

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии
наименование кафедры

Наименование магистерской работы полужирным шрифтом

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Альрефайи Таир Матаб Муса

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н. профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение

Актуальность работы. Углеродные наноструктуры (УНС), на основе органических соединений – это относительно новый вид нанообъектов, который привлек внимание научного сообщества своими уникальными свойствами и широким спектром возможностей. Благодаря возможности варьировать методы и параметры синтезов, возможно получение УНС во всём диапазоне видимой области и ближнем ИК. Ещё одним преимуществом УНС – способность проводить синтеза и широкого спектры углеродного сырья, что позволяет делать данный процесс недорогостоящим и получать структуры необходимого строения. Низкая токсичность, высокая фотостабильность и биосовместимость позволяет УНС найти своё применение в большом спектре отраслей.

Целью настоящего исследования является полученные люминесцентные наноструктуры на основе лимонной кислоты и этилендиамина использовались для определения катионов металлов и токсичных компонентов. А так же изучена кинетика затухания углеродных наноструктур под действием исследуемых катионом металлов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить влияние температуры синтеза на флуоресцентные свойства углеродных наноструктур,
2. Изучить влияние рН и ионной силы на флуоресцентные свойства наноструктур на основе лимонной кислоты и этилендиамина хлористого,
3. Изучить влияние мольных соотношения лимонной кислоты и этилендиамина хлористого.

Практическая значимость. Углеродные наноструктуры находят своё применение в тераностике, как биосенсоры, в агропромышленности и химической технологии, где они применяются в качестве фотокаталитических агентов и светодиодов. Благодаря своим хорошим флуоресцентным свойствам, наноструктуры применяются для определения

концентрации металлов и токсичных органических соединений в сточных водах.

Структура и объём работы. Работы изложена на 48 печатных листах, данные представлены на 15 рисунках. Для написания работы было изучено и процитировано 60 литературных источников.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи.

В первой главе представлен обзор литературы по способам получения и применению углеродных наноструктур.

Во второй главе представлена подробная информация о методах, использованных в ходе исследовательской работы

В третьей главе представлено описание полученных результатов и их обсуждения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Углеродные наноструктуры

Флуоресцентные УНС представляют собой класс недавно открытых наноуглеродов, но за такой небольшой промежуток времени благодаря их выдающимся свойствам, как люминесценция, стабильность, биосовместимость и низкая стоимость, их стали интенсивно изучать для потенциальных применений в флуоресцентных зондах, свет-излучающих устройств и биосенсоров [1].

Определение ионов металлов

В последнее время повышенное внимание привлекла потребность в высокоэффективных методах селективной и чувствительной идентификации токсичных ионов тяжелых металлов, что связано с их пагубным воздействием на загрязнение окружающей среды [2]. Термин «тяжёлые металлы» имеет много трактовок, в которых используются такие характеристики, как: атомная масса, плотность, токсичность,

распространенность в окружающей среде. Чаще всего пользуются определением: «Тяжелые металлы – это металлы с относительной массой выше 50». [3]

Большинство тяжелых металлов в небольшой концентрации содержатся в организме человека и участвуют в метаболических процессах. Из-за высокой атомной массы они ограничены в движении вследствие чего аккумулируются в различных тканях организма человека, вызывая ряд заболеваний. Соединения ТМ поступают в организм преимущественно через желудочно-кишечный тракт с пищевыми продуктами, водой, в меньшей степени — через органы дыхания. ТМ поступают также через кожу при контакте с загрязненными средами: воздухом, водой [4, 5].

Повышенное количество кадмия (II) в организме приводит к поражению почек (образуются камни) и печени, анемии, нарушается функция легких, происходит деформация опорно-двигательного аппарата, развивается гипертония, обостряются сердечно-сосудистые заболевания. Также кадмий (II) является канцерогеном и тератогеном (химическим агентом, способным воздействовать на эмбрион и вызывать отклонения в период внутриутробного развития). Токсическая доза – 3-330 мг. Летальная доза – 1,5-9 г [6, 7].

