МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Якушева Анастасия Сергеевна

Исследование физико-химических и оптических свойств углеродных квантовых точек, полученных с использованием микроволнового синтеза

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.т.н Кузнецов Денис Валерьевич

Москва, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В 2023 году была присуждена Нобелевская премия в области химии за открытие и исследование (синтез) квантовых точек (КТ). Лауреатами премии стали Мунги Бавенди, Луис Брюс и Алексей Екимов [1]. Квантовые точки это наноразмерные полупроводниковые частицы с гранецентрированной кубической или гексагональной ионной кристаллической решёткой, включающей катионы цинка, кадмия и ртути в сочетании с анионами кислорода, серы, селена и теллура. Уникальность наноматериала заключается в зависимости длины волны излучения наночастиц от их размера [2]. В настоящее время контролируемые оптические свойства квантовых точек делают их перспективным материалом для применения в светоизлучающих диодах, дисплеях, лазерах, солнечных батареях [3]. Одним из замечательных свойств квантовых точек является гидрофильность поверхности, что значительно расширяет спектр областей применения наночастиц. Комплиментарность поверхности к водной среде определяет применения КТ в качестве флуоресцентных меток для аналитических методов исследования [4].

Более 10 лет назад, в результате активного исследования в области квантовых точек, их синтеза и поиска как химических, так и структурных модификаций, в литературе был упомянут термин «углеродные квантовые точки» (carbon quantum dots). Первая статья, в которой было приведено упоминание об УКТ была опубликована в 2004 [5]. Группе учёных в ходе получения углеродных одностенных нанотрубок под воздействием электродугового разряда потребовалось создать технологию очистки частиц от примесных продуктов реакции. Отделение нанотрубок от других компонентов было выполнено путем электрофореза в водной суспензии с предварительным добавлением азотной кислоты (HNO_3). Посредством электрофоретического воздействия из объёма было выделено три фракции: одностенные углеродные нанотрубки, углеродные нанотрубки с нарушенной морфологической целостностью и наноразмерные углеродные частицы, обладающие флуоресцентными свойствами. В дальнейшим было показано, что такие наночастицы можно получать из широкого спектра прекурсоров и широким перечнем методов, что было определено как конкурентное преимущество материала для создания его промышленного производства [6], [7].

Исследование флуоресцентных углеродных наночастиц нашло стремительное развитие из-за одновременного сочетания таких характеристик, как флуоресцентные свойства [8], сравнительно лёгкое изменение физико-химических свойств поверхности [9], [10], низкая токсичность продуктов синтеза [11]. Особое внимание заслуживают пути формирования и контроля оптических свойств, выявление корреляционных зависимостей структура и состав наночастиц – оптические свойства, которые были изучены в данной работе.

Степень разработанности темы исследования

В ходе мировых исследований с 2004 года учёными было установлено, что для получения флуоресцентных углеродных квантовых точек с гомогенными и стабильными оптическими характеристиками наиболее эффективным является метод гидротермального синтеза. В дальнейшем, внедрение микроволнового синтеза, позволило снизить энергетические и экономические затраты на получение флуоресцентных частиц. Использование строго определённых химических реакций и пропорций прекурсоров позволило получать контролируемые и воспроизводимые параметры флуоресценции. Были изучены механизмы формирования излучательных переходов в углеродных квантовых точках. В настоящее время область исследования ещё достаточно обеднена подтверждающими фактами о зависимости физических эффектов от химических связей и углеродной структуры УКТ. В связи с этим учёными ведутся активные исследования по установлению причин и механизмов излучательных переходов в наночастицах, а также поиску корреляций между структурой и воспроизводимостью флуоресцентных параметров.

В связи с флуоресцентными свойствами, в области практического применения углеродного материала наибольшее распространение получили качественные и количественные спектроскопические методики для аналитических приложений. В данной области флуориметрические измерения являются превалирующими над такими методиками как поляриметрия и колориметрия, что требует более детального изучения физических эффектов взаимодействия электромагнитного излучения с частицами.

Цели и задачи

Целью научно-исследовательской работы является исследование физико-химических и оптических свойств углеродных квантовых точек, полученных с использованием микроволнового синтеза для реализации спектроскопических методов аналитических измерений.

Для достижения цели работы решались следующие задачи:

1 Разработка микроволновой методики получения образцов углеродных квантовых точек сложного элементного и структурного состава с воспроизводимыми параметрами флуоресценции.

2 Проведение комплексной оценки образцов углеродных квантовых точек с функционализацией поверхности карбонатом, хлоридом, сульфатом и дигидроортофосфатом аммония, этилендиамином, диэтилентриамином, нитрилотриуксусной кислотой, этилендиаминтетрауксусной кислотой, динатриевой солью этилендиаминтетрауксснй кислоты, диэтилентриаминпентауксусной кислотой.

3 Исследование механизмов формирования флуоресцентных свойств УКТ

4 Исследование результатов взаимодействия электромагнитного излучения с образцами углеродных квантовых точек.

5 Разработка методик практического применения в области спектроскопических измерений.

Научная новизна

1 Подтверждён контроль эмиссионных свойств УКТ. Показано, что использование высокомолекулярных органических амино-соединений на стадии синтеза приводит к батохромному сдвигу максимума флуоресцентного излучения до 518 нм.

2 Проведена комплексная оценка результатов флуориметрических измерений, выявлены характеристические пики с максимумом адсорбции с области 320–360 нм и эмиссии в области от 430 нм до 518 нм.

3 Установлено, что преимущественным механизмом флуоресценции образцов является молекулярный.

4 На основе концентрационных кривых тушения флуоресценции была создана и проверена модель линейной регрессии для описания поведения поверхности УКТ при связывании катионов металла в ряду Ирвинга-Уильямса.

5 Впервые сформирована методика поляриметрического экспресс-анализа с применением УКТ, показавшая положительные результаты.

6 Разработан метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением. Сформированная модель измерения имеет разброс значений порядка 5–7 %, коэффициент детерминации не ниже 0,97.

Теоретическая значимость

1 Показано, что стабильность флуоресценции образцов, квантовый выход и положения максимума зависит о степени и типа функционализации образцов амино-соединениями.

2 Получены результаты оценки рекомбинационного механизма флуоресценции УКТ по моделям Брюса и DLF, оценки сенсибилизированной и молекулярной флуоресценции, установлен преимущественно молекулярный механизм флуоресценции.

3 Достигнуты положительные результаты изменения флуоресценции в рамках Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса.

4 Подтверждено влияние катионов металлов в ряду Ирвинга–Вильямса на адсорбционные процессы приводящее к эффектам абсолютного тушения флуоресценции углеродных квантовых точек.

5 Теоретически обоснована физическая природа изменения цветности образцов для колориметрической методики измерения на основе углеродных квантовых точек.

Практическая значимость

1 Разработан микроволновый метод получения углеродных наночастиц показал не только возможность синтеза материала за время не более 10 минут, но и получение образца массой до 100 г с сохранением высоких функциональных параметров (получение образца высокого качества).

2 При реализации маршрута получения наночастиц была опробована двухстадийная методика микроволнового синтеза, показавшая высокую эффективность для стабилизации флуоресценции и контролируемого батохромного смещения эмиссии.

3 В работе были получены образцы, сохраняющие эмиссионные свойства при дегидратации, что имеет решающее значение при транспортировке и хранении образцов.

4 Подтверждена эффективность флуориметрических количественных методик измерения с использованием УКТ в качестве меток.

5 Впервые предложена методика поляриметрического количественного анализа загрязнения Cu^{2+} в пробах воды на основе поляризации флуоресценции УКТ.

6 Разработана методика колориметрического анализа на основе изменения флуоресцентных характеристик УКТ.

Методология и методы исследования

Для формирования результатов работы были использованы следующие методы исследования: абсорбционный спектральный анализ, флуоресцентный спектральный анализ, поляризационный флуоресцентный анализ, измерение размерных характеристик методом динамического рассеяния света, измерение Зета-потенциала, ИК–Фурье спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия. Все полученные корреляции, результаты расчётов и оценка оптических свойств углеродных квантовых точек сравнивались с результатами в научной литературе. Анализ результатов был проведён с использованием теории комплексных соединений, теории органических люминофоров, были использованы правила проведения аналитических измерений и программная обработка графических и численных результатов.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1. Методика микроволнового синтеза флуоресцентных углеродных квантовых точек с воспроизводимыми и контролируемыми параметрами эмиссионных свойств.

2. Результаты исследования механизмов флуоресценции УКТ.

3. Результаты исследования качественной и количественной методики флуориметрических измерений в рамках Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса.

4. Результаты разработки поляриметрической методики измерения с использованием УКТ.

5 Метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением.

Личный вклад автора

Диссертация соискателем написана лично. В диссертации представлены результаты научно-исследовательской работы, выполненной автором на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС». Автором самостоятельно и полностью проведена теоретическая и практическая работа по решению всех задач научно-исследовательской (диссертационной) работы.

Степень достоверности и апробация результатов

Теоретически и практически значимые результаты работы были признаны учёными в области исследования при публикации материалов в рецензируемых научных журналах, индексируемых в Scopus и входящих в перечень ВАК. Достоверность представленных в диссертационном исследовании результатов была оценена с применением утверждённых методик исследования и измерения. Результаты были успешно защищены на 5 конференциях.

1 **Anastasia Yakusheva**, Dmitry S. Muratov, Dmitry Arkhipov, Gopalu Karunakaran, Sergei A. Eremin and Denis Kuznetsov “Water-Soluble Carbon Quantum Dots Modified by Amino Groups for Polarization Fluorescence Detection of Copper (II) Ion in Aqueous Media” Processes 2020, 8, 1573; doi:10.3390/pr8121573, Q2, IF 2.753

2 **Anastasia Yakusheva**, Anastasia Sayapina, Lev Luchnikov, Dmitry Arkhipov, Gopalu Karunakaran and Denis Kuznetsov “Carbon Quantum Dots’ Synthesis with a Strong Chemical Claw for Five Transition Metal Sensing in the Irving–Williams Series” Nanomaterials 2022, 12, 806. doi.org/10.3390/nano12050806, Q1, IF 5.810

3 **Anastasia Yakusheva**, Mohamed Aly-Eldeen, Alexander Gusev, Olga Zakharova and Denis Kuznetsov “Cyan Fluorescent Carbon Quantum Dots with Amino Derivatives for the Visual Detection of Copper (II) Cations in Sea Water” Nanomaterials 2022, 12, 806. doi.org/10.3390/nano13061004, Q1, IF 5.810

4 Sayapina Anastasia, **Yakusheva Anastasia**, Denis Kuznetsov “Investigation the functional properties of metal-containing carbon quantum dots” // Nanobiotechnology Reports, 2023, Vol. 18, Suppl. 7, pp. S24–S31 (ВАК)

5 **Якушева Анастасия** Патент № 2021137272 от 16.12.2021 “Методика синтеза флуоресцентных углеродных наночастиц экологического применения” (ВАК)

6 Дни науки НИТУ МИСИС / Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжёлых металлов в водных средах / **Якушева А. С.,** 2019

7 Ломоносов-2019 / МГУ им. Ломоносова/ Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжёлых металлов в водных средах **/ Якушева А. С.,**2019

8 Участник VII научной молодёжной школы-конференции "Химия, физика биология: пути интеграции“/ ФГБУН институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН/Разработка методики флуоресцентного поляризационного анализа на основе углеродных квантовых точек для определения ионов тяжёлых металлов в водных средах / **Якушева А. С.,** 2019

9 II Всероссийская конференция “Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты”, 15–16 декабря 2022, ИОХ РАН, г. Москва “Синтез углеродных квантовых точек с хелатными свойствами поверхности для определения пяти переходных металлов в серии Ирвинга-Уильямса” **Якушева А. С.,** Кузнецов Д. В.

10 Международная научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» // Методика применения углеродных наночастиц с голубой флуоресценцией для количественного анализа катионов меди в морской воде // **Якушева А. С.,** Кузнецов Д. В.

Структура и объем диссертации

Текст работы содержит введение, аналитических обзор, подробное описание методов и методик измерения и пять тематических глав с результатами исследования. Диссертация изложена на 111 страницах, включает 38 рисунков, 9 таблиц, 26 формул и 184 источников литературы.

Список сокращений

ГКТ – графеновые квантовые точки

ИК – спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия

КТ – квантовые точки

ПДК – предельно-допустимая концентрация

УНЧ – углеродные наночастицы

УКТ – углеродные квантовые точки

УФ – ультрафиолетовое излучение

ФЛ – флуоресценция

RGB – красный, зелёный, голубой цветовые каналы фотоснимка

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Механизмы формирования флуоресцентных свойств наночастиц

В соответствии с определением, флуоресценция – это излучение веществом световой энергии, возникающее в результате электронного перехода в атомах, молекулах, ионах и других более сложных системах (комплексах) при возвращении электронов из возбужденного состояния в основное. Следовательно, флуоресценция – излучательный переход, отражающий наличие в материале избыточной энергии, не способной перейти в тепловую в процессе релаксации.

Среди механизмов формирования флуоресцентных свойств выделяют три:

1 Механизм молекулярной флуоресценции. Заключается в образовании возбужденных состояний под действием энергии от внешнего или внутреннего источника – флуоресцентных центров (атомов, молекул, ионов) и последующего испускания ими квантов света. При этом частицы преобразуют полученную энергию в собственное характеристическое излучение.

2 Сенсибилизированная флуоресценция – донорно-акцепторный механизм, при котором за поглощение света отвечает одна функциональная часть частицы, а за испускание другая, то есть, в частице первично происходит безызлучательная передача энергии возбуждения.

3 Рекомбинационная флуоресценция - под действием энергии возбуждения в частице образуются носители заряда (электроны и дырки), последующая рекомбинация и рассеяние которых сопровождается испусканием фотонов.

1.2 Полупроводниковые квантовые точки

С древнейших времён известно, что проявление физических свойств материала зависит от его внутреннего строения. Одним из ярких примеров древности является Кубок Ликурга, датированный IV веком н. э. (Александрия, Римская империя). Учеными, нашедшими кубок было обнаружено, что цвет изделия в отражённом и проходящем свете меняется с зелёного на алый, что обусловлено включением наноразмерных частиц золота и серебра, равномерно распределённых в объёме стекла [12]. Сейчас, в 2023 году Нобелевская премия по химии присуждается за открытие и разработку нового семейства наночастиц - квантовых точек. Лауреатами премии стали Мунги Бавенди, Луис Брюс и Алексей Екимов. Одному из учёных - Алексею Екимову, в начале 1980-х годов удалось получить квантово-размерные эффекты в цветном стекле. Дальнейший поиск в области наноразмерных материалов, показал, что корреляция между размером и эмиссионными свойствами характерна для всех квантовых точек. А спустя 10 лет был разработан прецизионным метод “горячего впрыска” для контроля нуклеации наночастиц [13], [14].

Квантовые точки (КТ) представляют собой полупроводниковые нанокристаллы, для которых проявляются квантово-размерные эффекты, обусловленные определённым размером их запрещённых зон. КТ могут быть изготовлены из таких материалов как кремний или германий, или из полупроводников, сложного химического состава, таких как CdSe, PbSe, CdTe и PbS [15]. Стоит отметить, что КТ в литературе называют «искусственными атомами», поскольку эти материалы обладают дискретными электронными состояниями, сопоставимыми с состояниями в атомах. Например, когда КТ возбуждаются фотоном с энергией $h\nu$ (где ν — частота падающего фотона), квантовые точки сравнительно большего размера, около 5–6 нм, излучают энергию с длиной волны оранжевого или красного цвета. Меньшие КТ излучают более короткие волны в синем или зеленом диапазоне. Как следствие, эти свойства можно контролировать, изменяя размер точки.

1.2.1 Природа флуоресценции полупроводниковой квантовой точки

В полупроводниковой квантовой точке после поглощения фотона формируется электрон, который обладает высокой энергией из-за перехода из основного состояния в возбужденное. Энергия, связанная с таким оптическим поглощением, определяется электронной структурой материала. В полупроводнике электрон может рекомбинировать с дыркой и вернуться в более низкое энергетическое состояние. Избыток энергии в результате рекомбинации может быть ликвидирован либо с испусканием фотона, либо образованием фонона или оже-электрона. Дополнительный вклад в эмиссию КТ вносят локализованные примеси. Электроны или дырки в результате электростатического взаимодействия притягиваются к дефектам. Избыточная энергия дефекта способствует формированию именно излучательного перехода.

Диапазон максимумов спектров флуоресценции квантовых точек связан с их элементным составом, и охватывает всю видимую область (например, CdS и CdSe), а также ближний инфракрасный спектр (например, CdTe). В связи с этим, в пределах эмиссионного диапазона, диктуемого элементным составом, длина волны излучения КТ может прецизионно изменяться путем регулировки размера КТ. Меньшие КТ излучают свет с длинами волн короче, чем более крупные частицы. Например, для CdSe изменение размера с 3 до 7 нм определило характерный батохромный сдвиг поглощения на 100 нм [16].

В литературе известны примеры, когда было проведено теоретическое и расчётное сравнение электронной структуры квантовых точек в зависимости от размера. Так в 2006 ученые Сотириос Баскутас и Андреас Ф. Терзи представили расчетную зависимость ширины запрещённой зоны от размера наночастиц с использованием метода преобразования потенциала [17]. А в 2002 году в области теоретических расчётов ширины запрещённой зоны кремниевых квантовых точек, ученые добились значительных успехов проведя вычисления методом Монте-Карло и получив коррелируемые с экспериментом результаты [18].

1.2.2 Ширина запрещённой зоны квантовой точки

Ширина запрещённой зоны представляет собой энергию, которую необходимо преодолеть электрону для перемещения из зоны проводимости в валентную зону, т. е. энергию, которую необходимо затратить на создание пары электрон-дырка (экситона) на расстоянии, когда взаимодействием между ними можно будет пренебречь. Экситон – это пара электрон-дырка, которая ведёт себя как атом водорода, с тем лишь отличием, что дырка играет роль ядра. Расстояние между электроном и дыркой называется Боровским радиусом экситона (r_B). Если обозначить эффективные массы электронов и дырок m_e и m_h, соответственно, то Боровский радиус экситона в полупроводнике можно вычислить по формуле 1.

$$r_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right) \tag{1}$$

где,

ε — диэлектрическая постоянная, Ф/м;

ħ —постоянная Планка, Дж·с;

e — заряд электрона, Кл.

Если радиус КТ приближается к r_B, или становится меньше такового, то движение электронов и дырок ограничивается пространством кристалла, что приводит к увеличению энергии экситона и наблюдаемому сдвигу эмиссии.

1.3 Углеродные квантовые точки. Способы формирования флуоресцентных свойств

Углеродные наночастицы с флуоресцентными свойствами можно разделить на три большие группы: графеновые квантовые точки (ГКТ), углеродные наночастицы (УНЧ) и углеродные квантовые точки (УКТ). Для всех вышеупомянутых типов углеродных наночастиц свойства флуоресценции определяются методом получения, исходными условиями (прекурсоры, температур, время синтеза), а также стратегией пассивации или функционализации, которые направлены на изменение химического состава и свойств поверхности [19]. ГКТ – флуоресцентные наночастицы углерода, полученные реакциями азотирования или аминирования измельчённых частиц графена. УКТ - известны как аморфные квазисферические наночастицы углерода размером до 10 нм. Структура углеродного ядра которых близка к sp^2 или sp^3 - гибридизированному углероду, поверхностная оболочка может иметь различные полярные или неполярные группы, начиная от небольших функциональных групп до длинных многоатомных цепей, в том числе, полимеров [20]. Хотя в области мировых исследований флуоресцентные углеродные наночастицы отмечены как новый тип углеродного материала, с точки зрения материаловедения частицы можно охарактеризовать как наноразмерные частицы углерода, содержащие примеси кислорода и азота в концентрациях до 25–30 % и до 10–15 %, соответственно.

Методы синтеза флуоресцентных углеродных наночастиц разделены на два подхода: “сверху-вниз” и “снизу-вверх”. Подход “сверху-вниз” сводится к разрушению более крупных углеродных структур с помощью электролиза [21], ультразвука [22], лазерной абляции [23] и обработки сильными кислотами [24], [25]. Недостатками такого подхода являются потребность в дорогостоящих высокочистых и качественных углеродных материалах, высокая температура, токсичные органические растворители, длительное время реакции, использование последующих стадий очистки, пассивации и функционализации поверхности материала.

Подход “снизу-вверх” основан на совместной карбонизации прекурсоров углерода и химических соединений – функциональных добавок технологией гидротермальной обработки [26], микроволнового [27] и пиролизного методов получения [28]. Кроме того, в данном случае материал может быть легко функционализирован гидроксильными, карбоксильными, карбонильными, амино-группами, эпоксидными группами и другими функциональными молекулярными фрагментами, что формирует реакционные и флуоресцентные свойства поверхности [29], [30]. Здесь стоит подчеркнуть, что модификация поверхности углеродных наночастиц проводится для того, чтобы обнаруживать и присоединять различные специфические аналиты посредством электростатических взаимодействий, формирования межатомных или межмолекулярных связей.

