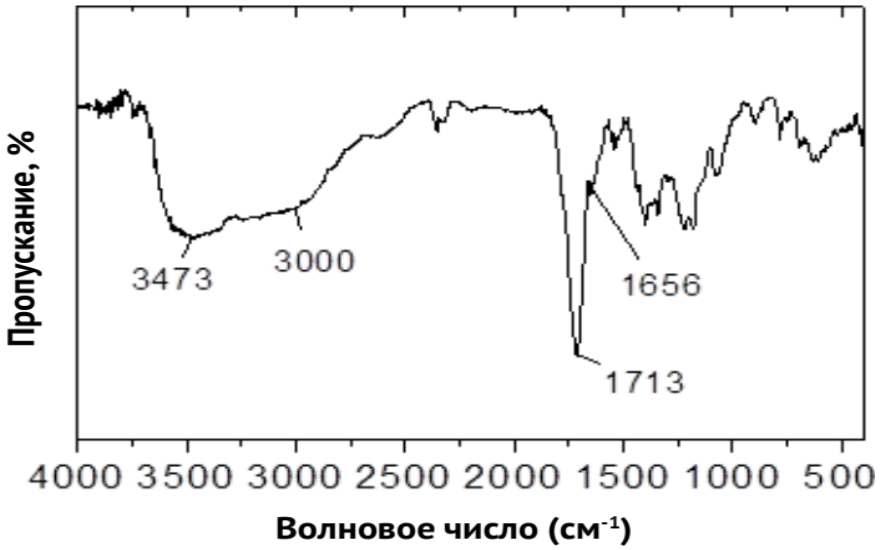


Рис. 4. ИК-спектр УКТ

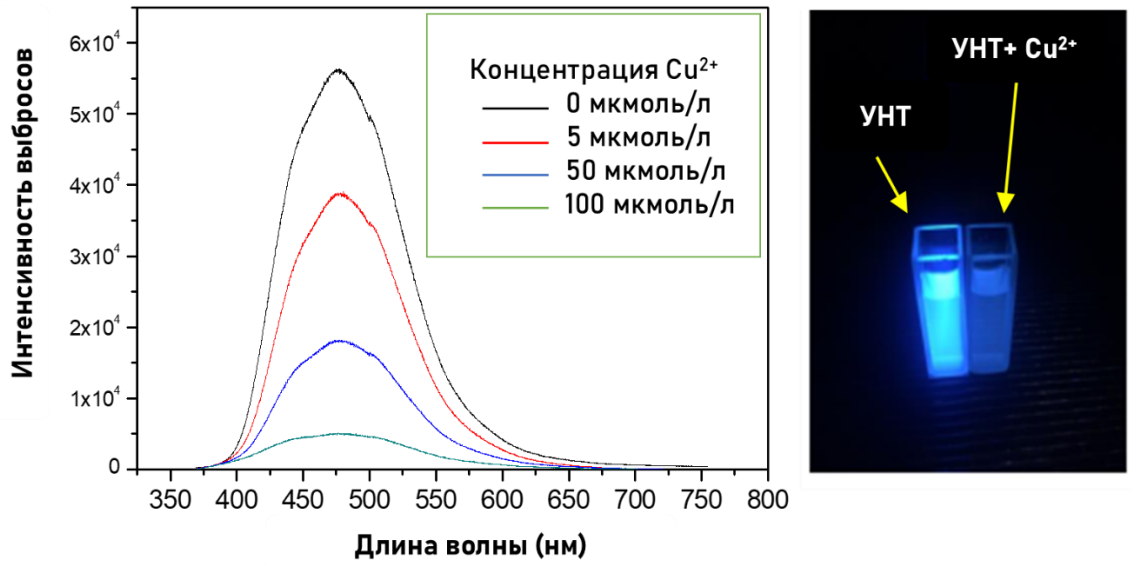
Таким образом, определено, что в УКТ имеются такие функциональные группировки как –C(O)OH, -OH, -NH-, -CONH-. В этих функциональных группах –C(O)OH, -NHx и –OH, атомы водорода способны образовывать связи с ИТМ.