Избыток меди, попавшей в желудочно-кишечный тракт, раздражает нервные окончания в желудке и кишечнике и вызывает рвоту. При попадании в желудок – тошнота, рвота с кровью, боль в животе, понос, нарушение координации движений, смерть от почечной недостаточности. Избыток меди вызывает анемию и Болезнь Вильсона. Токсическая доза >250 мг [8]

При отравлении марганцем поражается кожа, раздражаются верхние дыхательные пути, при вдыхании развивается «марганцевая» пневмония и поражается центральная нервная система. Избыток в организме приводит к летаргии и болезни Паркинсона. Токсическая доза – 10-20 мг [9].

Хром (Cr) широко существует в природе в форме трехвалентного (Cr^{3+}), который представляет минимальный риск для человека, в то время как токсичность Cr (VI) намного сильнее. Cr (VI) потенциально может вызывать опухоли в результате приема внутрь или вдыхания человека как в краткосрочной, так и в долгосрочной перспективе [10]. Токсическая доза – 200мг [9].

Воздействие неорганических соединений олова может проявляться в виде острого гастроэнтерита после избыточного потребления консервов, а при длительном ингаляционном и пероральном попадании олова развиваются такое специфическое заболевание, как станноз. Токсическая доза – 2 г. Некоторые оловоорганические соединения очень токсичны [4, 7].

Основной опасностью избытка железа является поражение печени и поджелудочной железы, поскольку железо накапливается именно в них. Если в организме уже были хронические заболевания, избыток железа может их усугубить еще больше, провоцируя развитие дополнительных симптомов. Также снижается усвоение цинка и появляется аритмия. Часто на фоне других заболеваний развивается ревматоидный артрит, особенно у пожилых людей. Токсическая доза – 150-200 мг. Летальная доза – 7-35 [4, 7].

Как уже было написано ранее УНС обладают высоким КВ, хорошей флоростабильностью и низкой токсичностью. УНС с высоким КВ могут демонстрировать сильную интенсивность флуоресценции даже при очень низкой концентрации. Хорошая флоростабильность УНС гарантирует стабильность сигнала флуоресценции, обеспечивая точность результатов обнаружения. И нет необходимости беспокоиться об их отравляющем воздействии на здоровье человека и окружающую среду. Кроме того, УНС растворимы в воде, поэтому можно избежать повторного загрязнения, вызванного токсичным органическим растворителем [1]. УНС могут быть легко синтезированы из недорогих источников углерода с помощью простых методов. И количественное определение ионов металлов может быть легко достигнуто на основе изменения интенсивности флуоресценции. Таким

образом, методы на основе УНС являются многообещающими кандидатами для флуоресцентного обнаружения ионов металлов в водном растворе.

Влияние мольного соотношения лимонной кислоты и этилендиамина на люминесцентные свойства УНС

Нами было сделано предположение, что варьирование мольного соотношения компонентов может изменить оптические свойства УНС. Химическим параметром гидротермального синтеза УНС является мольное соотношение. Для определения наилучшего мольного соотношения ЛК к ЭДА были проведены гидротермальные синтезы с различными соотношениями. Для определения наилучшего соотношения компонентов использовали значение рассчитанного относительного КВ.