Таким образом, поверхностная модификация имеет решающее значение для переноса энергии от ядра и формирования ярко-выраженных флуоресцентных свойств, с увеличением количества центров излучательных переходов. Стратегии функционализации или поверхностной пассивации обычно включают использование функциональных групп, таких как амино [31], гидроксильные [32], [33] и карбоксильные группы [34].

В результате синтеза углеродные наночастицы имеют несколько типов функциональных групп на поверхности в связи с использованием сложного состава органических прекурсоров. Стоит отметить, что понятие - поверхность функционализированная конкретной группой - предполагает её преимущественно высокую концентрацию как в смеси прекурсоров, так и после синтеза.

Вторым подходом к химической модификации, который может быть применён для улучшения функциональных характеристик наночастиц, является допирование. Допирование может быть достигнуто путем введения примесных атомов с различной степенью окисления, что приводит к изменению электронных состояний как внутри частицы, так и на поверхности, определяя характер и тип новых излучательных переходов.

В литературе отмечено два типа допирования: n-типа и p-типа. Допирование n-типа это введение в элементный состав частицы доноров электронов, например, N-, P-, S- и Cl-допирование [35], [36], [37]. Между тем, допирование p-типа – добавление акцепторных химических элементов – таких как катионы металла [38].

Третьим подходом формирования стабильных флуоресцентных свойств является подбор дисперсионной среды. Верно подобранное значение полярности растворителя облегчает излучательные переходы в частицах [39].

1.3.1 Амино - Углеродные наночастицы

Мировыми исследованиями показано, что введение аминогруппы в состав УНЧ позволяет азоту, связанному с углеродом, усилить флуоресцентную эмиссию и повысить квантовый выход флуоресценции [40], [41]. Обилие аминогрупп на поверхности способствует формированию сильной водородной связи с органическими соединениями или комплексообразованию с катионами металлов, что находит применение в аналитической химии [42].

1.3.2 Гидрокси - Углеродные наночастицы

Преимущественное формирование гидроксильных групп на поверхности обусловлено использованием в процессе синтеза, чаще всего гидротермального, одного из прекурсоров характеризующегося только гидроксильными группами. Например, группа ученых получила флуоресцентные углеродные наночастицы путем окисления глицерина при повышенной температуре. Продукт реакции имел характерный максимум флуоресценции около 450 нм при длине волны возбуждения 325 нм [43].

Во втором случае формирование гидроксильных групп на поверхности наночастиц может быть обусловлено использованием ряда спиртов в качестве реакционной среды, например метанола, этанола, бутанола и изопропилового спирта. В литературе стоит отметить работу ученых из Индии по получению углеродных наночастиц с голубой и зелёной флуоресценцией методом лазерной абляции в этаноле и изопропиловом спирте [44]. Так же гидрокси-функционализированные углеродные наночастицы (ОН-УНЧ) могут быть получены путем реакции этерификации этиленгликоля [45]. Такие ОН-УНЧ демонстрируют узкое распределение по свойствам и высокую интенсивность ФЛ отклика из-за увеличения количества гидроксильных групп-доноров электронов. Наночастицы в статье были использованы для обнаружения катионов железа в водной среде. Добавление Fe^{3+} к раствору ОН-УНЧ приводит к процессу хелатирования, что снижает возможность излучательного перехода. ОН-УНЧ продемонстрировали высокую чувствительность к Fe^{3+} с пределом обнаружения 2,56 нМоль/л, что превосходит результаты УНЧ (7,4 мМоль/л) с низким содержанием ОН групп (сравнительное исследование).

1.3.3 Карбокси - Углеродные наночастицы

Карбоксильная группа одна из наиболее распространенных групп на поверхности флуоресцентных углеродных наночастиц ввиду использования в процессе синтеза карбоновых [46] или аминокислот [47]. Самой распространённой карбоновой кислотой для получения УНЧ является лимонная кислота, имеющая сразу три карбоксильные группы [48]. В работе [49] учёные использовали лимонный сок, как прекурсор содержащий лимонную кислоту. По результатам гидротермального синтеза были получены наночастицы с квантовым выходом флуоресценции до 24.89 %. Исследователи сообщают, что лимонная кислота в процессе получения наночастиц выполняет роль не только компонента химической реакции, но и стабилизирующего соединения для дисперсий УНЧ [50].

По анализу литературных данных можно выявить, что повышение концентрации аминогрупп на поверхности УНЧ приводит к увеличению значений квантового выхода флуоресценции наночастиц. Гидроксильные и карбоксильные группы в флуоресцентных углеродных наночастицах повышают стабильность дисперсий, определяют механизм флуоресценции и формируют реакционные свойства поверхности.

1.3.4 Допирование углеродных наночастиц

Допирование является эффективным способом влияния на процессы формирования материала, а также структуризации электронного строения, формирования химических, оптических и электрических свойств. Допирование для УНЧ можно определить, как добавление определённого атома в элементный состав материала для изменения его оптических свойств.

1.3.4.1 Допирование углеродных наночастиц металлами

Как отмечено ранее, основным свойством частиц, определяющим их практическое применение является способность к флуоресценции. В этом разделе мы рассмотрим влияние допирования атомами металла или металлов углеродных наночастиц на их свойства. В литературе для допирования углеродных наночастиц используют такие атомы металлов, как Ag, Au, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, Mn, Mo, Na, Ni, Pt, Ru, Se, Tb, Te, Yb, Yt, Zn, Zr. Синтез допированных углеродных наночастиц проводят по тому же маршруту, что и для недопированных, единственным отличием является дополнительное использование в качестве прекурсора соли металла или металлоорганического соединения.

Введение в наночастицу дополнительного элемента в первую очередь направлено на изменение электронной структуры, облегчение электронных переходов при излучении квантов света. Значительные изменения в процессе допирования металлом происходят для свойств поглощения материала из-за формирования новых металлоорганических связей.

Например, в работе [51] сообщили о синтезе допированных медью УНЧ с двумя пиками флуоресценции. УНЧ с двуканальной эмиссией имеют два пика флуоресцентного излучения при облучении монохроматическим светом и могут использоваться в качестве датчика на два аналита одновременно. Уникальное свойство двойного излучения в основном обусловлено дискретностью энергетических уровней, создаваемыми поверхностными дефектами. В отчёте авторов, медь-допированные УНЧ были успешно применены для обнаружения ионов Fe^{3+} и ацетатной соли витамина А. Недавно ещё одна работа продемонстрировала синтез Cu-УНЧ с помощью гидротермальной обработки (180 ◦C в течение 10 ч) с использованием $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и этандиамина [52]. Образцы Cu-УНЧ успешно применены для обнаружения-нитрофенола в пробах озёрной воды.

Допированные атомами меди и атомами азота углеродные наночастицы были использованы для создания флуоресцентного детектора для обнаружения молекул никотина. Углеродные наночастицы были получены путем микроволнового синтеза из ацетата меди и о-фенилендиамина. Результаты флуоресцентного анализа показали, что точки имеют два максимума при 294 нм и 580 нм. Эффект тушения флуоресценции наблюдается для обоих пиков при образовании комплекса меди с никотином на поверхности углеродных наночастиц [53].

Следующие углеродные точки, из лимонной кислоты допированные медью при добавлении нитрата меди в процессе синтеза показали линейное тушение флуоресценции при взаимодействии с глюкозой вплоть до 0,32 мкМоль/л [54]. А учёные под руководством Джиньян Ду получили углеродные флуоресцентные наночастицы с медью и успешно изучили кинетику восстановления нитрофенола в присутствии $NaBH_4$ по изменению интенсивности флуоресценции наночастиц. Такие наночастицы нашли эффективное применение в качестве сенсоров на тетрациклин и изменение водородного показателя среды [55]. Последним примером, в статье [38] наночастицы были использованы для определения концентрации катионов Cr^{6+} в водопроводной и минеральной природной воде.

Общей закономерностью для материала можно отметить формирование пиков в области 230–250 нм от p-p*-перехода в sp^2 углеродных доменах и 300–350 нм от электронных переходов в функциональных группах. При допировании максимумы флуоресценции имеют тенденцию к уширению, возможно смещение в более длинноволновую область. Многими авторами отмечено повышение стабильности Me-УНЧ в ионных растворах и расширение диапазона pH, при котором частицы стабильны. Отметим, что частицы обладают меньшей окислительной способностью из-за пассивации кислородных центров атомами металла. С другой стороны, введение ионов металлов может иметь негативное влияние на интенсивность флуоресценции углеродных наночастиц вследствие формирования связей по функциональным группам или эффекту хелатирования [56], [57].

По литературным данным, введение атомов серебра с состав углеродной наночастицы приводит к формированию антибактериальных свойств наноматериала. Для примера, учёные из Китая получили флуоресцентные углеродные наночастицы из полиэтиленимина, лимонной кислоты и $AgNO_3$, которые продемонстрировали эффективные антибактериальные свойства, разрушая защитные мембраны бактерий [58]. В следующей работе допированные атомами серебра частицы были использованы в сочетании с нанопластинками $BiVO_4$ для создания фотокатализатора деградации гидрохлорида тетрациклина в водной среде [59].

Допированные золотом углеродные наночастицы были получены методом микроволновой обработки глюкозы. Глюкоза являлась источником углерода, а соль $HAuCl_4$ была использована в качестве легирующего соединения. Авторы продемонстрировали увеличение квантового выхода флуоресценции в 1,5 раза и чувствительность по отношению к катионам свинца в воде [60]. Параллельно, группа учёных из Китая получила гидротермальным методом наночастицы из фолиевой кислоты, глицерина и $HAuCl_4$ кислоты и сформировала сенсорную систему на катионы ртути с чувствительностью до 0,118 мкМоль/л. Дополнительно авторы продемонстрировали стабильность полученных частиц в ионных растворах $NaCl$, Na_2SO_4 и $NaNO_3$ [61].

Не распространённое в литературе, допирование церием описано в единственной работе [62]. Флуоресцентные углеродные наночастицы из растительного прекурсора с добавлением соли $Ce\ (NH_4)_2(NO_3)_6$ показали возможность дифференцированного определения изомеров аминофенола.

А в 2017 году ученые предложили синтезировать флуоресцентные углеродные наночастицы, допированные атомами кобальта. Частицы были получены из 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтола и хлорида кобальта гидротермальным методом. По результатам исследования наночастицы имели положение максимумов поглощения/испускания 350/466 нм и квантовый выход флуоресценции на уровне 20 %. Наночастицы были использованы для эффективного обнаружения ионов Cr^{6+} в водопроводной воде и образцах рыбы [63].

Допированные европием наночастицы были применены для детектирования катионов ртути в пробах воды. Чувствительность метода была установлена в интервале от 0 до 300 мкМоль/л, а лимит определения катионов ртути составил 0,12 нМоль/л. Установлено, что допирование Европием углеродных наночастиц приводит к появлению дополнительного пика флуоресценции [64].Например, для Eu^{3+}-частиц, полученных гидротермальным методом с использованием нитрата европия, лимонной кислоты, триэтилентетрамина, аденина и дипиколиновой кислоты, после формирования продукта реакции, были определены максимумы флуоресценции при 443 нм и 617 нм, для которых интенсивность убывала пропорционально концентрации ионов ртути в пробе. Предел обнаружения загрязнения ртутью составил 0,2 нМоль/л [65]. В следующей работе углеродные точки, допированные ионами Eu^{3+} получали гидротермальной обработкой с использованием лимонной кислоты, мочевины и соли $Eu\ (NO_3)_3$. Ионы Eu^{3+} в УНЧ скоординированы с карбоксильными группами на поверхности. Флуоресценция частиц сильно тушится только для Hg^{2+} и Ag^{+}, другие катионы не влияют на флуоресцентные параметры [66].

Для допирования железом, наночастицы были получены гидротермальным методом из динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты с добавлением нитрата железа. Свойства поверхности углеродной наночастицы позволили определять концентрацию дофамина в водной среде до 5 нМоль/л в связи с образованием комплекса между дофамином и ионами Fe^{3+} [67].

Mn – УНЧ были получены в работе исследователей из Китая. Углеродные флуоресцентные наночастицы, допированные магнием, использовали для эффективного комплексообразования с аденозинтрифосфатом, далее после тушения флуоресценции в пробу добавляли молекулы аргинина, что приводило к подконтрольному восстановлению интенсивности флуоресценции по линейному закону [68]. В следующей работе, допированные магнием углеродные наночастицы были использованы в качестве флуоресцентного сенсора на катионы железа (III). Примечательно, что углеродные частицы получили путем механосинтеза из порошков целлюлозы и металлического магния [69].

В работе [70] был изготовлен флуоресцентный углеродный наноматериал с координацией комплекса 2,6-пиридинкарбоновой кислоты с катионом Tb^{3+} на поверхности, что приводило к увеличению поляризации частиц и более эффективному взаимодействию их с катионами ртути в водной среде.

Хороший результат показан учёными из Китая. В работе были получены зелёные флуоресцентные углеродные наночастицы с квантовым выходом флуоресценции 74% из глюкозамина и соли цинка. Флуоресцентный углеродный материал показал отличные сенсорные свойства по отношению к катионам железа (III) в линейном диапазоне от 0,25 до 125 мкМоль/л [71]. Данная работа не единственная, и ещё одно исследование показало эффективное определение ионов железа в воде [72] с помощью Zn-УНЧ.

1.3.4.2 Допирование углеродных наночастиц неметаллами

Как уже было отмечено ранее, модификация состава углеродных наночастиц проводится с целью изменения и (или) улучшения параметров флуоресцентных свойств. Допирование наночастиц выполняется атомами неметаллов: B, N, P, S, Cl, F, As, Se, Br, Te I, как отдельно, так и совместно. Неметаллы в углеродной частице выступают дополнительным источником электронов, а следовательно, служат для формирования как новых излучательных переходов, так и увеличения их числа, что проявляется в смешении положения спектров наночастиц и повышении квантового выхода флуоресценции. Далее рассмотрим практическую реализацию подхода.

Самое распространённое – допирования атомами азота. Данный тип хорошо освещён в литературе и проводится путём реакций азотирования или аминирования. Основным эффектом является увеличение квантового выхода флуоресценции. Флуоресценция таких наночастиц находится в синей области видимого спектра [73]. В одной из работ для синтеза углеродных точек с зелёной флуоресценцией и квантовым выходом на уровне 73,2 % были использованы лимонная кислота и дициандиамид. Наночастицы показали возможное практическое применение в области количественного определения катионов железа (III) в пробах воды [74]. Наибольший, отмеченный в литературе квантовый выход флуоресценции при азотном допировании - 92,1 % был достигнут в работе [75]. В этой работе допированные азотом углеродные наночастицы с сильной синей флуоресценцией были синтезированы гидротермальным методом с использованием лимонной кислоты и о-фенилендиамина. Наночастицы были применены для создания флуоресцентного сенсора на Hg^{2+}. Авторами отмечено, что благодаря высокому квантовому выходу и отличной диспергируемой в воде, частицы могут быть использованы в качестве флуоресцентных чернил для струйной печати.

На втором месте по применению в литературе стоят флуоресцентные наночастицы, допированные серой. Наибольшее распространения получившие как флуоресцентные сенсоры для определения катионов ртути в воде. В одной из работ, в качестве источника серы была использована димеркаптоянтарная кислота ($C_4H_6O_4S$). УНЧ были пригодны для селективного обнаружения ионов Hg^{2+} в линейном диапазоне от 0,06 до 5 мкМоль/л с пределом обнаружения в 50 нМоль/л [76]. Лучший предел обнаружения был продемонстрирован в работе [77] и составил 6,24 нМоль/л. Как вывод, высокое сродство между Hg^{2+} и S, приводит к образованию сульфидов ртути (H_2S). Образование H_2S в приповерхностной области увеличивает вероятность безызлучательного перехода электронов, приводящего к снижению интенсивности флуоресценции.

Допирование фосфором продемонстрировали ученые из Индии. Р-допированные наночастицы были получены гидротермальным методом с использованием фосфорной кислоты и цитрата натрия в качестве прекурсоров. При этом УНЧ использовали в качестве сенсорной платформы для обнаружения Cu^{2+}. Допирование фосфором изменяет уровни электронного состояния и приводит к формированию большего числа эмиссионных участков в частицах, которые генерируют более интенсивные сигналы флуоресценции [78]. В других отчётах исследователи синтезировали Р-допированные частицы посредством гидротермальной реакции (1 час при 200 ° C) между Na_2HPO_4 в качестве источника Р и декстрозой с квантовым выходом 6,73 ± 0,04% [79]. Подготовленные УНЧ использовались в качестве селективного и чувствительного датчика для обнаружения Fe^{3+}.

Отметим, что в литературе известна только одна статья по получению углеродных наночастиц, допированных теллуром [80]. Допированные теллуром УНЧ были получены простым и эффективным гидротермальным методом. Теллур имеет аналогичное с серой строение внешней электронной оболочки, но значительных изменений в оптических свойствах не обнаружено.

В одной из немногочисленных работ, ученые получили флуоресцентные бор-допированные углеродные наночастицы сольвотермальным методом и использовали их в качестве сенсорной системы для обнаружения перекиси водорода и глюкозы [81]. Успешной работой можно считать получение углеродных наночастиц с помощью двухэтапного гидротермального метода с использованием лимонной кислоты, борной кислоты и этилендиамина. Продукт реакции продемонстрировал отличную диспергируемость в воде, стабильность и квантовый выход флуоресценции на уровне 15,4 %. Наночастицы были использованы в качестве сенсора на Fe^{3+}. Наблюдалась линейная зависимость между тушением флуоресценции и концентрацией Fe^{3+} в диапазоне 2 – 160 мкМоль/л, при этом предел обнаружения составил 80 нМоль/л [82].

Допированные хлором углеродные наночастицы помимо аналитического применения для определения катионов железа в водной среде [83], [37], нашли применение в области обнаружения ионов ClO^-. Хлорноватистая кислота широко используется в качестве дезинфицирующего средства в промышленных и домашних условиях, но многочисленные эксперименты показывают, что чрезмерное использование хлорноватистой кислоты может привести к различным заболеваниям человека. Как сообщают учёные, УНЧ были синтезированы гидротермальным методом. Максимум поглощения для точек обнаружен при 465 нм и пик эмиссии при 506 нм, а флуоресценция продемонстрировала отличную стабильность в водном растворе NaCl. Линейный диапазон обнаружения для ClO^- составил от 0 до 20 мкМоль/л, а предел обнаружения 12,0 нМоль/л.

Углеродные наночастицы с флуоресцентными свойствами, допированные селеном, были изготовлены гидротермальным методом с использованием селенометионина в качестве единственного прекурсора. Оптические свойства характеризуются синей флуоресценцией с квантовым выходом 8 % при длинах волн возбуждения/излучения 350/445 нм. Флуоресценция зависит от pH и уменьшается в кислых условиях. Флуоресценция селективно тушится перфтороктановой кислотой, и одновременно тушение сопровождается уменьшением времени жизни флуоресценции. Частицы были использованы для количественного обнаружения перфтороктановой кислоты в линейном диапазоне 10 – 70 мкМоль/л с пределом обнаружения 1,8 мкМоль/л [84].

1.4 Формирование и свойства оксидных нанокомпозитных структур на основе флуоресцентных углеродных наночастиц

Зачастую собственных свойств и характеристик одного материала не хватает для реализации практического применения. Тогда стратегически верным решением является создания композитных структур с целью объединения и улучшения свойств.

В литературе описано использование флуоресцентных углеродных наночастиц с оксидами металлов: Me_xO_y – УНЧ. Начиная с наночастиц Ag_2O. Группа учёных из Китая показала эффективную химическую адсорбцию флуоресцентных углеродных наночастиц на наночастицах Al_2O_3 [85]. В одной из следующих работ [86] описан синтез нанокомпозита, состоящего из Ag_2O, наночастиц Ag и УНЧ. Материал демонстрирует превосходный амперометрический ответ на катехин, обычно при низком рабочем потенциале около 0,25 В. В лучших экспериментальных условиях амперометрический датчик имеет широкий линейный диапазон детектирования (от 0,2 до 180 мкМоль/л) и низкий предел обнаружения 13 нМоль/л.

В работе [87] использовали УНЧ с наночастицами Cu_2O октаэдрической формы для создания электрохимического сенсора для определения концентрации глюкозы и перекиси водорода в зависимости от изменения силы тока. Добавление углеродных наночастиц позволило улучшить чувствительность метода. В работе ученых из Индии [88] наноразмерный оксид меди (II) был получен методом химического осаждения. Флуоресцентные углеродные наночастицы, допированные азотом, вводились в материал на этапе получения. Далее был разработан электрохимический сенсор для обнаружения аспирина.

