

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

**Прикладная химия квантовых точек в анализе сточных вод и водных
объектов**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 2 курса 251 группы

направления 04.04.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Аль-Зеркани Мохаммед Хилал Абдулхудр

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. Одной из актуальных проблем современного человека является ухудшение экологической обстановки. Данная проблема является комплексной и состоит из множества связанных между собой явлений, обусловленных антропогенным влиянием. Значительную часть указанной проблемы занимает загрязнение грунтовых вод и водоемов в результате недостаточной очистки сточных вод, или полного ее отсутствия. Одним из наиболее распространенных и опасных загрязнителей являются металлические ионы, способные накапливаться в почве, растениях и тканях животных. Для эффективного противостояния экологическим проблемам, вызванным выбросами металлических ионов в окружающую среду необходимо своевременно определить и локализовать область загрязнения, оценить его масштаб и представляемую им опасность для окружающей среды. Для этого необходимо обладать высокоэффективными аналитическими методами и тест-системами для определения общего содержания ионов металлов или определенных компонентов, пригодными для эксплуатации в полевых условиях неквалифицированным персоналом.

Целью настоящего исследования является изучить возможность применения квантовых точек на основе твердых растворов для анализа сточных вод на предмет содержания ионов металлов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. провести гидрофилизацию гидрофильных квантовых точек состава CdZnSeS/ZnS ,
2. изучить чувствительность полученных квантовых точек к тушению ионами некоторых металлов,
3. определить диапазон концентраций ионов металлов, детектируемых по тушению люминесценции квантовых точек на основе твердых растворов,
4. сделать вывод о применимости квантовых точек на основе твердых растворов для определения ионов металлов в водных объектах.

Практическая значимость. В ходе исследования была изучена чувствительность квантовых точек на основе твердых растворов к наличию ионов некоторых металлов в водной среде и оценен их потенциал применения в прикладном химическом анализе.

Структура и объём работы. Работы изложена на 50 печатных листах, данные представлены на 19 рисунках. Для написания работы было изучено и процитировано 54 литературных источника.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи.

В первой главе представлен обзор литературы по применению квантовых точек для определения ионов различных металлов.

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

Квантовые точки

В данной работе под термином «квантовые точки» подразумевается именно коллоидные квантовые точки (ККТ). ККТ – это полупроводниковые наноразмерные фотолюминесцентные частицы, стабилизированные в коллоидном растворе с помощью мономолекулярного слоя органических стабилизаторов. ККТ, хотя и известны уже значительное время. Являются современным, развивающимся и перспективным фотолюминесцентным материалом для различных областей науки и техники. Причиной популярности ККТ являются их уникальные оптические свойства. Для ККТ характерен узкий симметричный пик фотолюминесценции (ФЛ), выраженный нормальным распределением Гаусса на графическом спектре. ФЛ ККТ возбуждается фотонным излучением в широком диапазоне, при этом наиболее

эффективное поглощение света наблюдается в ближней ультрафиолетовой (УФ) области спектра [1].

Сам термин ККТ отражает суть структуры и свойств этих наночастиц. Для ККТ определяющим параметром является то, что их физический размер сопоставим с Боровским радиусом экситона, характерного для полупроводникового материала, из которого выполнены данные наночастицы. При этом наночастица ограничена размером по трем пространственным измерениям, поэтому ККТ относят к 0D (Zero-Dimensional) классу наноматериалов. Локализация возможных электронных переходов в ядре нанокристалла вызывает появление квантово-размерного эффекта, которые обуславливает фотолюминесцентные свойства ККТ [2].

Свойства ФЛ ККТ определяются по ширине запрещенной зоны, которая является характеристичной для каждого полупроводника. На рисунке 1 представлены значения величин запрещенных зон для некоторых полупроводниковых материалов. От ширины запрещенной зоны зависит энергия испускаемого фотона, которая связана с длиной волны через частоту.