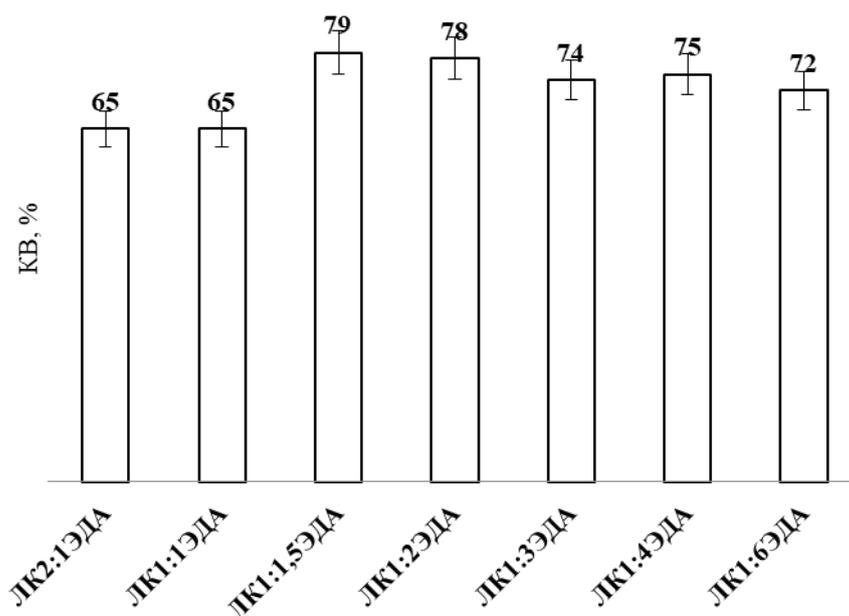


Рисунок 7. Относительный КВ флуорофора с различными мольными соотношениями ЛК и ЭДА

Из полученной диаграммы зависимости максимума относительного КВ от мольного соотношения ЛК к ЭДА можно сделать вывод, что наилучшими соотношениями являются 1:1,5 М и 1:2 М. Погрешность метода составляет 5%. Характер спектров люминесценции УНС с различными мольными соотношениями в ряду изученных концентраций не изменяется. Не

наблюдается бато- и гипсохромные сдвиги. Максимум люминесценции находится в пределах погрешности прибора (1-3 нм). Все последующие эксперименты проводили с УНС, мольное соотношение компонентов ЛК и ЭДА которых 1:2.

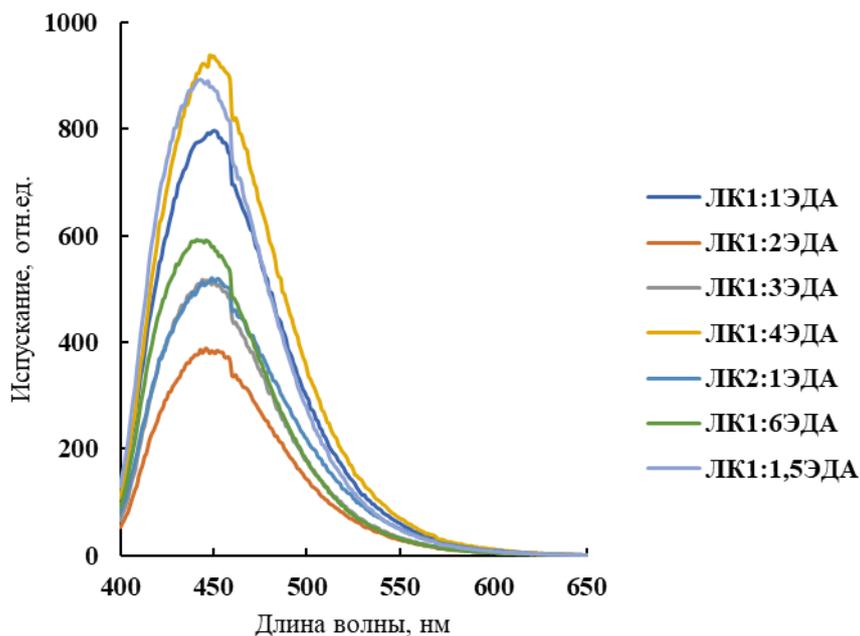
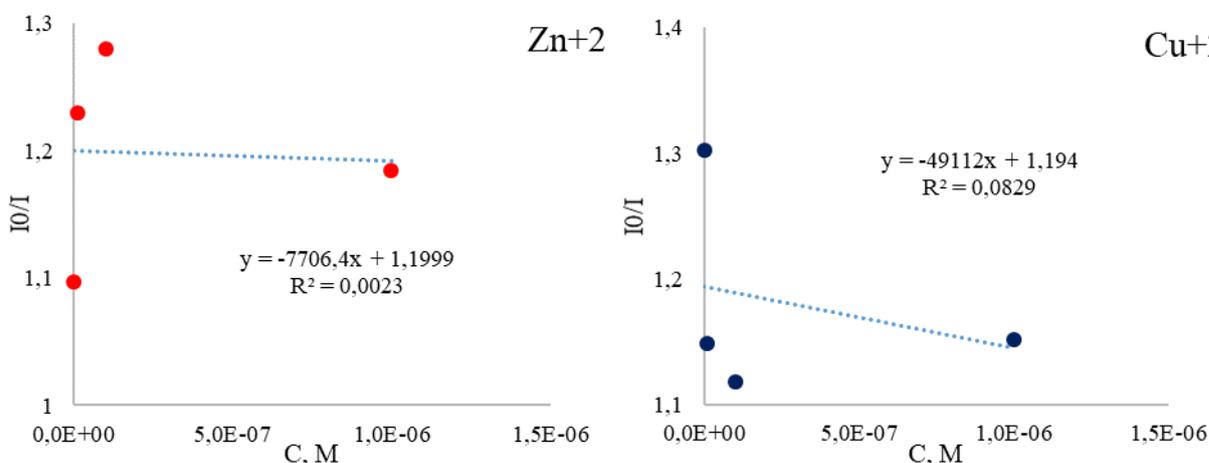