Использование сочетания магнитного наноразмерного оксида железа и флуоресцентных углеродных наночастиц, допированных азотом позволило создать композитный адсорбционный материал для эффективного удаления загрязнений кадмием [89], свинцом [90], ртутью [91]. Учёные из Швеции показали, что среди композитных материалов Fe_3O_4 с УНЧ возможно получение структуры ядро-оболочка для создания электрохимического (амперометрического) датчика на молекулы мочевой кислоты [92]. В литературных данных подтверждено, что добавление углеродных наночастиц к наноразмерному оксиду железа - эффективная стратегия для создания электрохимического датчика на молекулы 5-фторурацила, мочевой кислоты и ксантина [93].

Авторами работы [94] для создания флуоресцентного сенсора был использован оксид марганца. При добавлении оксида в водную дисперсию УНЧ происходило тушение флуоресценции за счёт эффекта внутреннего фильтра. Затем в пробу добавляли аскорбиновую кислоту, которая растворяла оксид, и флуоресценция восстанавливалась.

1.5 Механизмы флуоресценции углеродных наночастиц для оптических сенсорных систем

В настоящее время рынок сенсорных систем, датчиков, детекторов, экспресс-тестов активно развивается в направлении упрощения технологий, ускорения измерений и снижения себестоимости измерения. На основе флуоресцентных свойств углеродных наночастиц созданы оптические сенсорные системы с использованием мобильных приложений [95], тест-полосок [96] или визуальных УФ-датчиков [97].

По характеру взаимодействия наночастицы и аналита все системы делят на две большие группы: включено/выключено (on-off), когда к углеродной наночастице –

флуорофору добавляют аналит, что вызывает изменение параметров флуоресцентных свойств [98]. Более сложная система – это “переменное включение/выключение” (on-off-on) параметров флуоресценции в зависимости от состава среды [99].

Наиболее распространены два механизма взаимодействия аналита с поверхностью. Первый – статическое тушение флуоресценции, через формирование не флуоресцентного соединения в основном состоянии за счет образования химических связей с функциональными группами, молекулами и поверхностью углеродных наночастиц, которое регистрируют как снижение интенсивности флуоресценции [100]. Индикатором статического тушения флуоресценции в системе служит спрямление калибровочных аналитических кривых в координатах уравнения Штерна-Фольмера [101]. Второй способ - через электростатическое взаимодействие, т. е. изменение заряда двойного электрического слоя под воздействием тушителя - динамическое тушение флуоресценции, которое проявляется не только в изменении интенсивности флуоресценции, но и изменении Стоксова сдвига. Здесь стоит отметить одну из проблем – при сложных многокомпонентных составах анализируемой пробы конкурентный механизм адсорбции загрязнений на поверхности снижает чувствительность материала к целевому загрязнителю.

Изменение параметров флуоресценции наночастиц происходит благодаря проявлению следующих эффектов:

1 На основе явления Фёрстеровского резонансного переноса энергии между донором и акцептором [102]. Например, исследователи из Индии использовали в качестве донора – флуоресцентные углеродные наночастицы, а в качестве акцептора – наностержни MnO_2. Сенсор типа on–off–on был использован для определения молекул холестерина, глутатиона, ацетилхолинэстеразы и хлорпирифоса [103].

2 На основе эффекта внутреннего фильтра (inner filter effect) – поглощение возбуждающего излучения и переизлучение флуоресценции внутри образца в связи с присутствием аналита (чаще всего в высокой концентрации) [104]. Используя этот эффект был определён метотрексат (химиотерапевтическое средство) в водной среде [105].

3 Явление фотоиндуцированного переноса электронов (photoinduced electron transfer). Под действием светового излучения электроны переходят в возбужденное состояние и перемещаются в наночастице от донорного центра к акцепторному. Авторы под руководством Минхван Лан [106] использовали УНЧ с функционализацией трифенилфосфином для определения перекиси водорода на уровне 84 нМоль/л. По мнению авторов, фотоэлектроны в углеродной наночастицы перемещаются от атомов фосфора к атомам углерода. При взаимодействии углеродной наночастицы с перекисью водорода протекает окислительная

реакция с присоединением кислорода к атомам фосфора, что блокирует перенос электронов и вызывает увеличение эмиссии.

4 Поверхностный перенос энергии (surface energy transfer). Авторы работы [107] продемонстрировали сенсорную систему на основе углеродных наночастиц с аминогруппами и наночастиц золота с адсорбированным на поверхности гиалуронатом. Добавление таких частиц золота вызывает подавление флуоресценции углеродных наночастиц в связи с электростатическим взаимодействием аминогрупп с отрицательно заряженным гиалуронатом. Добавление в систему гиалуронидазы разрушает слой гиалуроната на поверхности золотых частиц и приводит к снижению их взаимодействия с углеродными наночастицами, тем самым интенсивность флуоресценции системы возрастает. Концентрационные корреляции носят линейный характер.

1.6 Аналитические методики измерений с использованием физических свойств углеродных наночастиц

1.6.1 Количественный флуориметрический анализ

Наряду с флуорофорами, наночастицы с флуоресцентыми свойствами нашли широкое применение для аналитических методов анализа. Количественные флуориметрические измерения находят самое широкое применение среди методов, использующих измеримые параметры оптического отклика образцов. Флуориметрия обладает рядом преимуществ, таких как простота аппаратного обеспечения, высокая чувствительность, широкий спектр применение, быстрота получения результата. Ввиду значительного перечня преимуществ методика измерения применяется для определения микроконцентраций веществ, проб минерального сырья и продуктов его технологической переработки, при анализе почв, водной среды и биологических объектов [108], [109], [110], [111], [112], [113], [114].

В настоящее время насчитывается порядка пятидесяти химических элементов, доступных для определения. Чувствительность количественного метода достигает тысячных долей микромоль на конечный объем анализируемого раствора [115].

Наиболее распространённые методики флуориметрического анализа: прямое измерение интенсивности флуоресценции образца, титрование с флуоресцентными индикаторами, изменяющими в точке эквивалентности цвет, проведение хемилюминесцентных реакций. Для каждой из вышеперечисленных методик молекула флуорофора должна содержать функциональную, солеобразующую группу (-OH, -NH, -SH), реагирующую с определяемым ионом, или комплексообразующую группу (=O, —OH, =N —NH_2, –COOH.), замыкающую её в хелатный цикл с определённым координационным числом [116].

1.6.1.1 Определение концентрации катионов в воде

Флуоресценция углеродных наночастиц позволяет применять материал на практике для определения в водных пробах катионов–загрязнителей. К катионам, изменяющим параметры флуоресценции УНЧ относятся Ag, Al, Au, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Zn. Для выявления общих закономерностей основные элементы отмечены в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева на рис. 1.

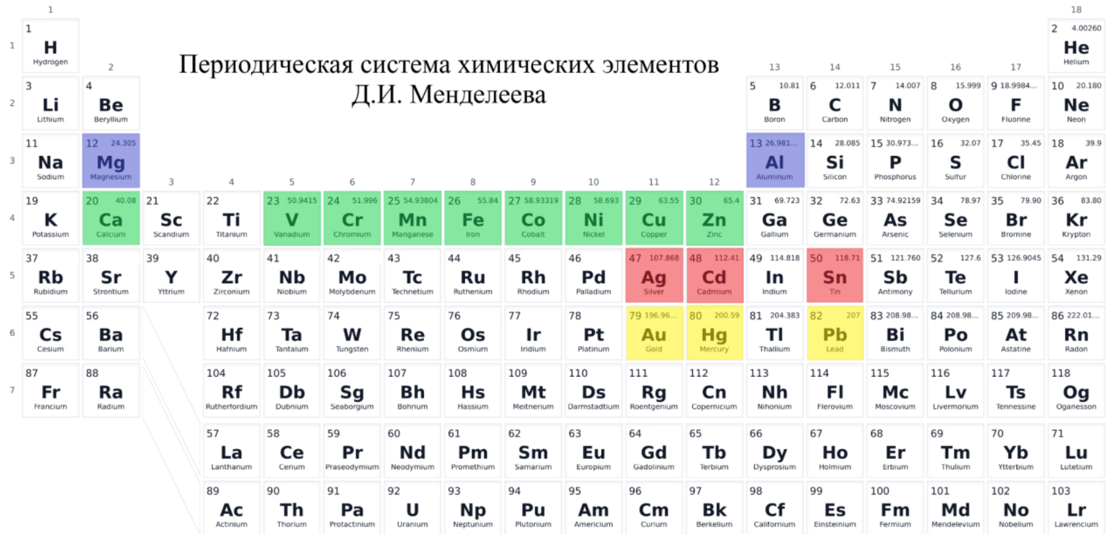


Рисунок 1 – Перечень катионов, изменяющих свойства флуоресценции углеродных наночастиц, приведённая в соответствии с положением в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева

Большая часть упомянутых катионов приходится на элементы 4 группы. Это катионы металлов с валентными электронами с наивысшей энергией на d – уровне, что говорит о едином механизме – взаимодействия с образованием координационных комплексов разной пространственной структуры. Авторами [117] была подтверждена возможность обнаружения Mg^{2+}, путем регистрации тушения флуоресценции УНЧ при образовании не флуоресцентного комплекса. В работе [118] были определены катионы кальция с использованием в качестве сенсора пептид–функционализированных углеродных наночастиц. Синтетический пептид имел гидрофильные участки, которые повторяли свойства присущие координационному центру для Ca^{2+} в белке кальмодулина. В следующем примере, авторы [119] получили углеродные наночастицы, допированные иттрием из фенилендиамина и этиленгликольтетрауксусной кислоты, поверхность которых взаимодействовала с катионами кальция, но также с катионами железа, что представило проблемы в создании селективного сенсора.

В ряде работ говорится о детектировании катионов одного металла с разным зарядом. Так для хрома возможно определение всех трех катионов Cr^{2+} [120], Cr^{3+} [121], Cr^{6+} [122], а для железа это Fe^{2+} [123] и Fe^{3+} [124].

Данные анализа литературы на рис. 2А по использованию наночастиц показали, что из общего числа публикаций доля УНЧ, подходящих для определения катионов железа (III) составляет 62,2 %, в определении катионов меди (II) – 4,89 % и катионов ртути (II) – 4,4 %.

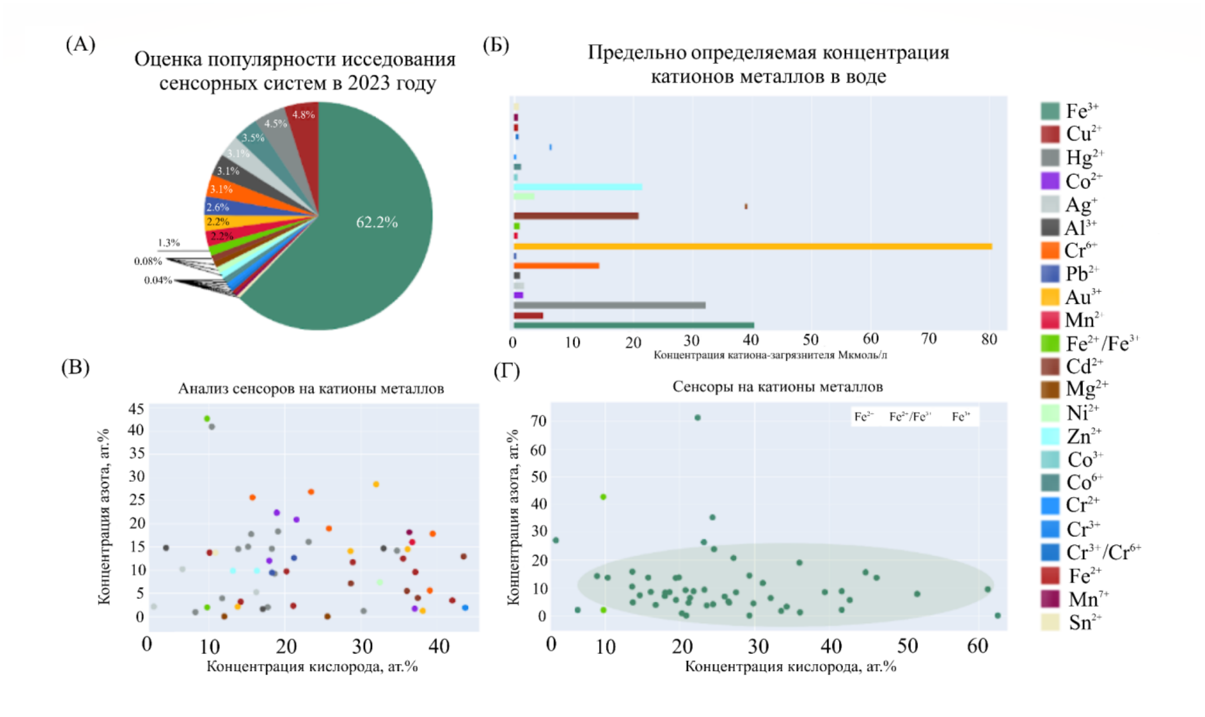


Рисунок 2 − Аналитическая оценка сенсорных систем на основе флуоресцентных углеродных наночастиц

Для систем определения Ni^{2+}, Zn^{2+}, $Co^{2+,3+,6+}$, $Cr^{2+,3+,6+}$, Fe^{2+}, Mn^{7+} и Sn^{2+} количество публикаций существенно ниже. При этом нижний предел детектирования каждого из катионов [125] имеет порядок $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, как получено на рис. 2Б , что значительно ниже норм ПДК. Результаты влияния количественного состава образцов УНЧ на тип определяемого металла показаны на рис.2В, Г. Как можно судить по графикам, частицы углерода с флуоресцентными свойствами могут содержать до 30 ат. % азота и более 50 ат. % кислорода.

1.6.2.2 Определение концентрации анионов в воде

Определение концентрации анионов в воде протекает по таким же механизмам, что и взаимодействие с катионами. Среди литературы, учёным удалось создать сенсорные системы для галоген – ионов и ClO^{-} [126]. Примером электростатического взаимодействия между углеродными наночастицами и анионами йода служит работа исследователей из Китая. Для определения I^{-} синтезированы углеродные наночастицы из Лариопы (цветочного растения) с положением максимума флуоресценции при 435 нм и чувствительностью на уровне 10 мкМоль/л [127]. Анионы фтора определяли при использовании углеродных наночастиц, химически взаимодействующих с катионами Eu^{3+}, которые изменили заряд двойного электрического слоя УНЧ [128].

1.6.2 Качественный флуоресцентный анализ

Качественный флуоресцентный анализ предполагает специфическое связывание молекул флуорофора с искомым соединением. Для решения каждой специальной задачи нужно подбирать флуорофор, детерминированный по составу. Далее флуорофор должен иметь высокий квантовый выход. Кроме этого, наличие специфического флуоресцентного спектра будет являться преимуществом при обнаружении веществ в сложной смеси. Вместе с этим должен быть определён точный механизм связывания флуоресцентной молекулы с определяемым веществом и стехиометричность реакции связывания. Здесь преимуществом обладают соединения, флуоресценция которых образуется по донорно-акцепторному механизму.

Селективность методик применения углеродных наночастиц является одной из самых обсуждаемых тем в научном сообществе. Проанализируем примеры работ научных групп, которые заявили о положительных результатах создания селективных сенсорных систем.

Простой флуоресцентный сенсор типа on–off был представлен в работе для определения фторид–иона. В измерении использовали углеродные наночастицы, допированные бором и функционализированные дофамином. Авторы исследовали селективность путём добавления в пробы дисперсий ряда других анионов и их сочетаний с фторид ионом. Значительное повышение интенсивности флуоресценции в присутствии F^{-} достигается за счёт высокой реакционной способности F^{-} по отношению к борному центру комплекса В–УНЧ–дофамин. Дополнительно были продемонстрированы возможности отслеживания изменений уровня фтора в сыворотке крови человека, а также в живых клетках [129].

Более сложную задачу решили авторы из Индии выбрав в качестве прекурсора для пиролиза просо. Несмотря на его сложный состав, в исследовании показано, что Cu^{2+} сильно снижает флуоресценцию по сравнению с другими ионами металлов (Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+} и Hg^{2+}). Выявлена линейная корреляция между эффективностью снижения флуоресценции и концентрацией ионов Cu^{2+} в диапазоне от 0 до 100 мкМоль/л (R^2 = 0,9918). Кроме того, УНЧ были применены для измерения Cu^{2+} в реальных пробах воды с пределом обнаружения 10 нМоль/л. Авторы обосновывают свои результаты расчетами теории функционала плотности. Калькуляция показала, что существует сильное взаимодействие между УНЧ и двухвалентными ионами металлов, тогда как трехвалентные ионы металлов адсорбируются слабо. В частности, Ni^{2+} и Cu^{2+} образовали очень сильную связь по сравнению с другими двухвалентными ионами. Анализ распределения плотности зарядов подтвердил, что наблюдался значительный перенос заряда с Ni^{2+} и Cu^{2+} на УНЧ. Cu^{2+} предпочтительно адсорбируется на C–C (π–связи), тогда как другие двухвалентные металлы образуют σ–связь [31].

Следующая работа демонстрирует ещё более широкий перечень ионов (Cl^{-}, NO^{3-}, NO^{2-}, Br^{-}, F^{-}, As^{5+}, As^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+}, Rb^{2+}, Na^{+}, Ca^{2+}, Cs^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Li^{+}, NH^{4+}, Co^{2+}) для исследования селективности метода. Авторы предложили углеродные наночастицы, синтезированные методом пиролиза лимонной кислоты, а затем функционализированные амино–прекурсором. Наночастицы были использованы для определение концентрации селенит аниона SeO_3^{2-} в воде. Наблюдаемая селективность обусловлена образованием химической связи Se–N [130].

Пример формирования химической связи также описан в работе индийских ученых по определению алкалиновой группы в флумиоксазине, относящемся к пестицидам [131]. Учеными были синтезированы азид (N_3)–функционализированные углеродные наночастицы. Катализатором реакции были катионы Cu^{2+}, что обеспечило селективность сенсора даже в присутствии других пестицидов.

1.6.3 Колориметрические сенсоры

Колориметрия — это количественный метод анализа определения содержания веществ по изменению цвета системы. Измерение проводится визуально или аппаратурно. Пример формирования характеристической калибровочной кривой для определения концентрации аналита в пробе представлен на рис. 3.

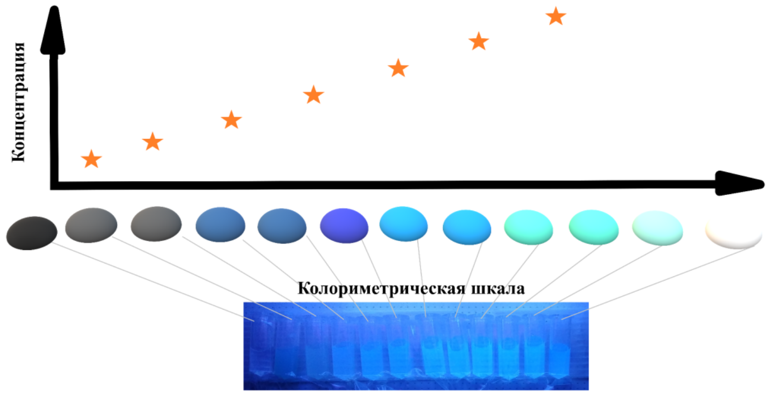


Рисунок 3− Калибровочная кривая для колориметрической методики измерения

Визуальные флуоресцентные сенсорные системы нашли свою практическую реализацию благодаря высокому квантовому выходу флуоресценции и переизлучению в видимой области спектра. Регистрация эффекта тушения флуоресценции стала доступна для невооружённого глаза. Например, визуальное обнаружение Cu^{2+} в воде возможно с использованием углеродных наночастиц с жёлтой флуоресценцией. УНЧ были получены из нефтяного кокса путём ультразвукового химического окисления. В работе визуальные флуоресцентные датчики показали линейный диапазон обнаружения от 0,25 до 10 мкМоль/л, предел обнаружения 0,0295 мкМоль/л, время отклика 3 с [132].

Далее, используя L – цистеин в качестве прекурсора, можно получить наночастицы для обнаружения Co^{2+} с отличной чувствительностью. Образцы позволили создать быстрый визуальный метод мониторинга Co^{2+} с широким диапазоном обнаружения в 1–50 мкМоль/л и пределом обнаружения 26 нМоль/л [133].

Двуканальный визуальный сенсор был создан из углеродных и золотых наночастиц с синей (472 нм) и оранжевой (605 нм) флуоресценцией, соответственно. [134]. Флуоресценция наносистемы изменялась от серо–оранжевого до светло–оранжевого цвета для определения Ag^{+} и от светло–оранжевого до синего цвета для определения L–цистина. Эксперимент был успешно проведён не только в водной суспензии, но и на бумажной основе.