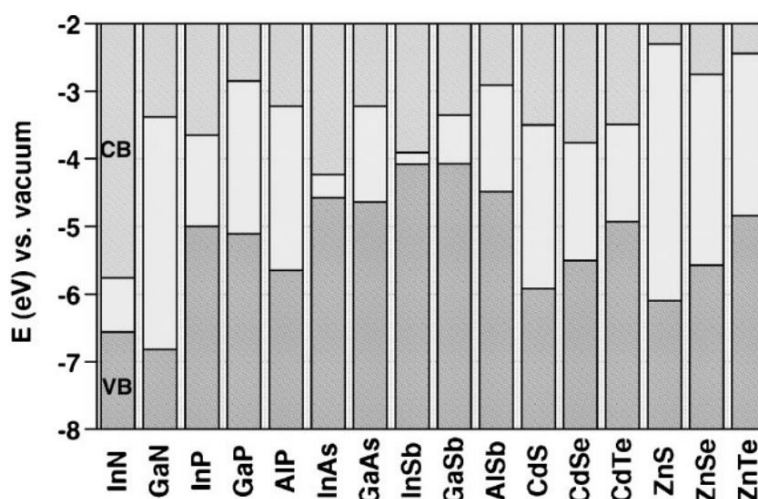


Рисунок 1 – Величин запрещенной зоны некоторых полупроводников [3]

При пространственном ограничении полупроводникового материала размерами ККТ происходит трансформация запрещенной зоны. Уровни

энергии электронов становятся квантованными и приобретают дискретные значения (Рис. 2).

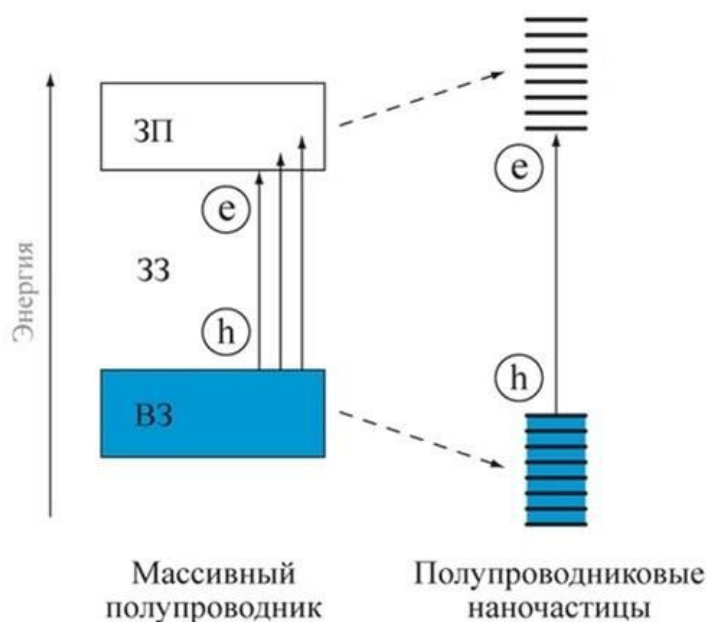


Рисунок 2 – Трансформация запрещенной зоны полупроводника при пространственном ограничении размерами наночастицы [1]

Так же происходит трансформация запрещенной зоны, а следовательно, и изменение свойств ФЛ ККТ, при взаимном влиянии различных полупроводников друг на друга в ККТ сложного состава. Именно ККТ сложного состава в настоящее время представляют наибольший интерес, поскольку обладают значительно лучшими оптическими характеристиками по сравнению с классическими бинарными ККТ [4].

Можно поделить методы сборки ККТ из мономеров на две большие группы: методы синтеза в водной среде и методы высокотемпературного металлоорганического синтеза. Общей чертой двух упомянутых групп является то, что процесс сборки ККТ основан на конденсации атомов-компонентов из пересыщенных растворов. Различия же обусловлены тем, что при высоких температурах структура нанокристалла формируется с меньшим количеством дефектов. Правильность кристаллической структуры

полупроводниковых наночастиц приводят к высоким показателям оптических свойств, таких как ширина пика эмиссии и квантовый выход, а также симметричность пика ФЛ. Однако ККТ, полученные методами высокотемпературного металлоорганического синтеза гидрофобные и нуждаются в процедуре гидрофилизации, если планируется их использование в водных средах [4,5].