Рисунок 8. Спектры излучения. флуорофора с различными мольными соотношениями ЛК и ЭДА. ($\lambda_{возб}=350\text{нм}$).

Определение ионов металлов

Определение ионов металлов было проведено с помощью тушения люминесценции УНС. Был выбран ряд ионов, которые чаще всего встречаются в сточных вода и промышленных сливах. Для проведения более точного исследования, каждый эксперимент был повторен два раза.



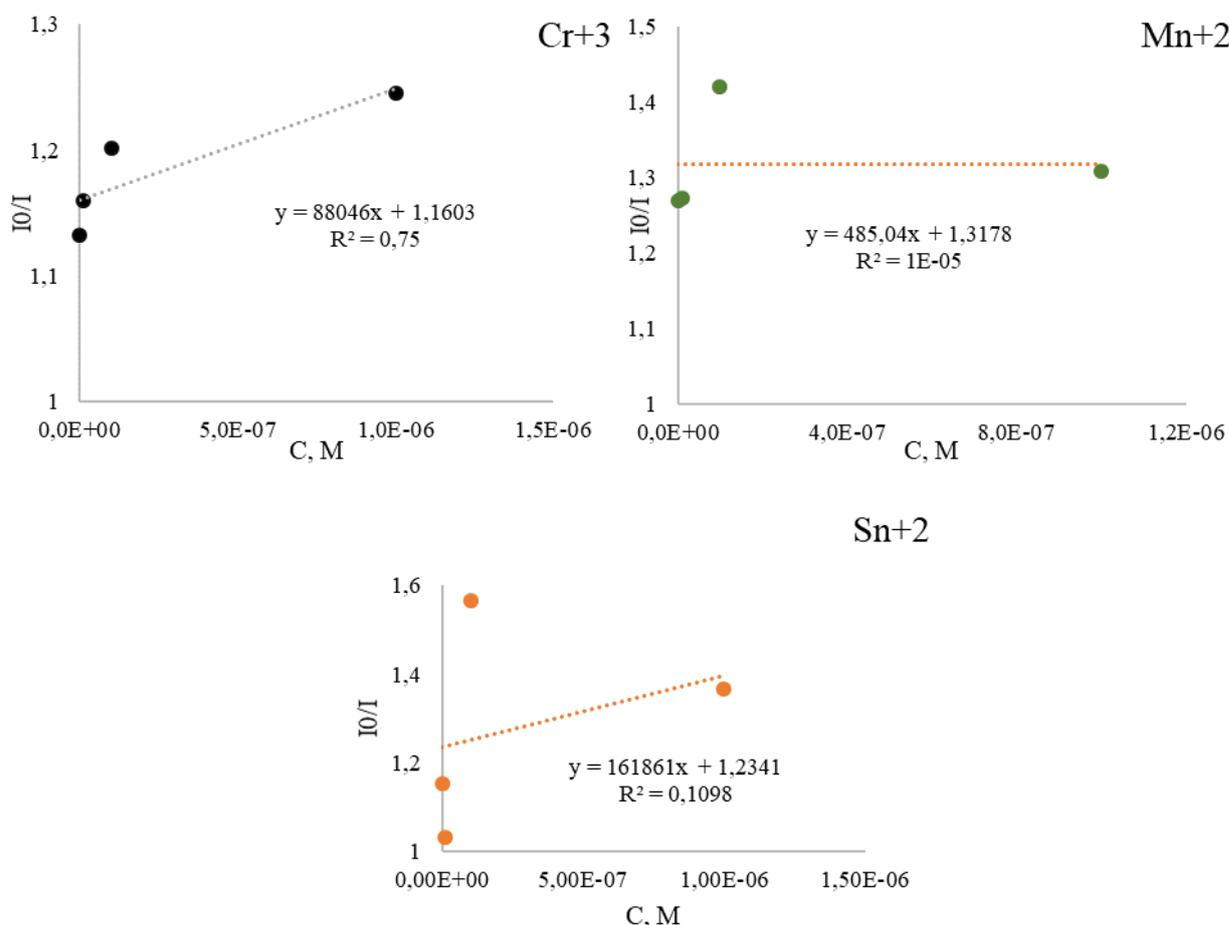


Рисунок 12. Зависимости в координатах Штерна-Фольмера для тушения флуоресценции ионами металлов: Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} .

Были построены зависимости в координатах Штерна-Фольмера для каждого иона металла. Из полученных результатов на рисунке 12 видно, зависимости для всех изученных ионов: Zn^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Mn^{+2} носят нелинейный характер. Не наблюдается прямой