Далее были приготовлены 4 смешанных раствора из УКТ, ионов Cu^{2+} с концентрацией 5.10^4 моль/$дм^3$ и дистиллированной воды. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2
Содержание реагентов в модельных растворах

Раствор	Объем УНТ (мкл)	Объем дистиллированной воды (мкл)	Объем Cu^{2+} (мкл)	Концентрация Cu^{2+} (мкмоль/$дм^3$)
P1	5000	5000	0	0
P2	5000	4900	100	5
P3	5000	4000	1000	50
P4	5000	3000	2000	100

На рисунке 5 приведены спектры флуоресценции, полученные при УФ облучении полученных растворов при длине волны 365 нм. Как видно из приведенных на рисунке графических зависимостей, интенсивность флуоресценции раствора уменьшается с увеличением концентрации находящихся в нем ионов Cu^{2+} (рис. 5а) Уменьшение интенсивности излучения УКТ при добавлении в раствор $CuSO_4$ в концентрации 100 мкмоль/$дм^3$ хорошо видно невооруженным глазом (рис. 5б).



а) б)

Рис. 5. А) Спектр флуоресценции смешанного раствора УКТ и Cu^{2+}; б) фотография раствора УКТ до и после добавления Cu^{2+} в концентрации 100 мкмоль/дм^3

Для проверки порога обнаружения ИТМ тестового набора, в последующем проводились испытания с растворами, содержащими ионы Cu^{2+} с концентрациями $1{\cdot}10^{-3}$, $1{\cdot}10^{-4}$, $1{\cdot}10^{-5}$ и $1{\cdot}10^{-6}$ моль/дм^3. Результаты, приведенные на рисунке 6, показывают, что тестовый набор может обнаруживать ионы Cu^{2+} с концентрацией 10^{-4} моль/дм^3, что эквивалентно 6,4 мг/дм^3 в виде Cu. Данный порог обнаружения превышает допустимый предел концентрации ионов Cu^{2+} в питьевой воде, равный 1 мг/дм^3. Таким образом, если сигнал флуоресценции тестового набора погашен до такой степени, что его можно наблюдать невооруженным глазом, вода определенно загрязнена ионами Cu^{2+}.

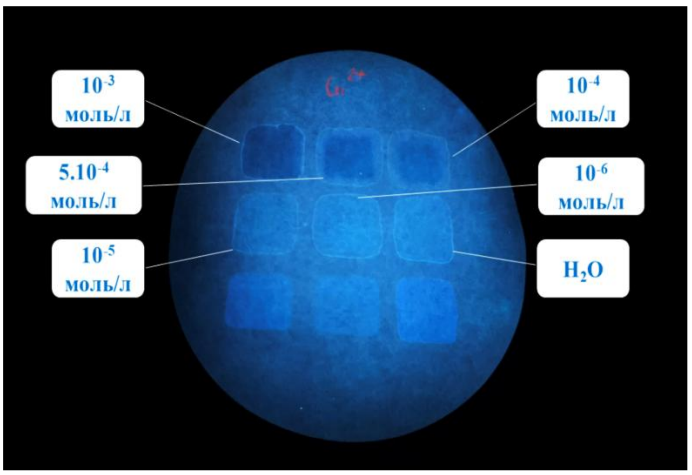


Рис. 6. Результаты испытаний с ионами Cu^{2+} различной концентрации

В последующем проверялась способность тестового набора обнаруживать ионы различных металлов. Данное обстоятельство проверялась путем смешивания некоторых растворов реагентов с концентрацией ионов металлов 10^{-3} моль/дм^3. В качестве поллютантов выбраны следующие ионы: Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cr(III), Fe^{2+}, Mn(II), Mg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}. Аналогично вышеописанному, в различные ячейки тестового набора добавлялось по 0,030 см^3 растворов, содержащих ионы названных металлов. Далее тестовый набор подсушивался при температуре 40 °С. Затем сигнал флуоресценции тестового набора исследовался в УФ-свете с длиной волны 365 нм; результаты тестирования показаны на рисунке 7.