Гидрофилизация квантовых точек

Гидрофилизация ККТ – это процесс модификации их поверхности с целью придать ей гидрофильные свойства. В основном методы гидрофилизации можно разделить на методы лигандного обмена и методы инкапсуляции. Методы лигандного обмена заключаются в последовательном отщеплении исходных гидрофобных лигандов и присоединении на их место новых – гидрофильных (Рис. 3).

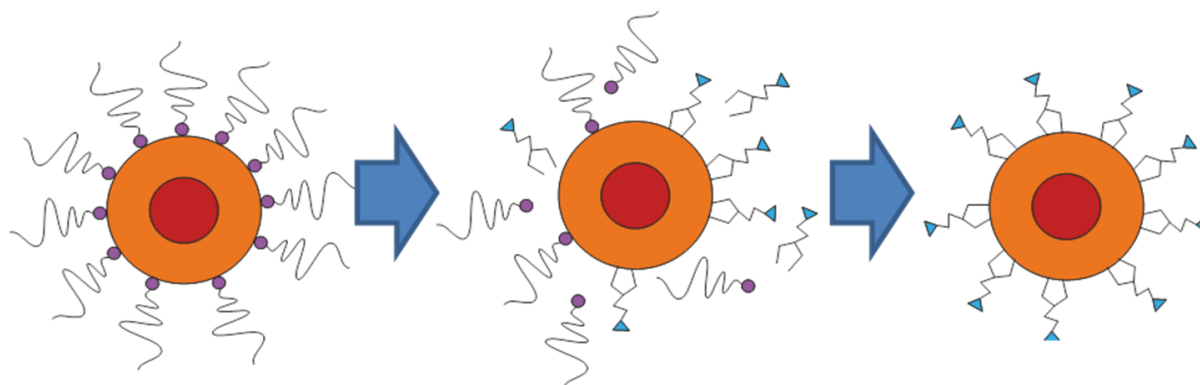


Рисунок 3 – Принципиальная схема метода лигандного обмена [6]

Исторически первыми были применены методы лигандного обмена. В качестве гидрофильных лигандов часто применяют функциональные тиолы, такие как тиольные кислоты, эфиры или спирты. Выбор тиолов обусловлен высокой энергией связи, образуемой между тиольной группой и поверхностью ККТ, состоящей из халькогенидов металлов. У методов лигандного обмена есть ряд минусов. При замещении лигандов есть шанс повредить поверхность ККТ, тем самым ухудшить их оптические свойства путем увеличения

количества дефектов на поверхности нанокристалла. Методы лигандного обмена в настоящий момент являются наиболее изученными, простыми и воспроизводимыми, а при профессиональном подборе условий гидрофилизации полученные гидрофильные наночастицы сопоставимы по оптическим и коллоидным свойствам с ККТ, полученными более мягкими и современными методами [7–10].

В данной работе предпочтение отдано методу замещения лигандов, ввиду интересного эффекта, обнаруженного при гидрофилизации квантовых точек на основе твердых растворов (КТТР) тиокислотами. Принято считать, что при гидрофилизации ККТ частично теряют квантовый выход, независимо от выбранного метода. Каждый метод содержит достаточно причин для снижения квантового выхода, из-за увеличения числа поверхностных дефектов или ввиду частичного поглощения оболочкой испускаемого излучения. Однако при модификации КТТР тиокислотами было обнаружено увеличение квантового выхода. Увеличение было значительно, воспроизводимо на разных КТТР с различными лигандами типа тиокислот и их производных. Данный эффект в настоящий момент изучается и совсем не описан в мировой литературе. Возможное объяснение этого эффекта предложено в дискуссионной части настоящего исследования.