Стоит отметить в качестве примера статью [135]. В работе описан сенсор для определения дофамина с использованием изменения цвета флуоресцентных углеродных наночастиц, связанных с наночастицами золота. Наблюдалось красное смещение от 520 до 670 нм для Au–УНЧ. Это явление обусловлено взаимодействием карбоксильных групп, модифицированных Au с аминогруппами дофамина. Добавление Fe^{3+} в систему, привело к изменению цвета от винно–красного до голубовато-фиолетового. В оптимальных условиях аналитическая реакция является линейной в диапазоне 0,81–16,80 мкМоль/л.

1.6.4 Сенсорные системы поверхностно-усиленного рамановского рассеяния на углеродных наночастицах

Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние (surface enhanced raman spectroscopy - SERS) — это спектроскопический метод, использующий электромагнитное взаимодействие с поверхностью наночастиц металла, которое позволяет обнаруживать различные аналиты. Усиленный рамановский сигнал от анализируемого вещества является следствием высокого локального электромагнитного поля, создаваемого связью падающего лазерного пучка и локализованного поверхностного плазмонного резонанса наночастиц металла [136].

Поверхностно-усиленное рамановское рассеяние было впервые продемонстрировано в 1974 году [137]. Исследователи опубликовали информацию о рамановском рассеянии молекул пиридина, адсорбированных на поверхностях Ag. Кроме этого, в 1977 году работы [138],[139] подтвердили, что Рамановское рассеяние от пиридина, адсорбированного на шероховатой поверхности, было усилено в 10^6 раз по сравнению с эквивалентной концентрацией пиридина в растворе, что является одним из главных преимуществ метода.

В журнале Nature была опубликована статья, где использовали количественный аналитический метод SERS для обнаружения ионов Pb^{2+}. Принцип усиления сигнала на УНЧ показан на рис. 4.

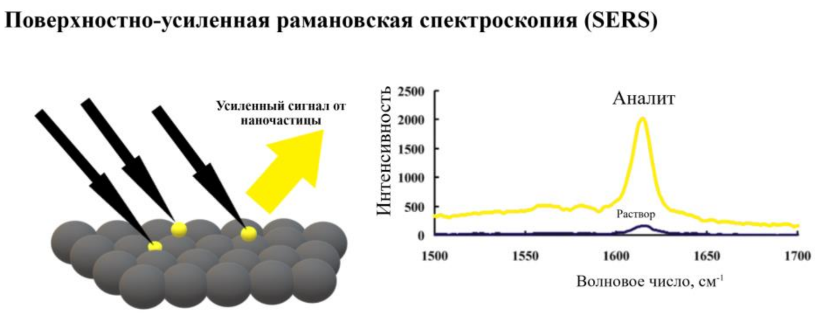


Рисунок 4 − Расположение наночастиц на SERS-подложке приводящее к значительному усилению Рамановского сигнала

Катионы адсорбировались на поверхности наночастиц Ag-УНЧ, что приводило к пропорциональному усилению SERS сигнала. Предел обнаружения Pb^{2+} составил 0,0032 мкМоль/л. Используя аналогичную стратегию, был разработан метод с пределом обнаружения 0,01–0,46 мкМоль/л [140]. Регистрация SERS сигнала находит применения и для исследования биологических молекул и структур [141].

1.6.5 ИК – сенсоры функционализированных углеродных наночастиц

Инфракрасная спектроскопия один из наиболее информативных методов анализа органических соединений. Главным преимуществом метода является его универсальность с точки зрения исследования образцов. Метод применим для широкого спектра образцов: жидкости, растворы, пасты, порошки, плёнки, волокна, газы. Длины волн инфракрасного диапазона воздействуют на межмолекулярные связи. Каждый исследуемый образец имеет собственные – характеристические длины волн, на которых происходит поглощение. Поглощение является следствием расхода энергии на определённые колебания химических связей в молекуле образца.

Существует ряд закономерностей и измеримых спектральных характеристик образца:

1. Изменение ИК отклика происходит ввиду изменения дипольного момента молекулы.
2. Количественной характеристикой, показывающий насколько эффективно происходит поглощение на определённой длине волны является коэффициент мольной экстинкции. Величина коэффициента пропорциональна квадрату изменения дипольного момента молекулы, вызываемого излучением [142].
3. Наиболее интенсивными в ИК спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям.

ИК-спектроскопия эффективно применяется для анализа как органических, так и не органических соединений. Условием формирования характеристического отклика для соединения неорганической природы является формирование полярных связей. Основным отличием для неорганических соединений является характер спектра поглощения. Чаще всего ИК полосы поглощения для неорганических материалов шире, меньше по количеству и появляются при меньших волновых числах, чем наблюдаемые для органических материалов [143].

Второй широкой областью применения спектроскопии инфракрасного диапазона является изучение структуры координационных комплексов. Связь при формировании комплексного соединения межмолекулярная, но характеризуется сильной полярностью, как и ковалентные связи в молекулах. Ввиду этого комплексные соединения имеют хорошо определимые полосы поглощения в диапазоне 600–400 см$^{-1}$.

Хорошим примером применения ИК-спектроскопии для определения места прикрепления металла к лиганду служат реакции между мочевиной и катионами металлов в воде. В координационных соединениях, включающих мочевину в качестве лигандов присутствуют связи металл-азот и металл-кислород. Благодаря ИК спектроскопии, было получено, что мочевина образует связи металл-азот с Pt (II) и Pd (II), а также связи металл-кислород с Cr (III), Fe (III), Zn (II) и Cu- (II) [144]. На данный момент публикаций по использованию метода в сочетании с флуоресцеными углеродными наночастицами нет.

1.6.6 Аналитические методики измерения электрических свойств углеродных наночастиц

1.6.6.1 Электрохимические сенсоры

Электрохимические методики для количественного определения соединений основаны на формировании зависимости между электрическим свойством и концентрацией компонента в среде. Величины, использующиеся аналитического применения: напряжение, сила тока, сопротивление, электропроводность. Пример электрохимической сенсорной платформы приведён на рис. 5.

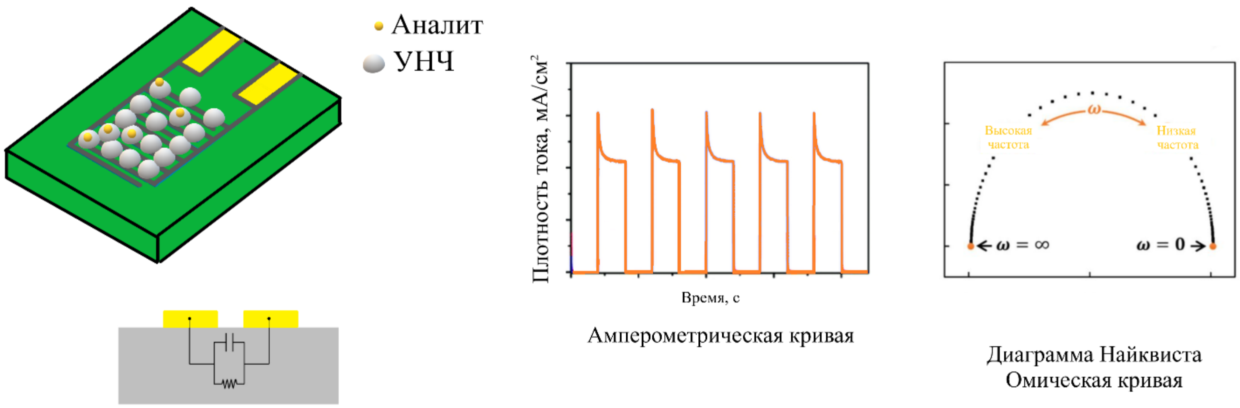


Рисунок 5 – Электрохимический датчик на основе УНЧ

1.6.6.2 Амперометрические сенсоры

В данном разделе проанализируем примеры датчиков. Электрохимические датчики для обнаружения глюкозы были разработаны на основе нового наноструктурного композита из углеродных наночастиц и оксида меди (Cu_2O). Амперометрическое определение количества глюкозы имело линейную зависимость в диапазоне от 0,02 до 4,3 мМоль с пределом обнаружения 8,4 мкМоль. Изменение величины тока также наблюдалось для аскорбиновой кислоты, мочевины, дофамина и хлорида натрия. Кроме того, было показано, что композит обладает хорошими характеристиками для электрокаталитического восстановления H_2O_2 с линейным диапазоном отклика от 5 мкМ до 5,3 мМ и пределом обнаружения 2,8 мкМ [87].

Нанокомпозит Ag_2O – Ag – УНЧ был применён для определения катехоламинов. Углеродный электрод был модифицирован покрытием Ag_2O – Ag – УНЧ. В лучших измерениях был достигнут линейный отклик от 0,2 до 180 мкМоль/л и предел обнаружения 13 нМоль/л [86].

Электрохимический датчик на нитрит ионы был изготовлен путём модификации углеродного электрода композитом поли-3,4-этилендиокситиофен/углеродные наночастицы. В результате сочетания каталитической активности углеродных наночастиц и хорошей проводимости поли-3,4-этилендиокситиофена чувствительность датчика была повышена в 10 раз. При рабочем напряжении 0,80 В датчик имеет линейный отклик в диапазоне концентраций нитритов 0,5–1110 мкМоль/л и предел обнаружения 88 нМоль/л [145].

1.6.6.3 Импедансометрические сенсоры

Методика измерения основывается на зависимости влияния аналитического вещества на комплексное электрическое сопротивление между электродами в цепи. В первой работе, которая была рассмотрена, ученые предложили сенсор на основе углеродных частиц из лимонной кислоты. В исследовании углеродные наночастицы смешивали с хитозаном для получения стабильной структуры и флуоресцентных свойств. Композит был использован для модифицирования углеродного электрода. На поверхность модифицированного электрода наносили 3-аминофенилбороновая кислоту, обеспечивающую специфичность реакции с сиаловой кислотой. Исследования показали, что линейный диапазон отклика составляет 0,02–3 мМоль/л. Предел обнаружения - 5 мкМоль/л. Предлагаемый подход измерений был применён для обнаружения сиаловой кислоты в сыворотке крови [146]. Следующая работа описывает применение углеродных наночастиц для измерения концентрации глюкозы. Было предложено решение по получению углеродных наночастиц, совместно допированных медью и азотом. Авторами отмечено, что введение меди в наночастицы четырёхкратно увеличило отклик при электрохимической реакции окисления глюкозы. Линейная корреляция для молекул глюкозы доступна при концентрационном диапазоне 5–700 мкМоль/л, а предел обнаружения 1,22 мкМоль/л [147].

Общим для всех предложенных в литературе устройств измерений является возможность определения микромольных концентраций аналитов, но активные исследования в области начинаются только в настоящее время.

1.6.6.4 Газовые электрохимические сенсоры

Углеродные наночастицы проявляют адсорбционные свойства не только в жидкой среде. Адсорбция газа и создание соответствующей сенсорной системы показана на примере обнаружения NO_2. Углеродные наночастицы в работе были функционализированы полиэтиленимином для достижения квантового выхода флуоресценции 40 %. Полученный пористый композитный материал эффективно адсорбировал NO_2 с эффектом тушения флуоресценции УНЧ [148].

Газовый сенсор для определения NO был разработан с использованием композита ZnO/УНЧ. Наночастицы ZnO и углерода были получены гидротермальным методом. Проведено исследование селективности электрохимического сенсора по отношению к перечню газов – NH_3, NO_2, SO_2 H_2S. Предел обнаружения NO для композита ZnO/УНЧ составлял 100 ппм, а время отклика и восстановления составило 34 и 36 секунд соответственно [149]. Работа, подготовленная по светочувствительному сенсору H_2S, и описывает создание композита Ag – УНЧ, где углеродные наночастицы были допированы хлором. Разработанный материал показал селективность и чувствительность к газу H_2S при воздействии света. Было показано, что чувствительность сенсора зависит от направления фотогенерированных электронов на границе Ag–УНЧ. УФ-свет (254 нм, 12,7 мВт/см^2) облегчал миграцию электронов от УНЧ к Ag, в то время как видимый свет (457 нм, 152 мВт/см^2) благоприятствовал потоку электронов в противоположном направлении. Сенсор был использован для обнаружения газа H_2S при концентрациях 200 млрд$^{-1}$ - 2 млн $^{-1}$/молекул [150].

Рассмотрим также углеродные наночастицы в составе композитного материала. Композит с эмиссионными свойствами состоял из мезопористого силиката MCM-41 (производственная маркировка) как основы и флуоресцентных углеродных наночастиц как добавок. Углеродные наночастицы были получены из лимонной кислоты и диэтилентриамина. В работе [151] была получена зависимость интенсивности флуоресценции УНЧ от концентрации раствора уксусной кислоты. Измерения проводились над раствором, что показывает корреляцию между испарением кислоты и откликом УНЧ. Чувствительность УНЧ в растворе составила 3 мкМоль/л. Для газообразного состояния кислоты предел обнаружения: 0,2 мкМоль/л, что объясняется не только химической, но физической компонентой процесса адсорбции.

1.7 Выводы по аналитическому обзору литературы. Обоснование цели и научно-технических задач исследования

В литературном обзоре были подробно освещены актуальные тенденции и закономерности в области науки, изучающей эмиссионные свойства веществ. Формирование излучательного перехода в материале обуславливается электронным строением вещества, а именно избирательными электронными переходами, обуславливающими переизлучение кванта света. В области изучения такого перспективного материала, как квантовые точки, внимание научных групп сосредоточено на объяснении механизмов и закономерностей формирования флуоресцентных свойств. Понимание природы эмиссии, путей влияния и контроля её характеристик имеет решающее значение для практических аспектов применения материала.

В 2023 году была присуждена Нобелевская премия в области химии за открытие и исследование (синтез) квантовых точек (КТ). Благодаря учёным для полупроводниковых квантовых точек был пройдён путь от разработки методики синтеза материала, до подробного теоретического описания формирования и контроля флуоресценции на основании квантово-механических расчётов. Такой подход позволил квантовым точкам выйти на рынок электроники, но не решил основную проблему токсичности и высокой стоимости производства материала.

Ввиду двух основных проблем реализации материала фокус внимания исследователей сместился на изучения более экологичных - углеродных наночастиц, обладающих флуоресцентными свойствами, которые были описаны в литературе как углеродные квантовые точки. Инновационность и недавно начатые исследования материала определяют перечень проблем, решение которых актуально для области исследования.

Необходимо в рамках работы:

1. Провести поиск и изучение путей формирования оптических свойств, провести теоретические расчёты и экспериментальные измерения оптических свойств.

2. Провести исследование изменений в излучательных переходах УКТ при изменении физико-химических свойств поверхности, влиянии внешних условий среды и воздействии электромагнитного излучения.

3. Сформулировать необходимые выводы по численным характеристикам флуоресценции и сформировать концепцию практического применения углеродных квантовых точек.

2 Материалы и образцы исследования

В экспериментах были использованы следующие реактивы:

Лимонная кислота (99,8 %), 2-гидрокси-5-сульфобензойная кислота (99,0 %), гидроксид аммония (99,0 %) водный раствор концентрацией 30%, карбонат аммония (99,0%), хлорид аммония (99,0%), сульфат аммония (99,0 %), дигидроортофосфат аммония (99,0 %), этилендиамин (99,0 %), диэтилентриамин (99,0 %), нитрилотриуксусная кислота (99,0 %), этилендиаминтетрауксусная кислота (99,0 %), динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (99,5 %), диэтилентриаминпентауксусная кислота (99,5 %), амино-кумарин.

Аналитические стандарты ионов металлов Fe, Co Ni, Cu, Zn Ag, Au, Hg, Pb, Sn, исходная концентрация 10^3 мг/л. В качестве загрязнителей использовались химически чистые (99,0 %) соли металлов, такие как $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, NaCl, KCl. Образцы морской воды (Черное море) для измерений были предварительно очищены от органических примесей. Во всех экспериментах в качестве диспергатора или растворителя использовалась деионизированная вода. Для проведения микроволнового синтеза была использована микроволновая печь SUPRA MWS-1803MW.

2.1 Методика получения флуоресцентных углеродных наночастиц

Методика включает последовательность шагов и определение оптимальных параметров синтеза для получения целевого материала - флуоресцентных углеродных наночастиц с функциональными группами на поверхности.

Общая методика синтеза включает последовательность действий:

1 Термическая обработка микроволновым излучением прекурсоров: лимонная кислота и аммонийное (или амино) соединение.

2 Диспергация продуктов реакции в деионизованной воде: охлаждение тигля с продуктом реакции в течении 10 мин, затем, добавление 30 мл деионизованной воды и обработка в УЗ ванне (рабочая частота - 35 кГц).

3 Центрифугирование 10 мл дисперсии (0,5 ч 10000 об/с), отбор 5 мл образца. Разбавление отобранной дисперсии углеродных наночастиц в 10 раз, центрифугирование 5 мин 14500 об/с, (повтор 2–3 раза до достижения pH среды =7).

4 Обезвоживание (сушка) образца при температуре 60 °C, измельчение в ступке до порошка.

5 Функционализация поверхности: навеску порошка углеродных наночастиц и модификатора перетирают до однородной массы в ступке. Далее помещают в тигель и проводят повторную микроволновую обработку.

6 Повторная диспергация продуктов реакции в деионизованной воде: охлаждение тигля с продуктом реакции в течении 10 мин, добавление 30 мл деионизованной воды и обработка в УЗ ванне (рабочая частота - 35 кГц).

7 Центрифугирование 10 мл дисперсии (0,5 ч 10000 об/с), отбор 5 мл образца. Разбавление отобранной дисперсии углеродных наночастиц в 10 раз, центрифугирование 5 мин 14500 об/с, (повтор 2–3 раза до достижения pH среды = 7), фильтрование с использованием фильтрующей насадки IC Millex-LG 0,2 мкм (Millipore).

2.2 Серия образов для изучения влияния условий синтеза на флуоресценцию углеродных наночастиц

Для получения оценочной серии образцов были использованы стехиометрические смеси с лимонной кислотой. Процесс микроволновой обработки проводился в один этап. Полный перечень образцов, параметров их получения и проводимых измерений (если это было возможно для образца) представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Условия получения оценочных серий образцов

№	Название образца	Лимонная кислота, моль	Аммонийная соль, моль	Время микроволновой обработки (1 этап), минут	Мощность микроволнового излучения, Вт	Характеристика образца
		Соотношение прекурсоров				
1	ЛК-CO_3	10	1	3	700 W	Получены образцы УНЧ
		9	1	3		
		8	1	3		
		7	1	3		
		6	1	3		
		5	1	2		
		4	1	2		
		3	1	2		
		2	1	1		Сгорание образца
		1	1	0,5		Сгорание образца
2	ЛК-ОН	10	1	4	700 W	В ходе синтезу удалось получить
		9	1	4		

		8	1	4		все 10 образцов. процессов сгорания образца не отмечено
		7	1	4		
		6	1	4		
		5	1	3		
		4	1	3		
		3	1	3		
		2	1	3		
		1	1	3		
3	ЛК-SO_4	10	1	3	700 W	Получены образцы УНЧ
		9	1	3		
		8	1	3		
		7	1	3		
		6	1	3		
		5	1	3		
		4	1	3		
		3	1	2		
		2	1	1		Сгорание образца
		1	1	1		Сгорание образца
4	ЛК-Cl	10	1	5	700 W	В ходе синтезу удалось получить все 10 образцов. процессов сгорания образца не отмечено
		9	1	5		
		8	1	4		
		7	1	4		
		6	1	4		
		5	1	3		
		4	1	3		
		3	1	2		
		2	1	2		
		1	1	2		
5	ЛК-PO_4	10	1	5	700 W	В ходе синтезу удалось получить все 10 образцов. процессов сгорания образца не отмечено
		9	1	5		
		8	1	5		
		7	1	4		
		6	1	3		
		5	1	3		
		4	1	3		
		3	1	2		
		2	1	2		
		1	1	1		
6	ЛК-En	10	1	5	700 W	В ходе синтезу удалось получить все 10 образцов.
		9	1	5		
		8	1	4		

		7	1	4		процессов сгорания образца не отмечено
		6	1	4		
		5	1	4		
		4	1	3		
		3	1	3		
		2	1	2		
		1	1	2		
7	ЛК-S	10	1	5	700 W	Признаки протекания реакции не отмечены
		9	1	5		Признаки протекания реакции не отмечены
		8	1	5		Признаки протекания реакции не отмечены
		7	1	5		Признаки протекания реакции не отмечены
		6	1	5		Отмечено начало формирования УНЧ, но не во всем объёме образца
		5	1	5		Получены образцы УНЧ
		4	1	4		
		3	1	4		
		2	1	4		
		1	1	4		

Перечень варьируемых параметров микроволнового синтеза:

1 Реакционный объем (V);

2 Мощность микроволнового излучения (W);

3 Время микроволновой обработки (t);

4 Тип прекурсоров (k);

5 Количество прекурсоров для синтеза (m);

6 Стадийность процесса (n).