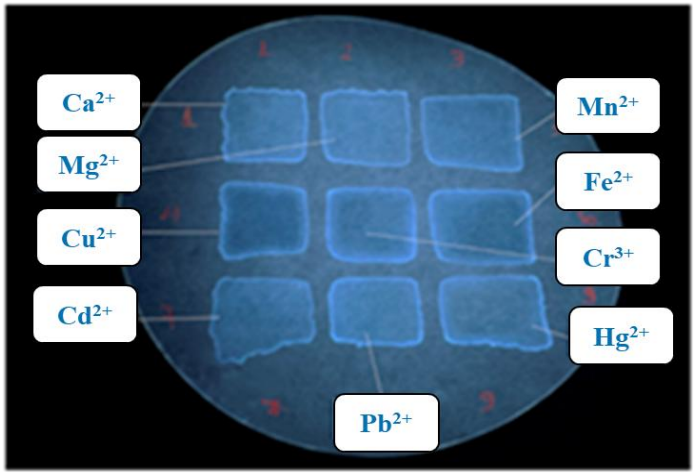


Рис. 7. Результаты испытаний тест-набора с ионами металлов с концентрацией 10^{-3} моль/дм^3

Для проверки мешающих факторов во время флуоресцентного исследования, проводились эксперименты с использованием водопроводной воды, колодезной воды, а также колодезной воды с добавлением растворов $CuSO_4$ в различных концентрациях по методике, описанной выше. Результаты эксперимента показаны на рисунке 8.

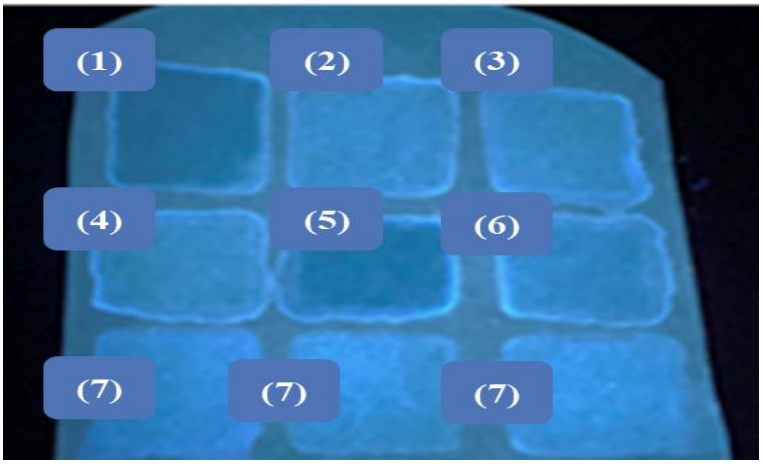


Рис. 8. Изображение тестового набора в УФ-свете с длиной волны 365 нм при тестировании с различными растворами: 1) $CuSO_4$ в дистиллированной воде с концентрацией ионов меди 10^{-3} моль/дм^3; 2) дистиллированная вода; 3) водопроводная вода; 4) колодезная вода; 5) колодезная вода с добавлением $CuSO_4$ с концентрацией ионов меди $5\cdot10^{-4}$ моль/дм^3; 6) колодезная вода с добавлением $CuSO_4$ с концентрацией ионов меди $1\cdot10^{-4}$ моль/л; 7) неиспользованные ячейки тестового набора.

Сравнение ячеек (1), (5) и (6) с ячейкой (4) показывает, что если колодезная вода загрязнена ионами Cu^{2+}, то сигнал флуоресценции тестового набора уменьшается. Чем выше концентрация ионов Cu^{2+}, тем слабее интенсивность флуоресценции. Выявлено, что загрязнение воды ионами Cu^{2+} при концентрации последних 10^{-4} моль/дм^3 визуально обнаруживается.