Область применения квантовых точек

В настоящее время квантовые точки применяют в качестве материала для светодиодов, люминесцентного маркера для ценностей и метки для трейсинга нефти [11,12]. Потенциальная сфера применения широка. Непосредственно ККТ подставляют интерес в первую очередь для разработки различного рода тест-систем [13,14]. Ведутся разработки по применению квантовых точек в солнечных панелях [15,16], биомедицинских исследованиях и целевой доставке лекарств [17,18], в качестве

фотокатализатора [19] и в качестве компонента антибактериальных пленок [20]. Этим списком область возможных применений ККТ не ограничена. На

Квантовые точки в анализе водных объектов

Существует значительный фундаментальный задел, описывающий свойства ККТ в различных условиях, в зависимости от поставленной задачи, условий и типа ККТ. Нас же, в первую очередь, интересует поведение КТТР в условиях водных объектов. Для данного типа ККТ нет однозначных данных, однако же мы можем просуммировать доступную информацию о применении ККТ для анализа водных сред на наличие ионов металлов.

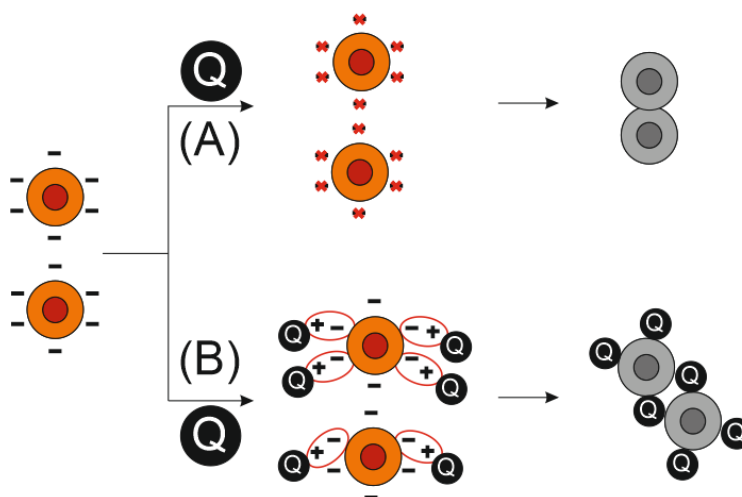


Рисунок 7 – Принципиальная схема механизма тушения люминесценции КТТР [21]

Обсуждение возможных механизмов тушения люминесценции ККТ, независимо от природы тушителя, сводятся к двум основным вариантам. В первом варианте (Рис. 7А), под воздействием тушителя происходит отщепление или разрушение гидрофильного стабилизирующего лигандного слоя, сопровождающееся потерей коллоидной стабильности и оптических свойств ККТ. Во втором случае (Рис. 7В) тушитель образует комплекс с поверхностью наночастицы или с лигандным слоем, что приводит к переносу энергии от ККТ к тушителю и гашению ФЛ.

Результаты и обсуждение

Гидрофилизация КТТР

В ходе работы осуществлена процедура гидрофилизации КТТР состава CdZnSeS/ZnS, обладающие максимумом эмиссии на длине волны 542 нм и исходным квантовым выходом 46 %. Для гидрофилизации применен метод лигандного обмена на основе ультразвуковой активации процесса замещения лигандов. Этот метод позволяет осуществлять единовременную гидрофилизацию значительного объема квантовых точек за короткий промежуток времени без потерь оптических свойств. В ходе гидрофилизации положение максимума эмиссии не изменилось. Спектры поглощения и люминесценции полученных гидрофильных наночастиц представлены на рисунке 14.