зависимости между концентрацией иона металла в растворе и интенсивностью люминесценции УНС. Нами было сделано предположение, что определение ионов металлов должно быть связано с образованием комплекса через карбоксильную группу на поверхности УНС. В свою очередь комплекс определяемого иона металла не обладает люминесцентными свойствами.

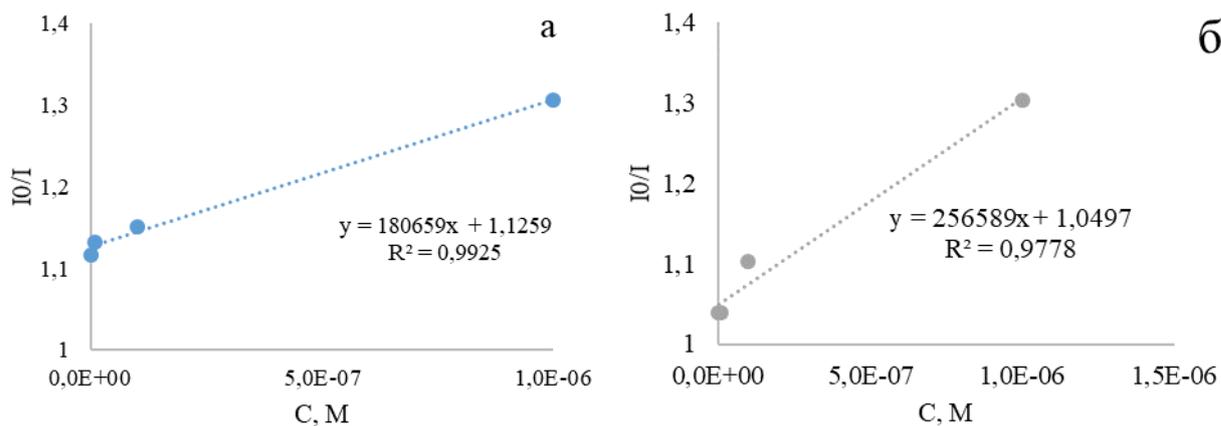


Рисунок 13. Графики Штерна-Фольмера для ионов свинца (а) и магния (б)

Характерные линейные зависимости интенсивности люминесценции УНС от концентрации иона металла к были получена для ионов свинца и магния. Нами было сделано предположения, что данное явление связано с образованием нелюминесцентного комплекса исследуемого металла. Сюда привести расчет констант Штерна-Фольмера.

Рассчитанные значения предела обнаружения составили $1,17 \cdot 10^{-6} M$ для Pb^{+2} и $7,71 \cdot 10^{-7} M$ для Mg^{+2} .