Для оценки влияния методики синтеза на флуоресцентные свойства были выбраны следующие параметры флуоресценции:

1 Стоксов сдвиг;

2 Положение максимума флуоресценции;

3 Полуширина пика флуоресценции на полувысоте;

4 Интенсивность флуоресценции.

2.3 Первая серия образцов

Для решения задачи разработки способа поляриметрических измерений работы были получены образцы с маркировкой УНЧ-1 и УНЧ-2. Состав реакционной смеси и параметры синтеза указаны в табл. 2.

Таблица 2 – Условия получения первой серии образцов

№	Название образца	Лимонная кислота, моль	Дигидроортофосфат аммония, моль	Время микроволновой обработки (1 этап), минут	ЭДТА -Na_2, моль	Время микроволновой обработки (2 этап), мин	Мощность микроволнового излучения, Вт
1	УНЧ-1-1	0,044	0,022	1	0,004	-	700
2	УНЧ-1-2	0,044	0,022	1	0,005	-	700
3	УНЧ-1-3	0,044	0,022	1	0,006	-	700
4	УНЧ-1-4	0,044	0,022	1	0,007	-	700
5	УНЧ-1-5	0,044	0,022	1	0,008	-	700
6	УНЧ-2-1	0,044	0,022	1	0,004	0,5	700
7	УНЧ-2-2	0,044	0,022	1	0,005	0,5	700
8	УНЧ-2-3	0,044	0,022	1	0,006	0,5	700
9	УНЧ-2-4	0,044	0,022	1	0,007	0,5	700
10	УНЧ-2-5	0,044	0,022	1	0,008	0,5	700

2.4 Вторая серия образцов

Углеродные наночастицы получали путем смешивания предварительно измельчённого порошка лимонной кислоты и карбоната аммония в керамическом тигле в мольном соотношении 2:1. Тигель нагревали в течение 3 мин и 30 с под воздействием микроволнового излучения мощностью 700 Вт. Температура реакции, после извлечения образца из микроволновой печи составляла 150–170°С. Первичный продукт был охлаждён до комнатной температуры и затем диспергирован в 25 мл деионизированной воды в течение 10 мин при обработке в УЗ-ванне (частота 35 кГц). Очистку образцов проводили центрифугированием при 6000 об/мин в течение 30 мин. Конечный продукт сушили в сушильном шкафу при 60 ˚С, а затем измельчали. Полученный порошок был промаркирован как УНЧ-CO_3.

Вторым этапом была проведена функционализация поверхности УНЧ-CO_3 по методике, аналогичной указанной выше. Порошок УНЧ-CO_3 и функциональные прекурсоры (этилендиамин, диэтилентриамин, нитрилотриуксусная кислота (Trilon A), этилендиаминтетрауксусная кислота (Trilon B) и диэтилентриаминпентауксусная кислота (Trilon C)) смешивали в соответствии с табл. 3. Для этилендиамина экспериментально установленное время микроволновой обработки образца на втором этапе составляло 1 мин 20 с. Для диэтилентриамина время - 2 мин, а для всех видов Трилонов - 2 мин 30 с. Время центрифугирования было увеличено до 40 мин при 14 500 об/мин, продукты сохранялись в атмосферных условиях. Стадию очистки повторяли несколько раз и фильтровали УНЧ через Millex-LG 0,2 мкм IC (Millipore). Синтезированные УНЧ были промаркированы как УНЧ-En, УНЧ-Dien, УНЧ-Trilon A, УНЧ-Trilon B и УНЧ-Trilon C по названиям прекурсоров на этапе функционализации. Полный перечень образцов представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Условия получения второй серии образцов

№	Название образца	Лимонная кислота, моль	Карбонат аммония моль	Время микроволновой обработки (1 этап), минут	Функциональный прекурсор, моль	Время микроволновой обработки (2 этап), с	Мощность микроволнового излучения, Вт
1	УНЧ-CO_3	0,031	0,016	3,5	0,01	-	700
2	УНЧ-En	0,031	0,016	3,5	0,01	1,3	700
3	УНЧ - Dien	0,031	0,016	3,5	0,01	2	700
4	УНЧ-Trilon A	0,031	0,016	3,5	0,01	2,5	700
5	УНЧ-Trilon B	0,031	0,016	3,5	0,01	2,5	700
6	УНЧ-Trilon C	0,031	0,016	3,5	0,01	2,5	700

2.5 Третья серия образцов

Получение образцов УНЧ было обеспечено с помощью процессов микроволновой обработки [152]. Для третьей серии образцов, соли аммония заменены этилендиамином для предотвращения эффекта допирования. Сначала порошок лимонной кислоты был введён в этилендиамин в молярном соотношении 1:9. Реакционная смесь была нагрета при мощности микроволнового излучения в 500 Вт и времени обработки 6 минут 30 секунд. Затем было добавлено 10 мл водного раствора Na_2 - Trilon B в молярном соотношении 1:0,2 по лимонной кислоте. После чего образец снова был подвергнут обработке микроволновым излучением в течение 3 минут. Полный перечень образцов представлен в табл. 4.

Таблица 4 – Условия получения третьей серии образцов

№	Название образца	Лимонная кислота, моль	Этилендиамин, моль	Время микроволновой обработки (1 этап), минут	Натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, моль	Время микроволновой обработки (2 этап), с	Мощность микроволнового излучения, Вт
1	УНЧ-En	0,036	0,328	6,5	-	-	500
2	Амино - УНЧ	0,036	0,328	6,5	0,007	3	500

2.6 Оборудование

Дальнейшие исследования полученных образцов проводили с помощью следующего оборудования:

Морфология порошков была исследована на сканирующем электронном микроскопе «Tescan» «Vega 3SB». Для полуколичественного элементного анализа была использована приставка энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа.

Микрофотографии образцов и дифракцию электронов на образце получили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1400 (Япония).

Распределение частиц по размерам анализировали с помощью измерений динамического рассеяния света (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS (ZEN3600), Malvern (Великобритания).

Измерения дзета-потенциала образцов проводили методом электрофоретического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (ZEN3600), Malvern (Великобритания).

Тип молекулярных связей и функциональные группы были определены методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием на приборе Thermo NICOLET 380 (США).

Абсорбционные свойства оценивались по спектру поглощения на спектрофотометре UV mini-1240 Shimadzu (Япония) или Thermo Scientific Heλios α (США).

Интенсивность и стабильность флуоресцентного излучения была исследована с помощью флуоресцентного спектрофотометра Cary Eclipse компании Agilent Technologies (США).

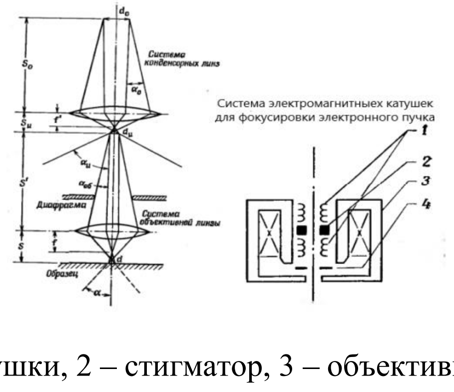
Формирование методики поляриметрического измерения проходило на портативных флуориметрах Sentry−100 и Sentry-200 (Waukesha, WI, США).

Для обработки результатов использовали Origin Lab, язык программирования Python 3.10 и графический редактор Corel DRAW Graphics Suite, Paint 3D.

3 Методы исследования

3.1 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ/РЭМ) в сочетании с рентгеновским микроанализом - методы структурного и элементного анализа органических и неорганических материалов. СЭМ работает при увеличении порядка 10^6, что позволяет получать подробные микрофотографии широкого спектра материалов. Изображение формируется при последовательном сканировании электронным пучком поверхности образца. Принципиальная схема фокусирующей системы электромагнитных линз просвечивающего электронного микроскопа представлена на рис. 6.



1 – двойные отклоняющие катушки, 2 – стигматор, 3 – объективная линза, 4 – диафрагма, ограничивающая пучок

Рисунок 6 – Принципиальная схема электронно-оптической колонны и электромагнитной катушки СЭМ

Система электронной оптики, представленная на рис. 6 предназначена для фукусировки электронрого пучка на поверхности образца. Пучок электронов последовательно проходит по участку поверхности вызывая вторичное излучения или выход собсвенных электронов образца, которые регистрируется системой. Таким образом, на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка и величине сигнала. При построении электронного изображения точке образца соответствует яркость, пропорциональная величине сигнала, измеренного в точке [153].

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) работает совместно с СЭМ для получения информации о качественном и полуколичественном элементном составе образцов. Метод относится к полуколичесвенным ввиду сравнения измеренной интенсивности рентгеновских линий, генерируемых в образце, с интенсивностями линий в стандартном образце известного состава, при одинаковых условиях измерения[154].

3.1.1 Методология измерения образцов

1 Для получения микроизображений поверхности, углеродные наночастицы были высушены и измельчены до порошка;

2 Дополнительная пробоподготовка не проводилась, образцы не накапливали электронный заряд на поверхности;

3 Для получения результатов энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа, проводилось накопление измерений по 10 точкам для каждого изучаемого образца с расчётом статистических параметров.

3.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия является одним из самых распространённых и информативных методов исследования структуры наноразмерного образца. Современные микроскопы достигли разрешения порядка 1-2 нм.

Просвечивающий электронный микроскоп является системой, обеспечивающей взаимодействие сфокусированного пучка электронов с образом. Основами частями микроскопа являются: электронная пушка, система электромагнитных линз для фокусировки электронного пучка, приборного столика для крепления образца, вакуумной системы и системы детектирования. Ввиду использования для получения изображений электронов, проходящих через образец, как к пробоподготовке образца, так и к самому устройству микроскопа предъявляются высокие требования.

Изображение в просвечивающем электронном микроскопе получают после анализа электронного пучка, прошедшего через образец. Проходя через образец электроны с претерпевают рассеяние под разным углом, который зависит структуры образца. Более плотные или большие по толщине участки образца рассеивают сильнее. Изучая образец можно получать ствелопольное и темнопольное изображение, а также картину дифракции электронов.

Задачи, которые можно решить с помощью ПЭМ:

1. Детальная визуализация структуры (получение изображения) аморфных и кристаллических полимеров, используя специфические приемы препарирования и контрастирования.

2. Характеристика структуры (однородность; морфология и способ распределения различных структурных неоднородностей) полимеров, в том числе гелей, пористых объектов, композиционных и гибридных материалов на их основе.

3. Количественное описание: определение среднего размера и распределение по размерам структурных элементов, например кристаллитов, пор, частиц, островков.

4. Изучение процессов структурообразования в растворах полимеров, гелях и твердых полимерных телах, используя оригинальные методики препарирования.

5. Определение фазового состояния (аморфное, кристаллическое) и параметров кристаллической решетки, используя метод электронографии и получение микродифракционных картин.

6. Определение химического состава и композиционной неоднородности полимерных материалов и композитов на их основе [155].

3.2.1 Методология измерения образцов

1 Для получения изображений была использована водная суспензия образца УНЧ-En;

2 Дополнительная пробоподготовка не проводилась;

3 Образцы были помещены на медную сетку для измерения.

3.3 Метод динамического рассеяния света

Метод динамического рассеяния света оптический метод измерения размеров наночастиц в жидких средах. Широкое распространение метод получил в последнее время в связи с высокой популярностью наноматериалов. В основе измерения лежит анализ прошедшего через образец электромагнитного излучения видимой области спектра. Основными ограничениями для метода является концентрация частиц в дисперсии и форма, которая должна быть близка к сферической.

Оптическим прибором регистрируется степень преломления первичного пучка фотонов, падающего на кювету. Ввиду броуновского движения наночастиц дисперсии появляются локальные участки повышенной или пониженной концентрации, имеющие отличный оптический отклик. Зарегистрированная неоднородность концентрации является основой для определения параметров диффузионных процессов в образце, а имееноо определения коэффициента диффузии частиц, обратнопропорционального характерному времени релаксации неоднородности интенсивности рассеянного света. Это характерное время, в свою очередь, есть время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света [156].

Размер частиц (гидродинамический радиус) рассчитывается формуле 2 Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R} \qquad (2),$$

где,

kв - константа Больцмана;

T - абсолютная температура;

η - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса R.

3.4 Метод электрофоретического светорассеяния для измерения дзета-потенциала наночастиц

Поверхностный заряд или дзета-потенциал частиц и молекул определяется путем измерения их скорости при движении в процессе электрофореза. При наложении электрического поля частицы и молекулы, имеющие дзета-потенциал, движутся по направлению к электроду. Скорость движения пропорциональна напряжённости поля и дзета-потенциалу частиц/молекул. Зная напряжённость поля и скорость движения частиц можно вычислить дзета-потенциал. Схема формирования и распределения заряда на поверхности наночастицы представлена на рис. 7.

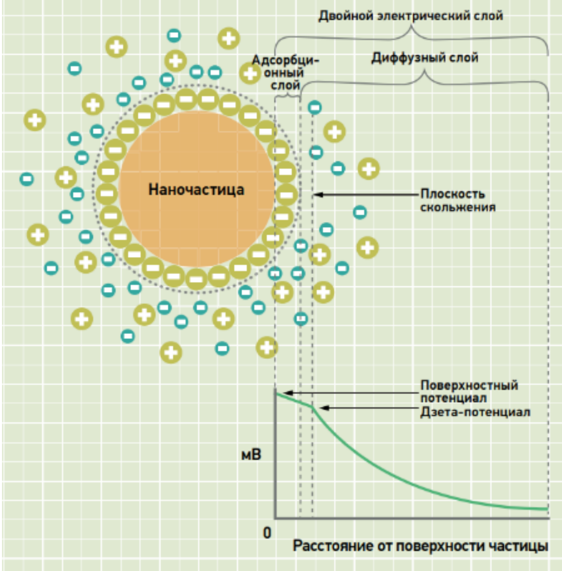


Рисунок 7– Схема формирования двойного электрического слоя на поверхности наночастицы

Электрофоретическое рассеяние света является косвенным методом измерения электрофоретической подвижности μ, основанным на доплеровском сдвиге рассеянного частицами света. Когерентный свет освещает частицы, диспергированные в жидкости и находящиеся в электрическом поле. Заряженные частицы двигаются к аноду или катоду в зависимости от знака заряда, при этом частота рассеянного света зависит от их скорости и изменяется в соответствии с эффектом Доплера. Таким образом, по доплеровскому сдвигу частоты определяют электрофоретическую подвижность [157].

Соотношение между доплеровским сдвигом частоты рассеянного света и электрофоретической подвижностью частиц μ зависит от конструкции приборов. В устройствах с использованием опорного излучения электрофоретическая подвижность μ определяется по формуле 3. Для приборов, основанных на методе кросс-корреляции излучения, подвижность μ рассчитывают по формуле 4:

$$\mu = \frac{\Delta\omega \cdot \lambda_0}{4 \cdot \pi \cdot n \cdot E \cdot sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot sin\left[\left(\frac{\theta}{2}\right) + \xi\right]} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{\Delta\omega \cdot \lambda_0}{4 \cdot \pi \cdot n \cdot E \cdot sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (4)$$

где,

$\Delta\omega$ – доплеровский сдвиг частоты, рад/с;

λ_0 – длина излучения лазера в вакууме, м;

n – средний показатель преломления;

E – напряжённость электрического поля, В/м;

θ – угол между падающим и рассеянным светом, рад;

ξ – угол между рассеянным светом и направлением электрического поля, рад;

θ' – угол между двумя лучами, рад [158].

3.4.1 Методология измерения дзета-потенциала углеродных наночастиц

Было проведено измерение дзета-потенциала водных дисперсий углеродных наночастиц при концентрационном разбавлении. Концентрация частиц была подобрана в соответствии с рекомендуемой методикой измерения для прибора Zetasizer Nano ZS.

3.5 ИК- Фурье спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – аналитический метод исследования молекулярного строения образцов. Основным преимуществом является возможность быстрого исследования любого агрегатного состояния образца, низкие требования к пробоподготовке. Инфракрасный спектр – электромагнитное излучение, которое используется для анализа частот колебаний связи в молекулах образца. В зависимости от решаемой задачи, может быть использовано электромагнитное излучение ближного, средного и дальнего ИК-диапазона, как показано на рис. 8. Средняя ИК-область имеет наибольшее распространение и наибольшее практическое значение для исследования колебания полярных химических связей.

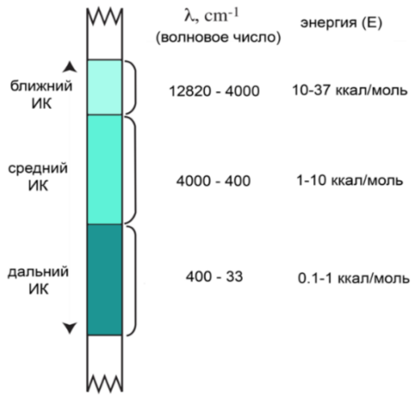


Рисунок 8− ИК диапазон электромагнитного спектра

В волновых числах средний ИК-диапазон составляет 4000–400 см$^{-1}$. Для расшифровки спектра используются базы данных, по которым находится соответствие пика поглощения определённой функциональной группе или органической молекуле.

В основе действия ИК-спектрометров с Фурье преобразованием лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Поток инфракрасного излучения от источника преобразуется в два параллельных пучка. Один луч попадает на подвижное зеркало, второй на неподвижное. Отражённые от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем. Эти лучи интерферируют благодаря приобретённой разности хода, а следовательно, и разности фаз, создаваемой подвижным зеркалом. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина. Далее объединённый световой поток проходит через образец и попадает на приёмник излучения. Усиленный сигнал поступает на компьютер, который осуществляет Фурье-преобразование интерферограммы и формирует спектр [159].

3.5.1 Методология измерения ИК - спектров

В работе, была использована приставка нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) при проведении измерений твердых (порошков) и жидких образцов. С помощью метода проводили измерения:

1 Для определения функциональных групп в углеродных наночастицах;

2 Идентификации неорганических солей;

3 Изучения реакции комплексообразования для углеродных наночастиц в ионных растворах.

3.6 Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ

Для понимания сущности метода рассмотрим электронное строение веществ и принципы взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Переход молекулы в возбужденное состояние сопровождается повышением её внутренней энергии (Емол), которая состоит из энергии вращения молекулы (Евр), энергии колебания атомных ядер относительно друг друга (Екол) и энергии движения электронов, находящихся в электростатическом поле атомных ядер (Еэл). Связь энергий отражается формулой 5 [160]:

$$E_{\text{мол}} = E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{эл}} \tag{5}$$

В зависимости от энергии поглощаемых квантов, в молекуле может происходить возбуждение либо вращательных и колебательных уровней при поглощении инфракрасного спектра, либо возбуждение вращательных, колебательных и электронных уровней молекулы при поглощении в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Вероятность осуществления переходов зависит от многих случайных факторов и описывается функцией Гаусса (Формула 6), то есть существуют такие переходы, вероятность которых наибольшая.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}} \quad (6)$$

Для молекул валентные молекулярные орбитали и электронные переходы в молекулах представлены на рис. 9.

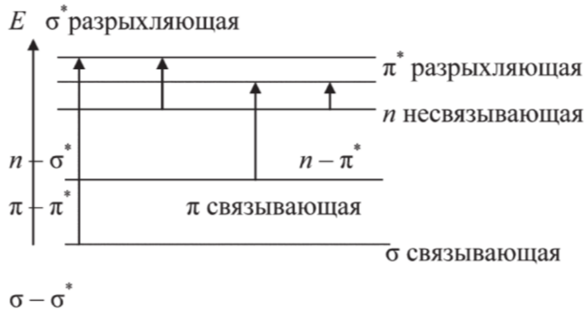


Рисунок 9− Валентные молекулярные орбитали и электронные переходы

Основной электронный уровень E_0 может соответствовать связывающей σ или π-орбитали, а также не связывающей n-орбитали. В последнем случае речь идёт об орбитали не поделённой электронной пары, не участвующей в образовании химической связи. Электронный уровень E_1, на который электрон переходит при поглощении кванта электромагнитного излучения, соответствует разрыхляющим π*- или σ*-орбиталям.

На рисунке 9 видно, что n → π*-переходы связаны с поглощением квантов, обладающих малой энергией. Длина волны такого излучения соответствует видимой области спектра. Поглощения же, вызываемые π → π* и n → σ*-переходами, обычно обнаруживаются в УФ-области. Наконец, энергия σ → σ*-переходов очень высока, поэтому соответствующие поглощения наблюдаются при длинах волн меньше 200 нм и связаны с фотохимическим разрушением молекул. Способность молекул к поглощению электромагнитного излучения зависит от характера химических связей между атомами, входящих в их состав. Если имеются только σ-связи (например, в случае насыщенных углеводородов), в УФ- и видимой областях спектра поглощения нет. При наличии π-связей соединение может поглощать в данной области – возможны π → π* и n → π*-переходы [161]. Приведём примеры соответствия энергетических уровней и структурных элементов молекул: σ - σ* уровни простых σ-связей: O-H, N-H, C-H, C-C, C-O, C-N, C-Hal; π, π* - уровни кратных π-связей: C=C, N=N, C=N, C=O, C≡C, C≡N.