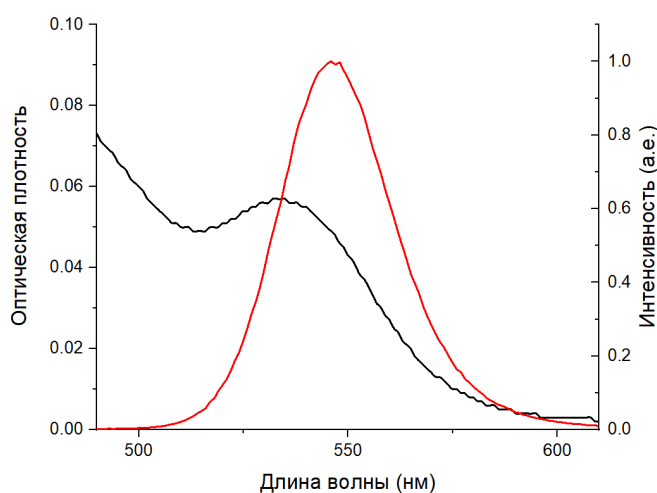


Рисунок 14 – Спектры поглощения и люминесценции полученных гидрофильных КТТР

Полученные гидрофильные КТТР характеризовались высокой коллоидной стабильностью. Рассчитанный относительный квантовый выход составил 78 %. Подобное увеличение квантового выхода при гидрофилизации характерно для квантовых точек состава CdZnSeS/ZnS с применением тиогликолевой кислоты. Это является следствием уменьшения количества

дефектов поверхности наночастиц за счет включения в структуру поверхности атомов серы тиольной группы гидрофилизирующего агента.

Определение чувствительности КТТР к ионам металлов

В работе использовали нитраты марганца, свинца, цинка, меди, хрома, марганца и хлорид олова. Выбор нитратов обусловлен необходимостью исключить влияние аниона на люминесценцию КТТР из списка влияющих параметров системы. Хлорид олова был выбран, поскольку нитрат олова разлагается в водной среде. Исходную концентрацию коллоида КТТР подбирали таким образом, чтобы интенсивность люминесценции смеси, полученной при добавлении растворов солей, находилась в середине шкалы прибора при стандартных настройках, применяемых для анализа оптических свойств КТТР. Эта концентрация составляла около 10^{-9} моль/л. При расчете концентрации коллоида КТТР учитывали разбавление при добавлении растворов солей в соотношении 1:1. Концентрацию водных растворов солей металлов брали в диапазоне 10^{-9} – 10^{-4} моль/л. Результаты этого эксперимента представлены на рисунке 15.

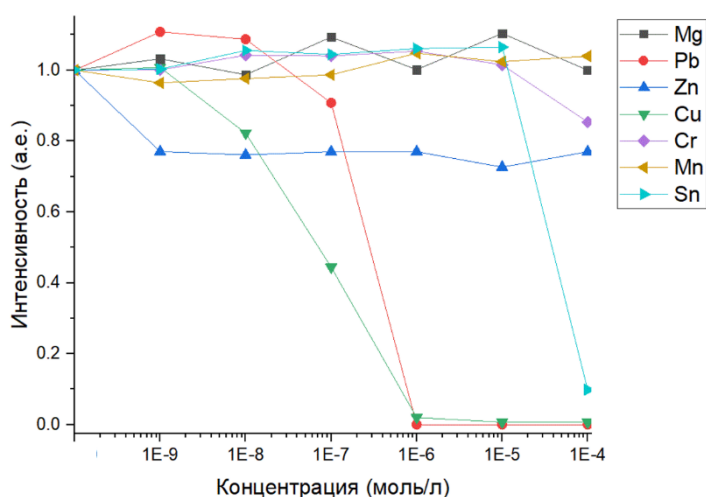


Рисунок 15 – Экспериментальная зависимость интенсивности люминесценции КТТР от концентрации ионов различных металлов

В ходе эксперимента установлено, что КТТР обладают чувствительностью к ионам свинца, меди и олова. Наблюдается полное тушение люминесценции при концентрации свинца и меди 10^{-6} моль/л. Для ионов олова полное тушение люминесценции КТТР наблюдается выше исследуемого диапазона концентраций. Для прочих исследованных ионов металлов не наблюдается зависимости интенсивности люминесценции КТТР от концентрации.