Для определения кинетики затухания УНС ионом Pd^{+2} в исследуемом диапазоне концентраций (от $10^{-4} M$ до $10^{-9} M$), зарегистрированы спектры испускания во времени с шагом в 30 секунд и построены кинетические кривые по полученным данным. В качестве сравнения были зарегистрированы спектры и для УНС без иона Pb^{+2} .

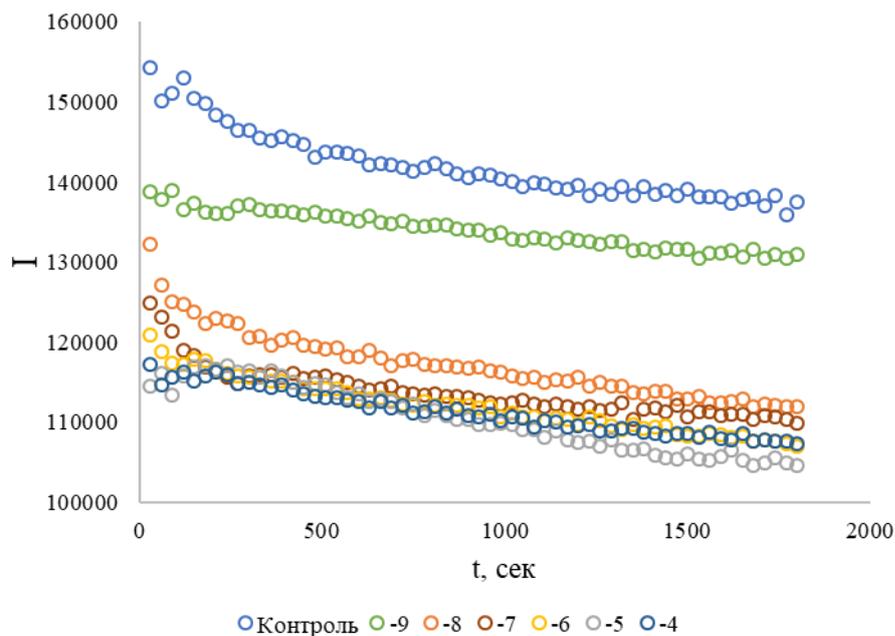


Рисунок 14. Кинетическая кривая зависимости максимума интенсивности люминесценции УНС ($\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ нм}$) от времени в присутствии иона Pb^{+2}

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что образования комплекса происходит мгновенно, что подтверждается незначительным уменьшением максимума интенсивности люминесценции во времени, которое сравнимо пределу погрешности. Наблюдается зависимости максимума интенсивности люминесценции УНС от концентрации иона Pb^{+2} . При увеличении концентрации иона Pb^{+2} уменьшается максимум испускания УНС относительно контроля.