3.6.1 Методология проведения абсорбционного спектрального анализа

1 Спектры поглощения были получены для первичной характеризации всех исследуемых образцов.

2 Для измерений была использована кварцевая кювета с длиной оптического пути 10 мм.

3 Концентрация образцов была подобрана экспериментально, путем последовательного кратного разбавления деионизованной водой.

3.7 Флуоресцентный спектральный анализ

Флуоресценция – быстро затухающее излучение, связанное с энергетическим переходом электрона. Длина волны испускания и время жизни возбуждённого состояния являются индивидуальными характеристиками флуорофора. Спектрами флуоресценции называют зависимость интенсивности испускаемого излучения от его длины волны. Электронный переход происходит с низшего колебательного уровня основного состояния на случайный, соответствующий конкретной энергии поглощаемого кванта, уровень [162].

Для веществ флуорофоров характерно:

1. Независимость спектра испускания от длины волны возбуждения;

2. Правило зеркальной симметрии.

Параметрами, характеризующими флуоресценцию, являются:

Квантовый выход - величина, показывающую отношение числа излучённых квантов к поглощённым и находится по формуле 7:

$$\Phi(\lambda) = \frac{N_{em}}{N_{abs}} \tag{7}$$

где,

N_{em} — число излучённых квантов,

N_{abs} — число поглощённых квантов возбуждающего света.

Энергетический выход флуоресценции — это отношение энергии излучённых квантов к энергии поглощённых и находится по формуле 8

$$\Phi(\lambda) = \frac{E_{em}}{E_{abs}} \tag{8}$$

где,

E_{em} — число излучённых квантов,

E_{abs} — число поглощённых квантов возбуждающего света.

3.7.1 Методология проведения флуоресцентного спектрального анализа

1 В работе были проведены измерения интегральных спектров флуоресценции для всех для всех исследуемых образцов. Шаг изменения длины волны возбуждения образца составил 10 нм.

2 Для измерений была использована кварцевая кювета с длиной оптического пути 10 мм.

3 Концентрация образцов была подобрана экспериментально, путем последовательного кратного разбавления деионизованной водой.

3.7.2 Методология измерения стабильности флуоресценции во времени

Ввиду химических путей формирования флуоресцентных центров в УНЧ и создания неравновесной структуры (что приводит к формированию излучательных переходов) была исследована стабильность флуоресценции во времени.

1 Образец в течение 30 минут подвергался импульсному излучению электромагнитными волнами видимого спектра.

2 Оценку спектра проводили по величине изменения значений флуоресценции.

3.8 Флуориметрический анализ

Флеориметрический анализ основан последовательном измерении интенсивности флуоресценции образца в зависимости от концентрации тушителя и построении градуировочных кривых для количественного определения загрязнения пробы. Тушение флуоресценции образца происходит посредством протекания процесса химической или физическоской абсорбции.

3.8.1 Количественное определения катионов металлов флуориметрическим методом

Принцип формирования градуировочных кривых для количественного колориметрического анализа:

1 Для получения значений интенсивности флуоресценции были измерены дисперсии УНЧ концентрацией от 0,1 мг/л до 20 мг/л. Подобрана концентрация, при которой

интенсивность флуоресценции достигает 1000 отн. ед. (максимальное возможное значение для параметров прибора).

2 Для измерения количественного загрязнения проб воды растворимыми солями металлов были получены растворы концентрацией от 0 мг/л до 10^3 мг/л (или достижения предела растворимости).

3 Для измерения интенсивности флуоресценции УНЧ при введении загрязнённой пробы воды (создания первичной градуировочной кривой) в каждую кювету помещали 1 мл дисперсии УНЧ концентрацией, соответствующей максимальной интенсивности флуоресценции и 50 мкл раствора.

4 Для измерений использовали нормализованный на 1000 отн.ед. интенсивности флуоресценции спектр.

3.9 Флуоресцентный поляризационный анализ (поляриметрические измерения)

Методика флуоресцентного поляризационного анализа основана на регистрации изменения поляризации образца при возбуждении поляризованным светом. Переизлучение флуоресцирующего образца в данном случае частично поляризовано, что является результатом отбора флуоресцентных молекулярных центров по их ориентации к направлению падающего излучения. Величина поляризации флуоресценции отражает среднее угловое смещение флуорофора, которое происходит за время между поглощением и испусканием фотона. Количественный расчёт характеристики производится по формуле 9:

$$\theta = \frac{\eta V}{RT}, \tag{9}$$

где,

η – вязкость микроокружения, Па·с;

V – молекулярный объем вращающейся молекулы, л;

R – универсальная газовая постоянная Дж/моль·К;

T – температура, К.

В настоящее время использование параметра – поляризация флуоресценции нашла широкое применение для поляризационно-флуоресцентного иммуноанализа [163].

3.9.1 Методология проведения поляризационного флуоресцентного анализа с использованием флуоресцентных углеродных наночастиц

Методика поляризационного флуоресцентного анализа был адаптирована с учётом характеристик портативного флуориметра SENTRY-100. Здесь был синтезирован ряд образцов с флуоресценцией в диапазоне от 500 нм до 550 нм. Были отобраны наночастицы, эмиссия которых наиболее близка к 535 нм, что соответствует возможности детектора портативного флуориметра SENTRY-100. Подбор характеристик образца является необходимым для эффективного определения флуоресценции наночастиц. Были проведены измерение интенсивности флуоресценции для УНЧ - 2 с различным положением максимума спектра эмиссии, результаты отражены на рис. 10.

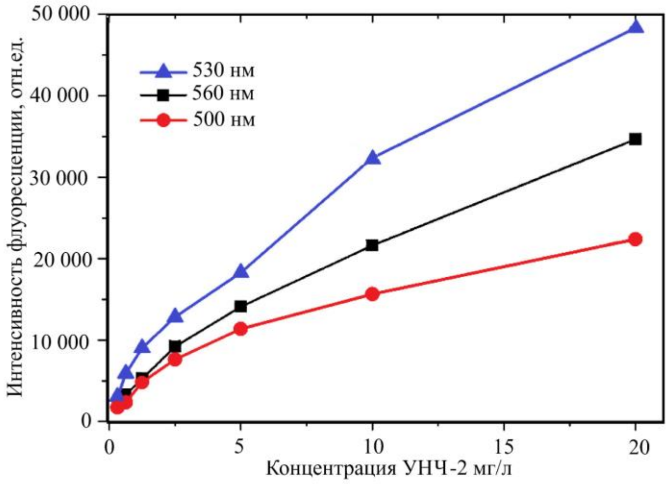


Рисунок 10 – Зависимость интенсивности флуоресценции дисперсии УНЧ-2 от концентрации. Положение максимума флуоресценции УНЧ-2 соответствует 530 нм, 560 нм, 500 нм при варьировании условий получения

Зависимость между концентрацией дисперсии углеродных наночастиц и значениями интенсивности флуоресценции показало увеличение значений интенсивности при использовании УНЧ-2 (линия мах. 530 нм) с положением максимума испускания на 530 нм, что наиболее близко к приборным возможностям регистрации излучения. Регистрация интенсивности флуоресценции для УНЧ-2 с положением пика флуоресценции на 500 нм (линия мах. 500 нм) и 560 нм (линия мах. 560 нм) возможна, но при этом чувствительность метода измерения будет снижена.

3.10 Методика колориметрического измерения

Колориметрия – это количественный метод химического анализа, основанный на определении концентрации вещества в зависимости от интенсивности его окраски. Результаты измерения регистрируются визуально или с помощью колориметров.

Методика обработки результатов заключается в последовательном сравнении исследуемого раствора с набором стандартных растворов, отличающихся один от другого по интенсивности окраски примерно на 10–15 %. Важно отметить, что при колориметрическом измерении длина оптического пути (толщина кюветы) должны совпадать при сравнении. Сравнение окраски растворов проводят на фоне матового стекла или листа белой бумаги.

При отработке методики визуального определения катионов Cu^{2+} в пробах воды была сформирована калибровочная серия для определения самого яркого голубого излучения под УФ лампой путем последовательного кратного разбавления суспензии Амино-УНЧ, как показано на рис. 11.

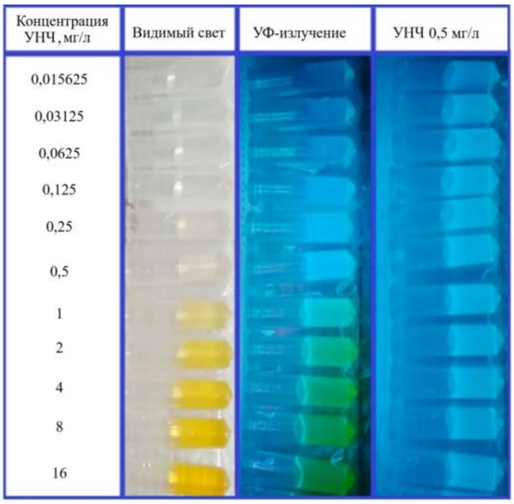


Рисунок 11 − Калибровочная шкала дисперсии Амино - УНЧ под УФ-излучением

Самый “яркий” образец соответствует концентрации 0,5 мг/л (рис. 11 правый столбец). Концентрация была выбрана для проведения последующих количественных измерений.

Для калибровочных измерений была выбрана шкала с десятью цветовыми делениями. Затем в каждую кювету с УНЧ было добавлено 50 мкл загрязнённого раствора Cu^{2+} концентрацией от 0 до 10^5 мг/л. В работе были исследованы загрязнённые медью растворы NaCl, KCl, образцы морской воды. Фотографии под ультрафиолетовым светом показаны на рис. 12. При получении фотографий положение камеры и настройки светофильтра были зафиксированы.

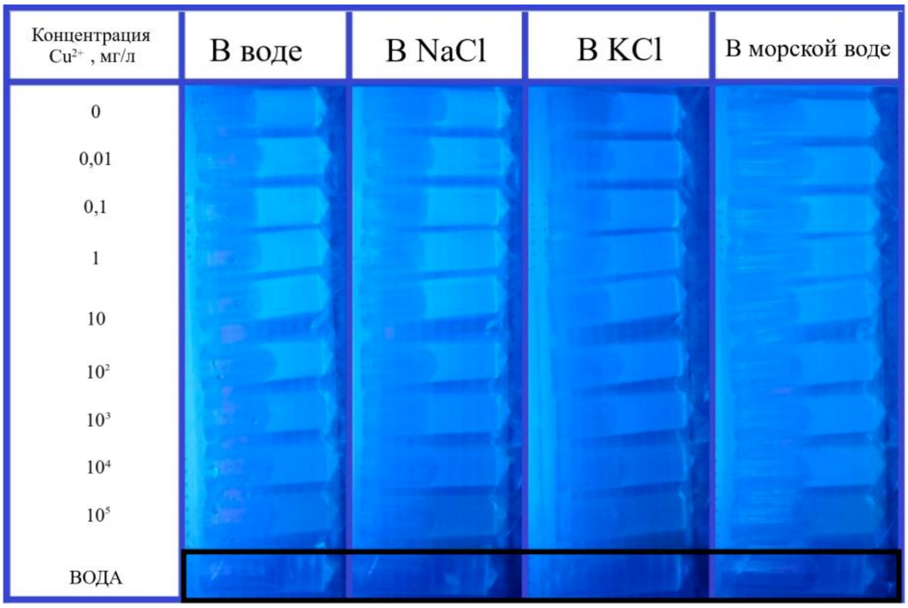


Рисунок 12 − Шкала изменения интенсивности флуоресценции Амино - УНЧ катионом Cu^{2+} под ультрафиолетовым светом в деионизованной воде, растворах NaCl и KCl, морской воде

Для обработки изображений, на каждой фотографии Эппендорфа была выбрана средняя область и пикселизирована до размера 5x5 пикселей. Цвет каждого пикселя был представлен в формате RGB, а синие и зелёные компоненты были взяты для построения калибровочных кривых в соответствии с описанной ранее методикой [164] [165] [151] [152].

4 Свойства углеродных наночастиц

В работе эмпирическим путем были выявлены зависимости между основными параметрами микроволнового синтеза и спектральными характеристиками углеродных наночастиц. Синтез был проведён в фарфоровых тиглях. Форма тигля, толщина стенки и объем напрямую влияли на скорость нагрева и передачи тепла реакционному объёму, на основании этого, реакционной посуда для всех экспериментов не изменялась.

1 Реакционный объем (V). Для изучения данного параметра в работе использовалось два типа образцов – жидкие (растворы прекурсоров) и твёрдые (предварительно измельчённые до порошка смеси прекурсоров). Отмечено, что скорость протекания реакции в водной среде ниже, чем для при использовании сухих порошков, что даёт возможность лучше контролировать реакцию, повысить выход продукта и уменьшать количество циклов очистки. Также такой контроль процесса получения УНЧ положительно влияет на интенсивность флуоресценции образца.

2 Мощность микроволнового излучения (W) - основной показатель, отражающий какое количество энергии необходимо затратить на активацию и протекание реакции.

3 Время микроволновой обработки (t) – второй параметр. В работе контролировался совместно с W.

4 Тип прекурсоров (k) – параметр, определяющий химическую реакцию получения образца, тип допирования, функционализацию поверхности и морфологию углеродного ядра.

5 Количество прекурсоров для синтеза (m) – ещё один важный параметр, на который стоит обратить внимание для достижения высокого выхода продукта реакции и получения материала с высокими функциональными характеристиками. Количество прекурсоров определяет равномерность нагрева смеси, а следовательно, и протекание реакции в объёме. Избыточное или недостаточное количество реагентов приводит к формированию значительного количества побочных продуктов, что затрудняет очистку материала, а следовательно, снижает качество.

6 Стадийность процесса (n) – параметр, который относится к процессу пассивации (или функционализации) поверхности УНЧ с целью формирования специфических свойств. Для этих двух процессов важно формирование межмолекулярных связей между поверхностью УНЧ и функциональной молекулой, в связи с этим процесс был выделен в отдельный этап. Здесь было отмечено, что совместное протекание реакции за один микроволновой нагрев приводит к побочным (нежелательным) реакциям между функционализатором и лимонной кислотой, что формирует дополнительные центры флуоресценции, а следовательно неоднородность свойств.

Для получения образца в тигле последовательно проходят процессы: нагревание образца, дегидратация, плавление лимонной кислоты, химические реакции окисления и аминирования, реакции разложения химических соединений, карбонизация образца с образованием аморфного углерода (горение образца).

Представленный перечень реакций и физических процессов микроволнового синтеза представлен на рис. 13.

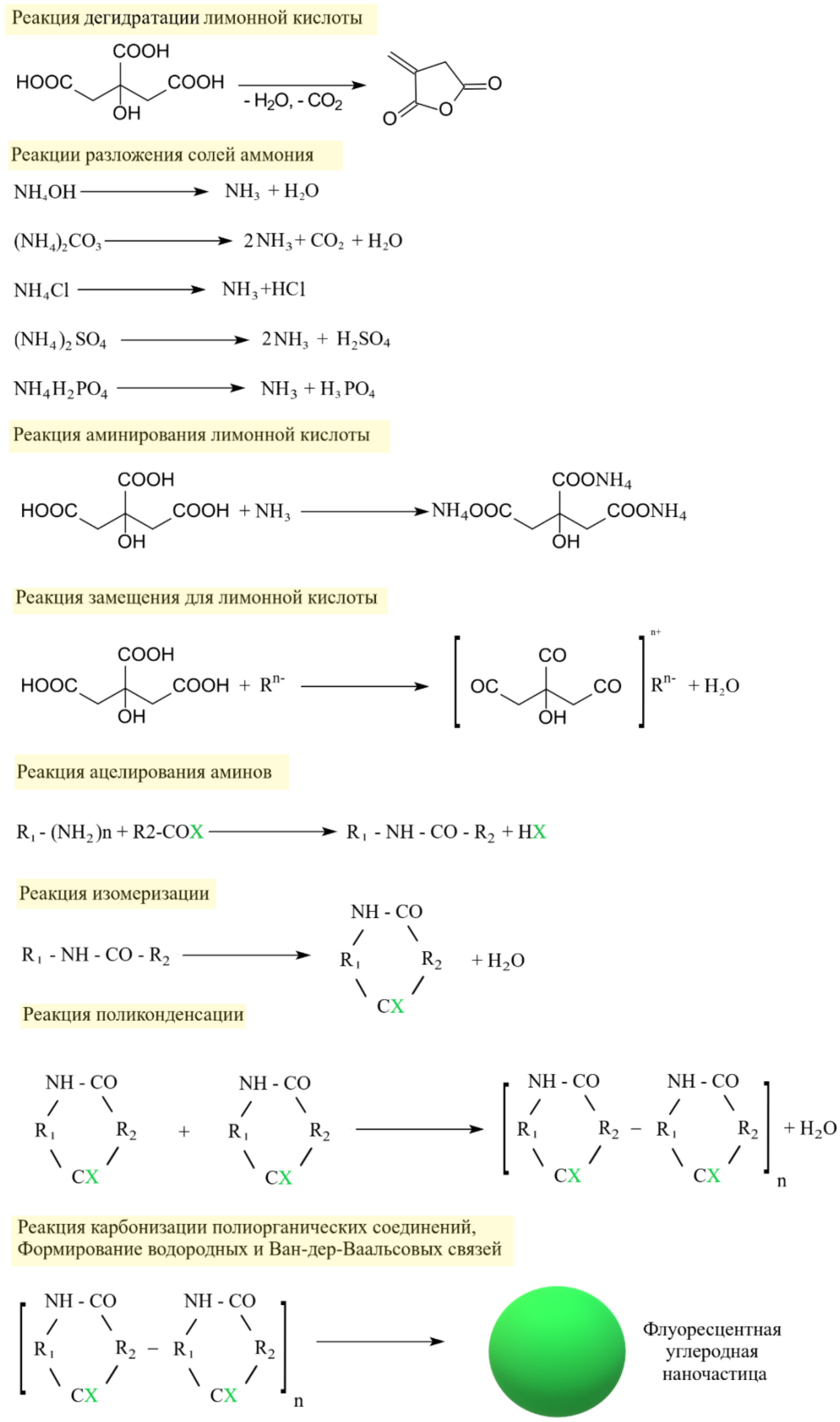


Рисунок 13 – Описание последовательных возможных химических реакций, протекающих в процессе получения УНЧ микроволновым синтезом

По результатам синтеза (табл. 4) было получено семь серий образцов УНЧ для исследования влияния параметров синтеза на оптические характеристики образцов. Выявленные корреляции между параметрами микроволнового процесса и характеристиками флуоресцентных свойств УНЧ представлены на рис. 14, 15.

Рисунок 14 − Описание хода реакции формирования флуоресцентных углеродных наночастиц и характеристическое изменение флуоресцентных характеристик УНЧ в ходе реакции для одностадийного процесса. По оси X - энергия, сообщаемая образцу, по оси Y - временная шкала процесса

Рисунок 15 − Описание хода реакции формирования флуоресцентных углеродных наночастиц и характеристическое изменение флуоресцентных характеристик УНЧ в ходе реакции для двухстадийного процесса. По оси X - энергия, сообщаемая образцу, по оси Y - временная шкала процесса

4.1 Исследование механизма флуоресценции углеродных наночастиц

Флуоресценция наноматериала является следствием наличия разрешённых электронных переходов. Переход электрона с испусканием фотона может быть обусловлен собственной природой (атомов, молекул, ионов), наличием донорной и акцепторной части в молекуле (переход между атомами) и рекомбинацией экситона (пары электрон-дырка). Ввиду актуальности и новизны углеродных квантовых точек, вопрос о природе флуоресцентных свойств был изучен в сравнении с органическими флуорофорами и полупроводниковыми квантовыми точками.

Исследуем механизм молекулярной флуоресценции. Механизм молекулярной флуоресценции заключается в образовании под действием энергии от внешнего или внутреннего источника возбужденных состояний – флуоресцентных центров (атомов, молекул, ионов) и последующего испускания ими квантов света. При этом частицы преобразуют полученную энергию в собственное характеристическое излучение.

Молекулярный тип флуоресценции подчиняется целому ряду правил и законов, а именно – правилу Каши, правилу Левшина, закону Вавилова и закону Стокса-Ломмеля. Проверим, результаты измерения оптических характеристик углеродных квантовых точек с точки зрения выполнения правил и законов молекулярной флуоресценции.

По правилу Каши – спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света. По результатам измерения интегральной флуоресценции с изменением длины волны возбуждения с шагом 10 нм представленной на рис. 27, получаем, что пики флуоресцентных спектров смещаются относительно максимума, а значит, что при изменении длины волны возбуждения изменяется длина волны эмиссии. Правило Каши не выполняется.