Для дальнейшего описания системы проводили кинетические исследования тушения люминесценции КТТР в присутствии ионов свинца, меди и олова. Обобщая полученные результаты кинетических исследований для ионов олова, свинца и меди можно определить оптимальное время для анализа с применением КТТР. Для достижения эффективного тушения люминесценции достаточно 15 минут. Но оптимальным временем является 30 минут, поскольку за это время гарантированно достигается равновесие в системе и величина интенсивности люминесценции становится постоянной для всех исследованных ионов металлов.

Определение аналитических характеристик

Построены концентрационные зависимости для ионов свинца и меди. Для построения концентрационных зависимостей брали значения интенсивности люминесценции КТТР на 30 минуте после добавления водных растворов солей металлов. Ионы олова были исключены из выборки, поскольку в случае ионов олова возможно проявление свойств аниона. Также ионы олова показали низкую чувствительность по сравнению с ионами меди и свинца. Полученные кривые концентрационных зависимостей показаны на рисунке 19.

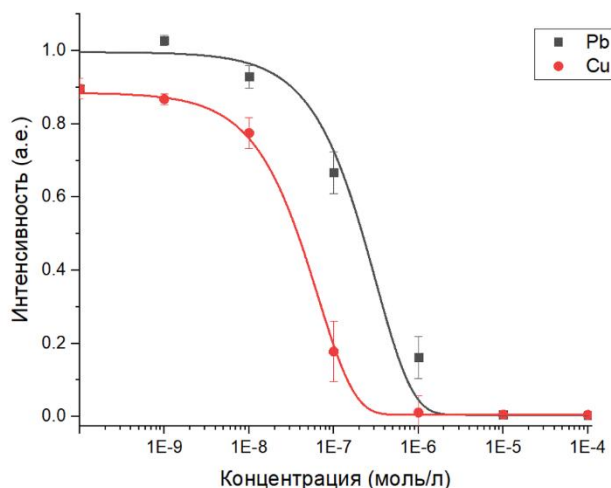


Рисунок 19 – Зависимость интенсивности люминесценции КТТР от концентрации ионов свинца и меди

Зависимость интенсивности люминесценции КТТР от концентрации ионов свинца и меди аппроксимировали сигмоидальной функцией. Правильность сигмоидальной зависимости показывает, что был исследован полный диапазон концентраций ионов этих металлов. Найден предел обнаружения ионов свинца и меди. Предел обнаружения находили по правилу трех сигм. Из уравнения сигмоидальной зависимости математически находили значения концентраций, соответствующие уторенному сигналу шума. Сигнал шума определяли как стандартное отклонение значений люминесценции КТТР образцов сравнения, подготовленных аналогично вышеописанным экспериментам. Для определения стандартного отклонения проводили 10 параллельных измерений образцов сравнения. Предел обнаружения для ионов свинца составил $8,84 \cdot 10^{-8}$ моль/л, а для ионов меди $1,63 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Полученные значения показывают, что КТТР более чувствительны к присутствию ионов меди. Результаты расчета пределов обнаружения согласуются с результатами кинетических исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы получены гидрофильные КТТР состава CdZnSeS/ZnS, стабилизированные лигандами тиогликолевой кислоты, обладающие