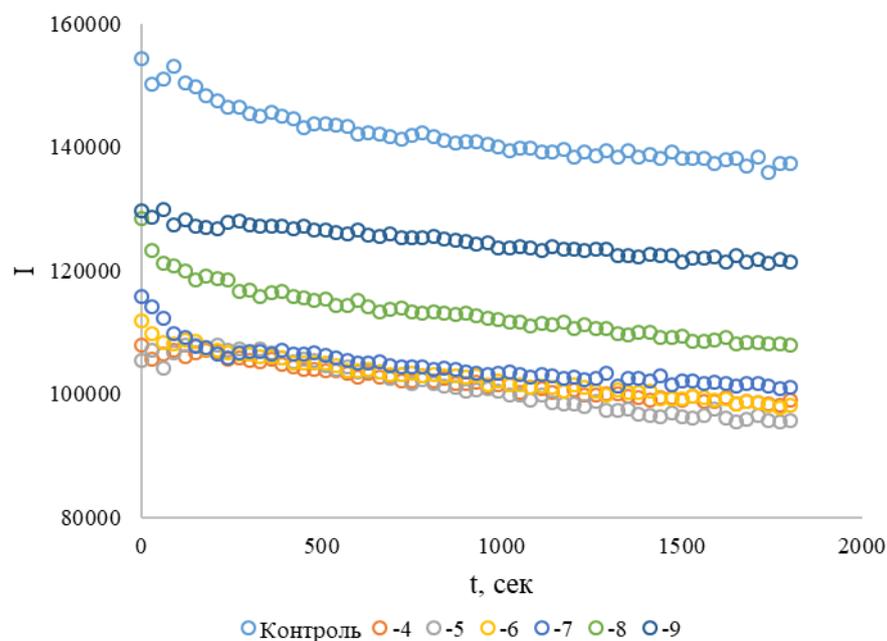


Рисунок 15 - Кинетическая кривая зависимости максимума интенсивности люминесценции УНС ($\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ нм}$) от времени в присутствии иона Mg^{+2}

На кинетической кривой иона Mg^{+2} так же как и с ионами свинца наблюдается изменения максимума испускания УНС лишь в пределах погрешности прибора во времени. Значительного изменения максимума испускания УНС не происходит в связи с быстрым образованием комплекса с ионом Mg^{+2} . При увеличении концентрации иона металла в исследуемых диапазонах, наблюдается снижения интенсивности люминесценции.

Таким образом нами была проведена исследовательская работа по оптимизации синтеза УНС с дальнейшим применением в качестве детектирующего агента ионов металлов. Рассчитано значения предела обнаружения составило $1,17 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ для Pb^{+2} и $7,71 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ для Mg^{+2} . Кинетические кривые зависимости максимума испускания УНС от времени позволили определить скорость образования комплекса между исследуемыми ионами металлов и меткой по тушению люминесценции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Guo, Y., Zhang, L., Zhang, S., Yang, Y., Chen, X., & Zhang, M. (2015). Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ions. *Biosensors and Bioelectronics*, 63, 61–71.

2. M. Zheng, S. Ruan, S. Liu, T. Sun, D. Qu, H. Zhao и Z. Xie, «Self-Targeting Fluorescent Carbon Dots for Diagnosis of Brain Cancer Cells,» *ACS Nano*, т. 24, pp. 14455-14461, 2015.
3. V. Singh и K. Mishra. A., «Green and cost-effective fluorescent carbon nanoparticles for the selective and sensitive detection of iron (III) ions in aqueous solution: Mechanistic insights and cell line imaging studies,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, № 227, pp. 467-474, 2016.
4. N. K. R. Bogireddy, R. C. Silva, M. A. Valenzuela и V. Agarwal, «4-nitrophenol optical sensing with N doped oxidized carbon dots,» *Journal of hazardous materials*, т. 386, p. 121643, 2020.
5. N. L. S. G. Xiao, S. Mo, N. Li, Y. J. Ju, Y. Ling, N. B. Li и H. Q. Luo, «Highly selective detection of p-nitrophenol using fluorescence assay based on boron, nitrogen co-doped carbon dots,» *Talanta*, т. 184, pp. 184-192, 2018.
6. G. H. G. Ahmed, R. B. Laino, J. A. G. Calzon и M. E. D. Garcia, «Highly fluorescent carbon dots as nanoprobe for sensitive and selective determination of 4-nitrophenol in surface waters,» *Microchimica Acta*, т. 182, pp. 51-59, 2014.
7. X. Yang, D. Wang, N. Luo, M. Feng, X. Peng и X. Liao, «Green synthesis of fluorescent N,S-carbon dots from bamboo leaf and the interaction with nitrophenol compounds,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, т. 239, p. 118462, 2020.
8. В. А. Барашков, Т. С. Копосова, А. И. Белых, И. В. Звягина, С. Ф. Лукина, Л. В. Морозова и Л. В. Соколова, *Химические элементы в организме человека. Справочные материалы*, Архангельск: Поморский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2001.
9. D. Wang, L. Zhang, P. Li, J. Li и C. Dong, «Convenient synthesis of carbon nanodots for detecting Cr (IV) and ascorbic acid by fluorimetry,» *Nea Journal of Chemistry*, № 44, pp. 20806-20811, 2020.

10. Clarkson, T. W., Magos, L., & Myers, G. J. (2003). The Toxicology of Mercury — Current Exposures and Clinical Manifestations. *New England Journal of Medicine*, 349(18), 1731–1737.