Закон Стокса-Ломмеля постулирует, что энергия квантов флуоресценции меньше энергии поглощённых квантов и согласно результатам измерения рис. 27, 32, 36 выполняется для всех образцов.

По правилу Левшина - спектры поглощения и флуоресценции симметричны относительно перпендикулярной оси, проходящей через точку пересечения графиков. Результаты измерения подчиняются правилу, подтверждая стабильную структуру наночастиц - рис. 36

Согласно закону Вавилова, квантовый выход флуоресценции является постоянной величиной. Выполнение этого закона также характеризует стабильность полученного образца. Для проверки закона была исследована стабильность флуоресценции (т. е. стабильность преобразования падающего света во времени – рис. 26.).

Однако, ввиду молекулярного строения, помимо главных энергетических уровней, определяющих дискретные переходы, в молекуле существует ряд подуровней, связанных с колебательным и вращательным движением молекулы или её частей, который приводит к уширению и изменению формы спектральных линий. Молекулярная природа флуоресцентных свойств УКТ подтверждается как свойствами наночастиц, так и литературными данными [166], [167], [168], и имеет широкую вариабельность характеристик. Согласно выявленным внешним признакам флуоресценции, углеродные квантовые точки обладают рядом свойств комплементарных молекулярным флуорофорам, но ввиду сложного строения, предположим, что молекулярный вклад не единственный.

Второй механизм - сенсибилизированная флуоресценция – донорно-акцепторный механизм, при котором за поглощение света отвечает одна функциональная часть частицы, а за испускание другая. Данный тип флуоресцентного излучения также описывает поведения молекулярных флуорофоров, но обусловлен межмолекулярным взаимодействием. Ввиду образования межмолекулярных связей электроны имеют возможность переходить к флуоресцентному центру - участку молекулы, способному излучать квант света. Фотофизические процессы обусловлены наличием электронно-донорных заместителей -OH, -OR, $-NH_2$, $-NH_R$, $-NR_2$, которые присутствуют в УКТ, согласно проведённым измерениям методом ИК-спектроскопии (рис. 24).

Последний механизм - рекомбинационная флуоресценция – фотофизический процесс, при котором под действием энергии возбуждения в частице образуются носители заряда (электроны и дырки), последующая рекомбинация и рассеяние которых сопровождается испусканием фотонов. Проведём анализ зависимости длины волны эмиссии от размера УКТ в сравнении с КТ, для которых механизм рекомбинационной флуоресценции доказан.

4.1.2 Рекомбинационная флуоресценция. Исследование КТ и УКТ по моделям Брюса и DLF

В результате анализа литературных данных однозначно установлено, что для полупроводниковых квантовых точек характерен рекомбинационных механизм флуоресценции ввиду формирования экситонов под действием внешнего излучения. Когда размеры наночастицы сравнимы с длиной волны де Бройля, возникают эффекты квантового ограничения, в результате чего ширина запрещённой зоны частицы претерпевает изменения. Среди теоретических моделей оценки зависимости оптических свойств от размера квантовых точек наибольшее распространена модель Брюса [169].

Согласно модели зависимости между размером наночастиц и шириной запрещённой зоны вычисляется по формуле 10. Для применения модели используются следующие допущения – квантовые точки сферические наночастицы, поверхность которых представляет собой бесконечный потенциальный барьер. Следовательно, движение носителей заряда (электрона и дырки) ограничено объёмом точки.

$$E_g^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2(\pi\varepsilon\varepsilon_0 R)^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)^{-1} \quad (10)$$

где,

E_g^* - ширина запрещенной зоны наночастицы

E_g^{bulk} – ширина запрощенной зоны объёмного материала

Ћ – постоянная Планка

R – радиус наночастицы

m_e - масса свободного электрона

m_e^* - эффективная масса электрона

m_h^* - эффективная масса дырки

e – элементарный заряд

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума

ε – диэлектрическая проницаемость материала

С другой стороны, ширина запрещённой зоны рассчитывается с использованием характеристической длины волны поглощения по формуле 11:

$$E_g^* = \frac{hc}{\lambda_c} \quad (11)$$

Далее объединяя формулы, получаем зависимость длины волны от размера наночастиц по формуле 12:

$$\frac{hc}{\lambda_c} = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2(\pi\varepsilon\varepsilon_0 R)^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)^{-1} \quad (12)$$

Уравнения линейной аппроксимации для спектров поглощения (Формула 13):

$$y = ax + b \quad (13)$$

Из линейной аппроксимации края поглощения вычислим по формуле длину волны поглощения (Формула 14):

$$\lambda_{c1} = \frac{b}{a} \tag{14}$$

Далее вычислим ширину запрещённой зоны по формуле 15:

$$E_g^* = \frac{hc}{\lambda_c} \tag{15}$$

Для теоретического расчёта ширины запрещённой зоны полупроводниковых наночастиц воспользуемся формулой 16 и приведём выражение к виду квадратного уравнения с зависимой переменной – радиус наночастицы R.

$$E_g^* - E_g^{bulk} + \frac{0.124e^4}{\hbar^2(\pi\varepsilon\varepsilon_0 R)^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)^{-1}]R^2 + [\frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R}]R - \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) = 0 \tag{16}$$

Согласно решению квадратного уравнения коэффициенты уравнения будут вычисляться по формуле 17, 18, 19.

$$a = [E_g^* - E_g^{bulk} + \frac{0.124e^4}{\hbar^2(\pi\varepsilon\varepsilon_0 R)^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right)^{-1}] \tag{17}$$

$$b = \left[\frac{1.8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R}\right] \tag{18}$$

$$c = -\frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2}\left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \tag{19}$$

тогда радиус квантовой точки будет вычислен по формуле 20*:*

$$R = \frac{-b \pm\sqrt{b^2-4ac}}{2a} \tag{20}$$

Хотя модель Брюса дала лучшее понимание эффекта квантового ограничения, обширные экспериментальные наблюдения показали, что теоретически предсказанное значение запрещённой зоны сильно преувеличивает наблюдаемую запрещённую зону, когда рассматриваются квантовые точки малых размеров [170]. В связи с этим в 2017 году была предложена модель DLF [171] наложившая ограничение на размер и энергию экситона, что привело к снижению значений энергии запрещённой зоны в области малых радиусов наночастиц. Согласно DLF модели расчёт производится по формуле 21:

$$E_g^*(R) = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m_eR^2}f(\nu_e)^2 + \frac{\pi^2\hbar^2}{2m_hR^2}f(\nu_h)^2 + \Delta E_{e-h}(R,\nu_e,\nu_h,\varepsilon) - 0{,}248\frac{e^4}{2(\pi\varepsilon\varepsilon_0R)^2\hbar^2}\left(\frac{1}{m_e}+\frac{1}{m_h}\right)^{-1} \quad (21)$$

где,

E_g^* - ширина запрещенной зоны наночастицы

E_g^{bulk} – ширина запрощенной зоны объёмного материала

Ћ – постоянная Планка

R – радиус наночастицы

m_e - эффективная масса электрона

m_h - эффективная масса дырки

e – элементарный заряд

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума

ε – диэлектрическая проницаемость материала

Дополнительно введённая функция $F(\nu_i) = [1 + \frac{1}{\nu_i} + \frac{(\frac{\pi}{2}-1)^2}{\nu_i(\nu_i-1)}]^{-1}$ с безразмерным параметром $\nu_i = (\frac{V}{\hbar^2/2m_iR^2})^{0,5}$ накладывает ограничение на величины запрещённой зоны при малых размерах наночастиц (вводит квантово-размерное ограничение). Поставим такую же расчётную задачу для углеродных квантовых точек с допущением, что наночастицы имеют сферическую форму. Визуальная интерпретация моделей представлена на рис. 16. Характер кривой для полупроводниковых квантовых точек представлен на рис. 16 А, далее на рис. 16 Б представлен теоретический расчёт радиуса углеродных квантовых точек по формуле Брюса. Добавлены измеренные значения радиуса наночастиц и ширины запрещённой зоны (формула 15).

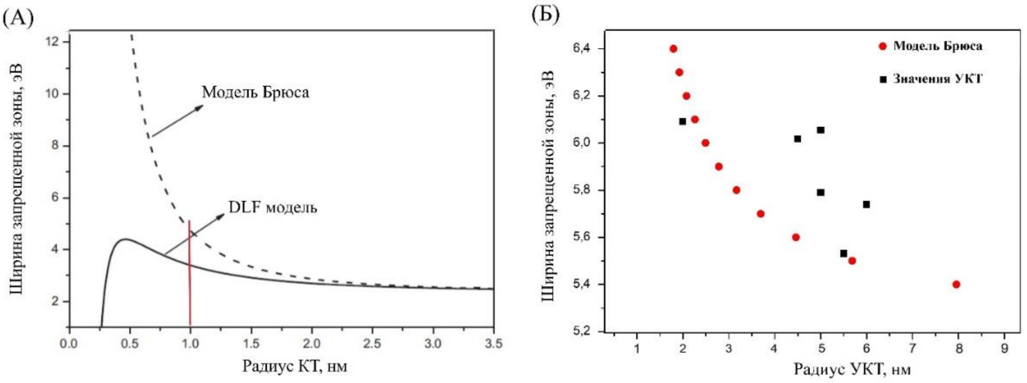


Рисунок 16– (А) Визуальная интерпретация моделей Брюса и DLF для полупроводниковых квантовых точек, (Б) – Визуальная интерпретация модели Брюса и образцов УКТ

Рассматривая рис. 16Б, приближение реальных значений для УКТ к теоретической модели представляется спорным, но тренд снижения величины запрещённой зоны с увеличением радиуса наночастиц сохранен.

4.2 Морфология углеродных наночастиц с флуоресцентными свойствами

Результаты исследования образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии представлены на рис. 17.

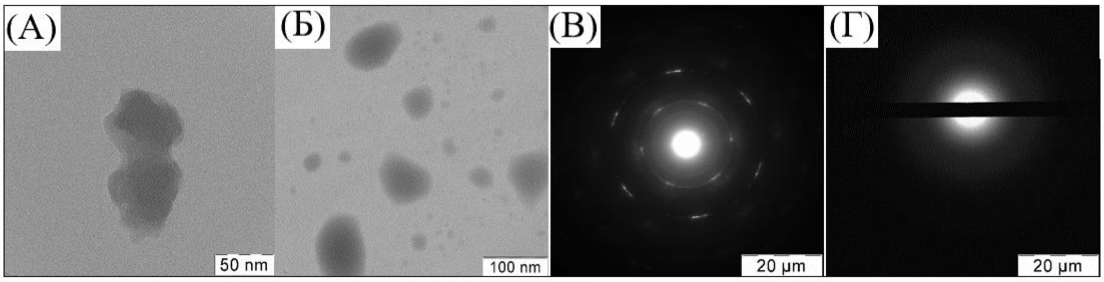


Рисунок 17 − (А, Б) Микрофотографии образца УНЧ-En (просвечивающая электронная микроскопия), (В, Г) дифракция электронов на образце с разных точек

Ввиду высокой доли органической составляющей в образцах УНЧ-En микрофотографии отражают только исходные капли (частицы) с размерами 50–100 нм. Более информативным измерением является дифракция электронов на образце. Для образца можно отметить как наличие кристаллической фазы, так и аморфной составляющей.

Структура образцов порошка углеродных наночастиц с флуоресценцией была исследована на сканирующем электронном микроскопе, микрофотографии образца с маркировкой УНЧ-En различного разрешения представлены на рис. 18.

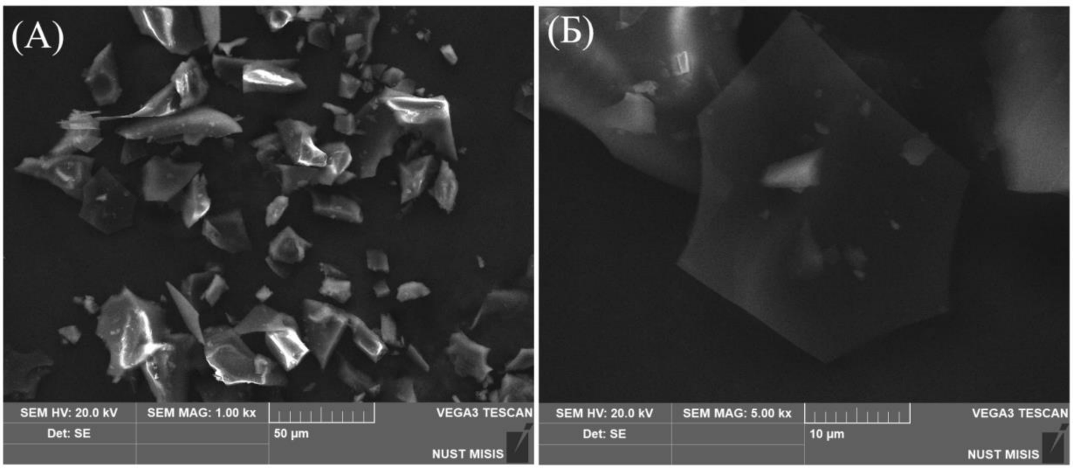


Рисунок 18 − Микрофотографии порошка Амино-УНЧ (Сканирующая электронная микроскопия)

Можно отметить, что частицы образца имеет однородную структуру с осколочной морфологией. Размер осколков находится в широком диапазоне от 5 до 100 мкм. В процессе измерения выявлено, что образцы обладают хорошей проводимостью и не требуют специальной пробоподготовки для микроскопических измерений.

4.3 Качественный и количественный состав углеродных наночастиц

Для определения качественного и количественного состава образца УНЧ-En совместно со сканирующей электронной микроскопией была использования приставка энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Результаты сведены в табл. 5.

Таблица 5 − Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа образца Амино-УНЧ

Концентрация, масс. %	C	N	O	Na
Максимальное значение	52	23	40	3
Минимальное значение	41	12	26	1
Среднее значение	46	17	33	2
Стандартное отклонение	3	4	5	1

Анализируя полученные результаты, отметим, что они хорошо согласуются с литературными данными. Более того, ожидается высокая реакционная способность наночастиц ввиду значений содержания кислорода на уровне 33 масс. % и азота - 17 масс. %. Достаточно низкое значение для углерода - 46 масс. % объясняется использованием комплексных органических прекурсоров. Обнаруженный элемент в составе УНЧ - натрий - содержится в следовых количествах и является следствием добавления в функционализации динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

4.4 Характеристики суспензий углеродных наночастиц

Получение суспензий углеродных наночастиц отличается простотой процесса. Углеродные наночастицы с флуоресцентными свойствами обладают ярко выраженными гидрофильными свойствами, что позволило получать стабильные суспензии с концентрацией в 10^3 г/л. Измеряемые суспензии представлены на рисунке 19.

Рисунок 19 − Внешний вид суспензий флуоресцентных углеродных наночастиц

При измерении образцов методом динамического светорассеяния средние значения размера составляют до 20 нм, дзета-потенциал образцов имеет отрицательные значения от -18 до -30 мэВ.

5 Исследование качественной и количественной методики флуориметрических измерений

Понимание процессов формирования и роста углеродных наночастиц имеет решающее значение для достижения воспроизводимых результатов. Процесс термического разложения для получения частиц углерода рассмотрен с точки зрения физико-химических свойств прекурсоров и особенностей метода синтеза [172], [173]. Согласно табличным данным, молекулы этилендиамина и диэтилентриамина содержат низкоэнергетическую связь C–N (293 кДж/моль). Полярные ковалентные связи между атомами водорода и азота или водорода и углерода имеют энергию связи 390 и 414 кДж/моль, соответственно. Участвующие соединения группы Trilon имели кислородсодержащие молекулярные фрагменты, такие как C = O (708 кДж / моль), C – O (344 кДж/моль) и O–H (460 кДж/моль). Процесс деградации первично проходил по низкоэнергетическим одинарным связям между C-N и C-O. Тем не менее, такой температуры не достаточно для разрушения углерод-углеродной связи, что обуславливает формирования наноразмерных углеродных частиц с неполной аморфизацией [174] [151], [176], [177].

5.1 Метод динамического рассеяния света

В части работы, проведённой для исследования влияния хелатирующих прекурсоров на свойства флуоресцентных углеродных наночастиц были получены следующие результаты. После синтеза образцов и стадий очистки был оценён средний размер и распределение частиц по размеру методом динамического светорассеяния. Измерения сравнивались между собой для оценки влияния проведения второго этапа синтеза и введения аминосодержащих прекурсоров. Результаты показаны на рис. 20–22.

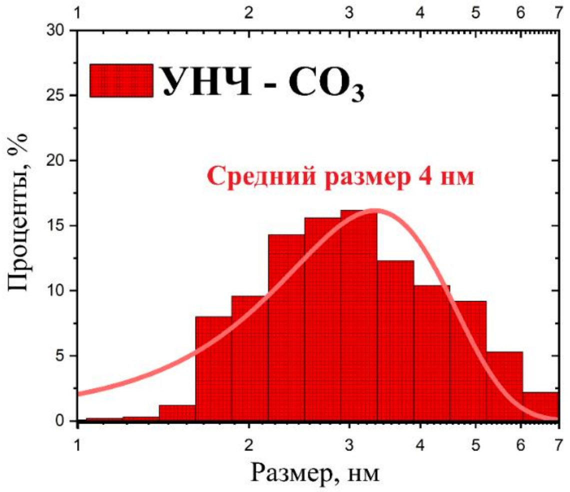


Рисунок 20 – Распределение частиц по размерам для УНЧ-CO_3,

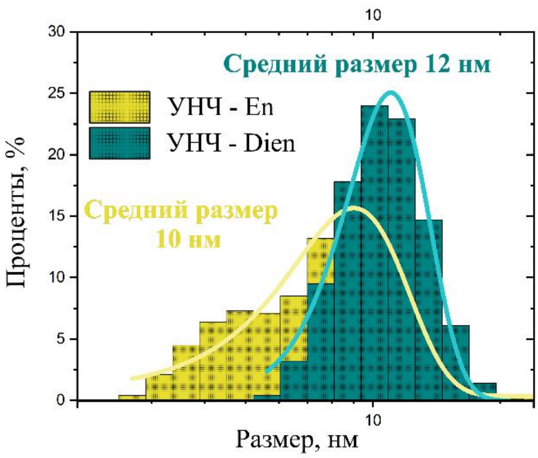


Рисунок 21– Распределение частиц по размерам для УНЧ-En, Dien

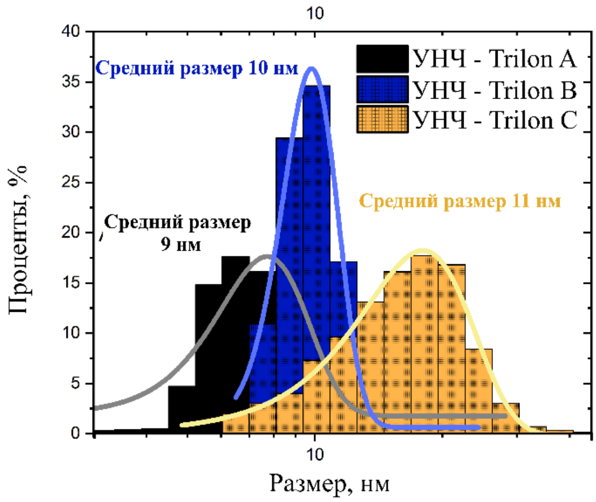


Рисунок 22– Распределение частиц по размерам для УНЧ-Trilon A, B, C

В ходе оценки распределения частиц по размерам, было отмечено, что УНЧ-CO_3 имеют узкое (2–7 нм) распределение по размерам, средний гидродинамический диаметр наночастиц 4 нм. Для следующих в ряду частиц прослеживается тенденция увеличения значений среднего размера, так для УНЧ-En это 10 нм, для УНЧ-Dien 12 нм. Средний размер в ряду трилонов увеличивался от 7–9 нм для УНЧ-Trilon A и до 16–20 нм для УНЧ-Trilon C. По анализу результатов измерений отметим корреляцию между добавлением функциональных прекурсоров и увеличением среднего гидродинамического диаметра наночастиц.

5.2 ИК – спектроскопия

Исследования типа молекулярных связей и функциональных групп проводили путём записи спектров НПВО в среднем инфракрасном диапазоне. Спектры образцов анализировали путем сравнения с эталонными спектрами прекурсоров и табличными значениям пиков поглощения. Были измерены образцы УНЧ-CO_3 и УНЧ-En, Dien и Trilon A, B и C. Результаты представлены на рис. 23 и рис. 24, соответственно.