коллоидной стабильностью в водной фазе. Определено, что полученные квантовые точки обладают чувствительностью к присутствию ионов олова, свинца и меди. Определено, что ионы олова при концентрации выше 10^{-4} моль/л вызывают полное тушение люминесценции КТТР. Определены пределы обнаружения для ионов свинца $8,84 \cdot 10^{-8}$ моль/л и меди $1,63 \cdot 10^{-9}$ моль/л. в модельных условиях. Полученные данные позволяют заключить, что квантовые точки на основе твердых растворов можно применить для количественного определения концентрации ионов свинца, меди и олова в сточных водах и водных объектах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н. Квантовые точки: синтез, свойства, применение. Москва: ФНМ, 2007. 1–34 с.
2. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур // Монография. 2007. 316 с.
3. Reiss P., Protière M., Li L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals // Small. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. Т. 5, № 2. С. 154–168.
4. Ekimov A.I., Efros A.L., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals // Solid State Commun. Pergamon, 1993. Т. 88, № 11–12. С. 947–950.
5. Александрова О.А. и др. Наночастицы, наносистемы и их применение. Часть 1. Коллоидные квантовые точки / под ред. Мошиников В.А., Александрова О.А. Уфа: ООО «Аэтерна», 2015.
6. Drozd D.D. и др. Dihydrolipoic acid coated alloyed quantum dots // Saratov Fall Meet. 2019 Opt. Nano-Technologies Biol. Med. / под ред. Tuchin V. V., Genina E.A. SPIE, 2020. Т. 11457. С. 60.
7. Smith A.M. и др. A systematic examination of surface coatings on the optical and chemical properties of semiconductor quantum dots // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2006. Т. 8, № 33. С. 3895–3903.
8. Uyeda H.T. и др. Synthesis of compact multidentate ligands to prepare stable hydrophilic quantum dot fluorophores // J. Am. Chem. Soc. 2005. Т. 127, № 11. С. 3870–3878.
9. Mishra D. и др. Photochemical transformation of lipoic acid-based ligands: probing the effects of solvent, ligand structure, oxygen and pH // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 20, № 6. С. 3895–3902.

10. Medintz I.L. и др. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nat. Mater.* Nature Publishing Group, 2005. Т. 4, № 6. С. 435–446.
11. Lee K.-H. и др. Highly Efficient, Color-Reproducible Full-Color Electroluminescent Devices Based on Red/Green/Blue Quantum Dot-Mixed Multilayer // *ACS Nano.* American Chemical Society, 2015. Т. 9, № 11. С. 10941–10949.
12. Chen J. и др. Photostability of the Oleic Acid-Encapsulated Water-Soluble $Cd_xSe_yZn_{1-x}S_{1-y}$ Gradient Core–Shell Quantum Dots // *ACS Omega.* UTC, 2017. Т. 2. С. 25.
13. Goryacheva O.A. и др. Water-dispersed luminescent quantum dots for miRNA detection // *TrAC - Trends Anal. Chem.* Elsevier Ltd, 2019. Т. 111. С. 197–205.
14. Wegner K.D., Hildebrandt N. Quantum dots: bright and versatile in vitro and in vivo fluorescence imaging biosensors // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 44, № 14. С. 4792–4834.
15. Zhou F. и др. Application of perovskite nanocrystals (NCs)/quantum dots (QDs) in solar cells // *Nano Energy.* Elsevier, 2020. Т. 73. С. 104757.
16. Shrestha A. и др. Near-Infrared Active Lead Chalcogenide Quantum Dots: Preparation, Post-Synthesis Ligand Exchange, and Applications in Solar Cells // *Angew. Chemie Int. Ed.* John Wiley & Sons, Ltd, 2019. Т. 58, № 16. С. 5202–5224.
17. Tandale P. и др. Fluorescent quantum dots: An insight on synthesis and potential biological application as drug carrier in cancer // *Biochem. Biophys. Reports.* Elsevier, 2021. Т. 26. С. 100962.
18. Lu C. и др. Recent Advances of Low Biological Toxicity Ag_2S QDs for Biomedical Application // *Adv. Eng. Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Т. 20, № 6. С. 1700940.
19. Huang T. и др. Synthesis of novel $CdSe$ QDs/ $BiFeO_3$ composite catalysts and its application for the photo-Fenton catalytic degradation of phenol // *J. Environ. Chem. Eng.* Elsevier, 2020. Т. 8, № 5. С. 104384.
20. Baruah J.M., Sanjeeb Kalita ·, Narayan · Jyoti. Green chemistry synthesis of biocompatible ZnS quantum dots (QDs): their application as potential thin films and antibacterial agent // *Int. Nano Lett.* 2019 92. Springer, 2019. Т. 9, № 2. С. 149–159.
21. Speranskaya E.S. и др. Enzyme modulation of quantum dot luminescence: application in bioanalysis // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2020. С. 115897.