ВЫВОДЫ

На основании вышеизложенного, был успешно изготовлен набор для флуоресцентного теста, позволяющий быстро обнаруживать ИТМ путем прикрепления углеродных наночастиц к фильтровальной бумаге. Тестовый набор способен обнаруживать некоторые ионы металлов, такие как Cu^{2+}, Fe^{2+} и Cr(III) в воде невооруженным глазом на основе изменений цветности флуоресценции. Тестовый набор с ионом Cu^{2+} - ионом с самой сильной способностью гасить флуоресценцию углеродных наночастиц, имеет порог обнаружения при концентрации $1\cdot10^{-4}$ моль/дм^3. При сравнении с допустимым пределом концентрации ионов Cu^{2+} в бытовой воде

можно подтвердить, что если сигнал флуоресценции тестового набора снижается до наблюдаемого уровня, вода определенно загрязнена названным ионом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Landa, S.D.T. Heavy metal ion detection using green precursor derived carbon dots / S.D.T. Landa, N.K. R. Bogireddy, I. Kaur, V. Batra, V. Agarwal // IScience. – 2022. – Vol. 25. – No 2. – Art. 103816. – P. 1-35.

2. Đinh, T.T.H. The preparation of films of N-doped carbon quantum dots for heavy metal ions detection / T.T.H. Đinh, T.T.H. Lương, Q.T. Lê, T.K.L. Đinh, T.T. Bùi, T.M.N. Đỗ, T.T.M. Nguyễn, V.T. Mai, X.D. Mai // Vietnam J. Chem. – 2018. – Vol. 56. – P. 68-71.

3. Devi, P. Recent advances in carbon quantum dot-based sensing of heavy metals in water / P. Devi, P. Rajput, A. Thakur, K.H. Kim, P. Kumar // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2019. – Vol. 114. – P. 171-195.

4. Trần, T.M.T. Đánh gía thực trạng ô nhiễm kim loại nặng trong đất nông nghiệp tỉnh Bắc Ninh / T.M.T. Trần, A.T. Trần // Tạp Chí Khoa Học và Công Nghệ Nông Nghiệp Việt Nam.– 2018. – Vol. 8. – P. 102-108 (на вьетнамском).

5. Zhu, S. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective / S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang // Nano Research.– 2015. – Vol. 8. – P. 355-381.

6. Wu, X. Nitrogen-doped carbon quantum dots for fluorescence detection of Cu^{2+} and electrochemical monitoring of bisphenol A / X. Wu, L. Wu, X. Cao, Y. Li, A. Liu, S. Liu // RSC Advances.– 2018. – Vol. 8. – P. 20000-20006.

7. Mai, X.D. Tuning the emission color of hydrothermally synthesized carbon quantum dots by precursor engineering // VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology. – 2019. – Vol. 35. – No 1. – P. 61-67.

STUDY OF FLUORESCENT TEST KIT FOR RAPID DETECTION OF HEAVY METAL IONS IN WATER

[1]Nguyen Z.K., [2]Mai S.Z., [3]Nguyen D.A., [4]Shaikhiev I.G.

[1] Thai Nguyen University of Science, 250000, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam
[2] Hanoi Normal University, 280000, Phuc Yen City, Nguyen Van Linh Street, 32, Vietnam
[3] Viet Chi Industrial University, Viet Chi City, Thien Son Street, 9, Vietnam
[4] Kazan National Research Technological University, 420015, Kazan, st. K. Marksa, 68, Russia

Annotation. Relevance. Pollution of water bodies with heavy metal ions has a detrimental effect on aquatic organisms and human health. Constant monitoring of the content of heavy metal compounds in water bodies used for water consumption is necessary. However, the current methods for analyzing natural and waste water for metal ions are voluminous, time-consuming and require a wide reagent base.

Objective. Development of a test kit using carbon quantum dots (CQD), which, under the influence of fluorescence, allows for coloring in various shades depending on the metal cation and its concentration in the aqueous medium

Results. A universal test kit has been developed to detect the presence of metal ions in drinking and natural water at low concentrations.

Novelty. An original test kit based on CQD nanotubes has been synthesized and studied to detect the presence of metal ions in the aquatic environment.

Keywords: carbon quantum dots, water pollution, metal ions, fluorescent signal, carbon nanotubes.