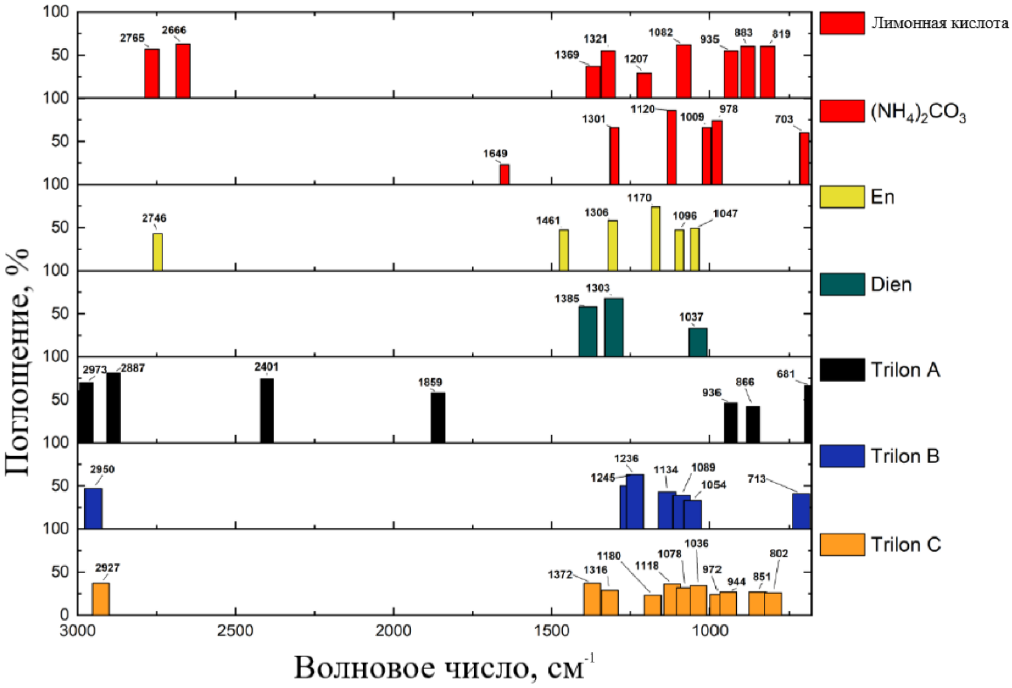


Рисунок 23 – Табличные данные ИК-спектров среднего инфракрасного диапазона для лимонной кислоты, $(NH_4)_2CO_3$, этилендиамина, диэтилентриамина, нитрилотриуксусной кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты и диэтилентриаминпентауксусная кислоты [175]

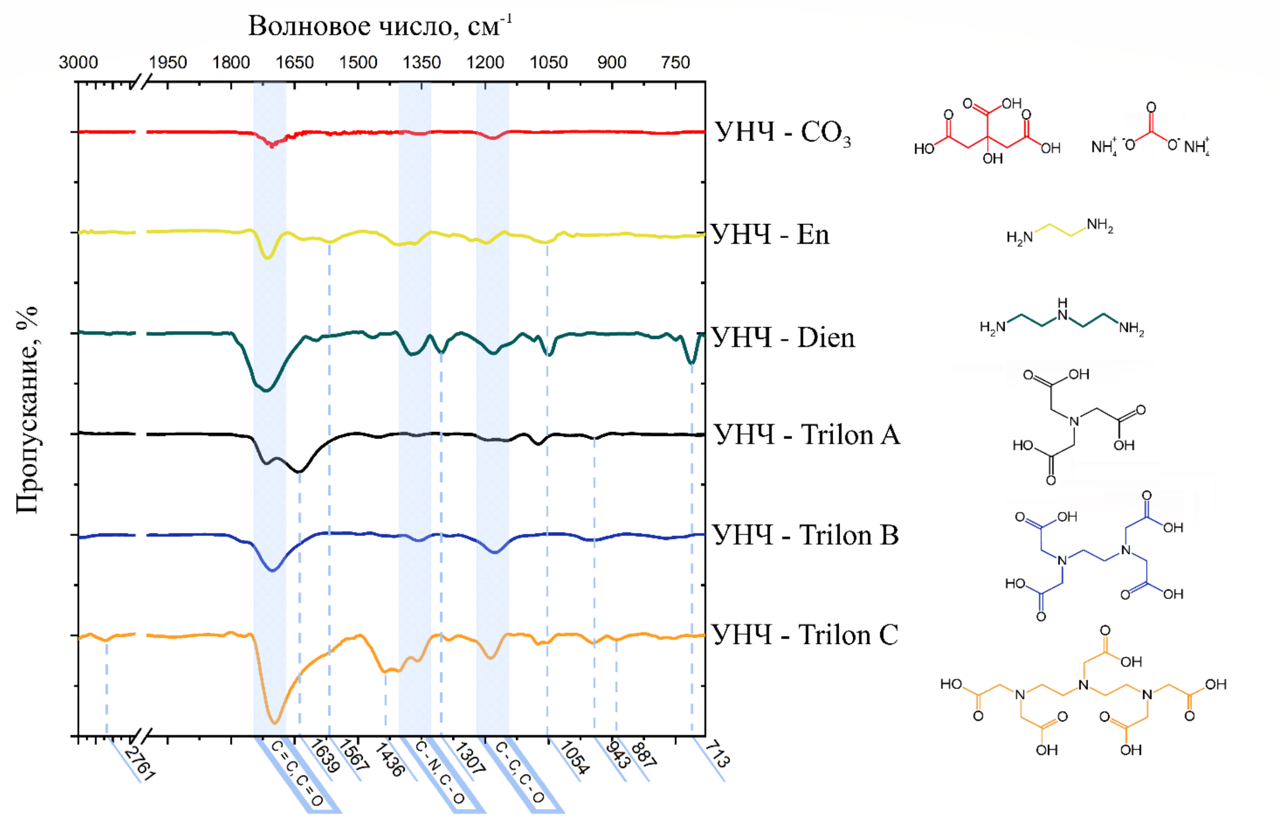


Рисунок 24 – Результаты ИК-спектроскопии образцов флуоресцентных углеродных наночастиц УНЧ-CO_3, УНЧ-En, Dien, и УНЧ-Trilon A, B, C

Для всех образцов в высокоэнергетической области спектра отмечено наличие трех характерных пиков, соответствующих молекулярным связям углерод-углерод, углерод-кислород и углерод-азот [176]. Форма и ширина пиков коррелирует с sp^3-гибридизацией в связях C-C и C-O в виде пиков 1230–1120 $см^{-1}$. Второй пик в спектре образца УНЧ-CO_3 соответствует связи C–O при 1384 $см^{–1}$, а расширяющиеся двойные пики от связи C–N образуют пик 1320 $см^{–1}$. Окислительная углеродная связь (C = O) и sp^2-гибридизированные C = C связаны с широким пиком при 1704 $см^{-1}$. Водородсодержащие группы в области 3500–3300 $см^{–1}$ при измерении обезвоженных образцов не обнаружены.

Об эффективном протекании процессов аминирования можно судить по пикам при 1567 $см^{-1}$ для N = O и 1054 $см^{–1}$ для C–N из эталонного спектра этилендиамина. В спектре УНЧ-Dien пик 1307 $см^{–1}$ соответствует одинарной углеродной связи C–C, а полоса при 713 $см^{–1}$ относится к молекулярной связи N–H от карбоната аммония. Углеродные наночастицы с добавлением Trilon A описываются ИК-линией с дополнительными пиками при 943 $см^{-1}$ и 1065 $см^{-1}$, коррелирующими с валентными колебаниями одинарных молекулярных связей C-N, C-H, O-H. Линия УНЧ -Trilon B отражает сходное строение, дополнительных характеристических пиков не обнаружено. В заключении наиболее сложный спектр был получен от образца УНЧ – Trilon C. На спектре зафиксированы дополнительные пики связи N–H при 1639 $см^{–1}$ и при 943 $см^{–1}$ для полос N–O. Наиболее сложные спектры получены для образца УНЧ-Trilon C. Здесь отмечаются дополнительные пики при 2761 $см^{–1}$ валентных колебаний C–H, и при 1436 $см^{–1}$ валентной полосы C–N.

Спектральные характеристики в области ИК волн подтвердили наличие в образцах ковалентных полярных связей с атомами азота, одинарных и двойных углерод-углеродных связей. Было обнаружено эффективное поглощение на длинах волн, коррелирующих с карбоксильной и гидроксильной группой.

5.3 Абсорбционный спектральный анализ

Абсорбционные свойства водных дисперсий углеродных наночастиц были измерены на спектрофотометре UV mini-1240 Shimadzu, результаты представлены на рис. 25.

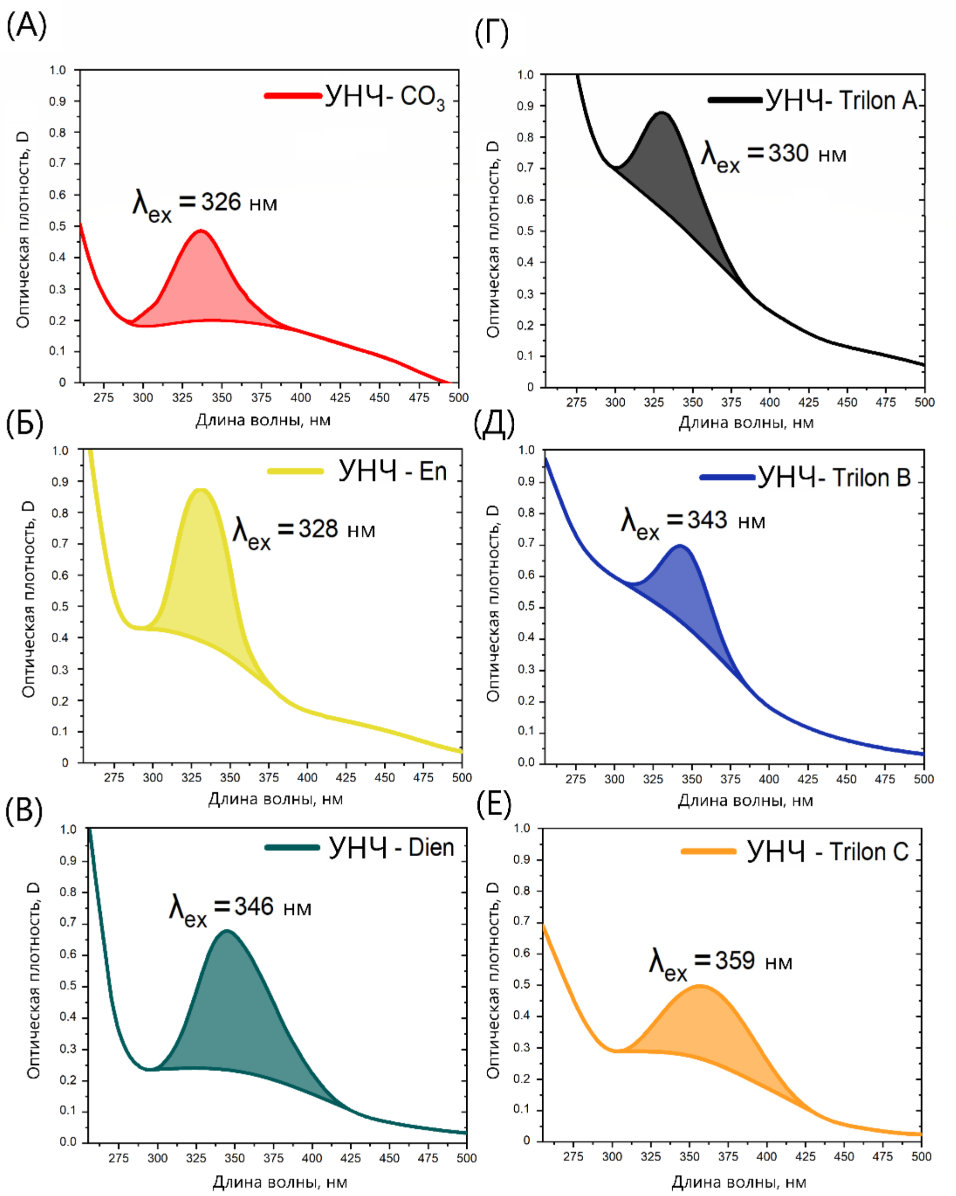


Рисунок 25 − Абсорбционные спектральные характеристики образцов УНЧ-CO_3, УНЧ-En, Dien, и УНЧ-Trilon A, B, C

Анализ ближней ультрафиолетовой области даёт информацию о переходах между валентными молекулярными орбиталями [30]. По результатам измерений, для всех образцов спектр находится в диапазоне от 310 до 360 нм, при этом обнаруживается постепенное смещение максимумов в область больших длин волн от УНЧ – CO_3 (326 нм) к УНЧ – Trilon C (359 нм). Пики в области 310–360 нм коррелирует с откликом от азотсодержащих соединений и кратных молекулярных связей. Отношение фона и площади пика определено как показатель гомогенности свойств образца и преимущественной концентрации функциональных фрагментов в объёме аморфного углерода. По этому признаку наименьший фон и выраженный характеристический пик имеет образец УНЧ-Dien. Увеличение пика для УНЧ-Dien пропорционально с УНЧ-CO_2, что подтверждает эффективность влияния этапа функционализации на оптические свойства. Схожий эффект наблюдается при использовании этилендиамина, но по результатам измерений формируется более узкий пик поглощения.

Переходя к образцам с добавлением соединений группы Trilon, отметим, что образец УНЧ-Trilon A поглощает при 330 нм. Далее было отмечено влияние карбоксильной группы на увеличение доли фона в спектре около 300 нм (переход n→-π* электронов). Относительные сдвиги в 13 нм и 29 нм для УНЧ-Trilon B и УНЧ-Trilon C были описаны как вклад межмолекулярного взаимодействия в образцах. Сравнение результатов спектрометрических измерений выявило увеличение интенсивности пика абсорбции и батохромное смещение ввиду изменения количества гидроксильных групп и степени азотирования образцов[178] [179].

5.4 Флуоресцентный спектральный анализ

Возможность практического применения УНЧ как сенсоров загрязняющих веществ определяется интенсивностью и стабильностью ФЛ, что имеет решающее значение для чувствительности и точности методик измерения [180].

Флуоресцентные свойства для исследуемого ряда образцов были оценены по относительной интенсивности флуоресценции и стабильности флуоресценции во времени при концентрации дисперсий 0,05 мг/л в воде. Результаты измерения стабильности, как фактора обуславливающего фото стабильность флуоресцентных центров, а значит и структурную стабильность наночастиц в водной дисперсии, показаны на рис. 26. Как видно в течение 30 минут деструктивных процессов не наблюдалось.

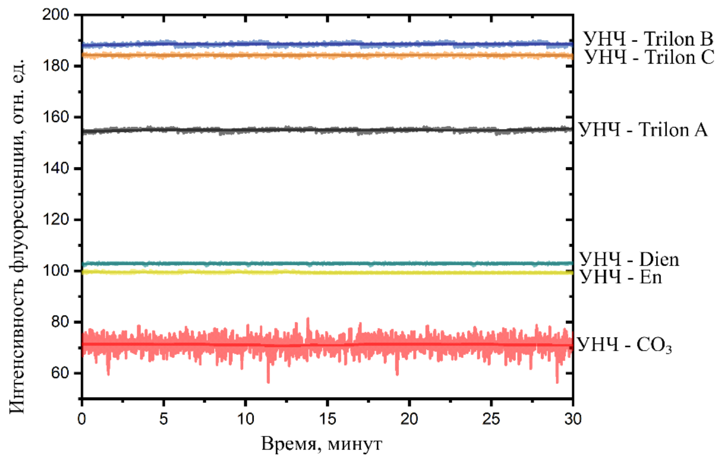


Рисунок 26 – Измерения стабильности интенсивности флуоресценции образцов УНЧ-CO_3, УНЧ-En, Dien, и УНЧ-Trilon A, B, C при концентрации 0,05 мг/л

Но стоит отметить высокий уровень шума линии УНЧ – CO_3 по сравнению с остальными образцами. Это объясняется отсутствием эффекта пассивации поверхностных дефектов и широким спектром электронных переходов. Пики УНЧ-Trilon B и УНЧ-Trilon C показали интенсивность в три раза, превышающую значения для других точек при одинаковой концентрации. Кроме того, мы подтвердили, что УНЧ-CO_3 без использования второго этапа микроволновой обработки имели самую низкую интенсивность.

В следующей серии измерений были получены интегральные спектры флуоресценции, приведённые на рис. 27.

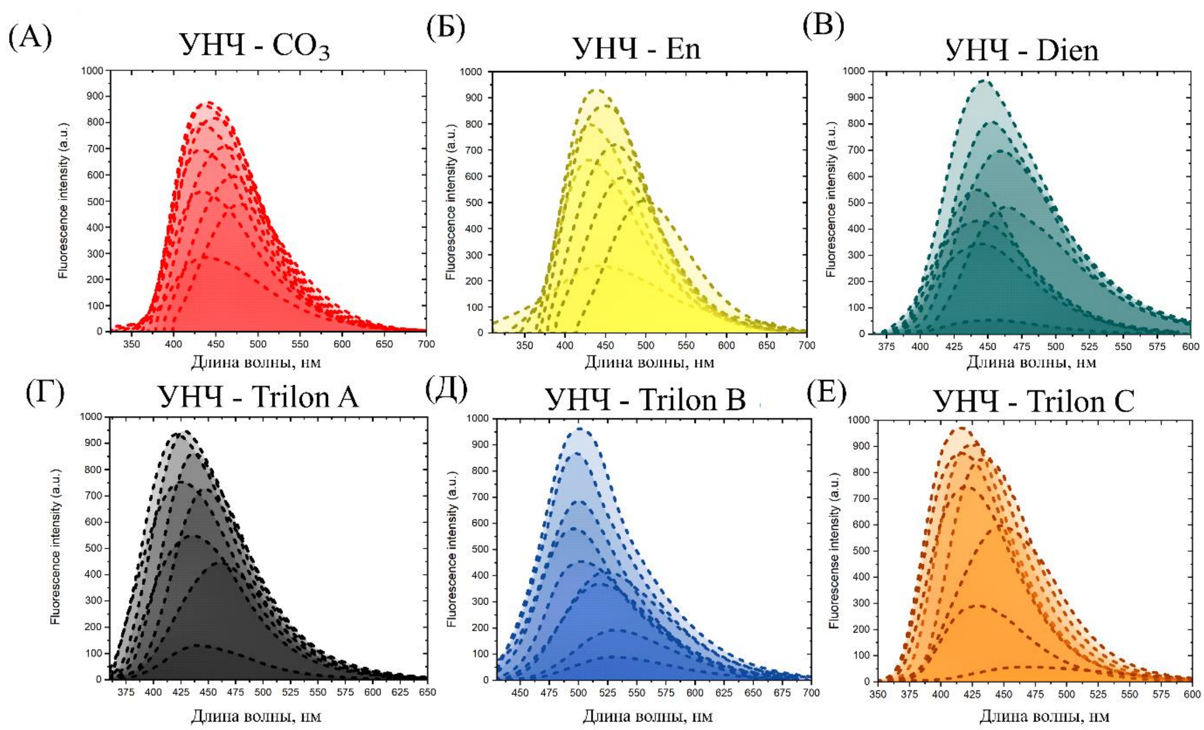


Рисунок 27 – Интегральные спектры флуоресценции образцов УНЧ-CO_3, УНЧ-En, Dien, и УНЧ-Trilon A, B, C

Численные параметры оптических свойств наночастиц приведены в таблице 6.

Таблица 6 − Численные характеристики эмиссионных свойств флуоресцентных углеродных наночастиц

	УНЧ – CO_3	УНЧ - En	УНЧ - Dien	УНЧ – Trilon A	УНЧ – Trilon B	УНЧ – Trilon C
Максимум поглощения, нм	326	328	346	330	343	359
Максимум	436	439	445	429	500	518

флуоресценции, нм						
Стоксов сдвиг	110	111	99	99	157	159
Полуширина на полувысоте (FWHM), нм	113	115	85	93	87	77
Площадь интегрального спектра, отн. ед.	89 154	90 407	88 442	89 249	88 537	82 090

Наибольший сдвиг максимума флуоресценции в длинноволновую область (518 нм) характерен для УНЧ – Trilon C, наиболее регулярным положением максимума является “голубая” область спектра. Положение максимума абсорбции и положение максимума флуоресценции определяют значение Стоксова сдвига. При сравнении свойств наночастиц в одной дисперсионной среде величина Стоксова сдвига является собственной характеристикой энергетических потерь наноматериала. Первые четыре типа образцов имеют сдвиг в спектрах на уровне 100 нм, что характерно для большинства флуорофоров молекулярного строения. Аномально большой Сдвиг в 157 и 159 нм соответственно был зафиксирован для образцов УНЧ – Trilon B и УНЧ – Trilon C, что говорит о формировании дополнительных межмолекулярных связей (водородных, Ван-дер-Ваальса) [181][170]. Значения интегральной площади спектра в среднем сохраняется, отметим только наибольшее из них, что говорит о схожей эффективности преобразования УФ – излучения.

5.5 Флуоресценция углеродных квантовых точек в рамках Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса

Тушение возбуждённых состояний для флуоресцентных материалов обусловлено межмолекулярным или внутримолекулярным взаимодействием. К безизлучательной релаксации возбуждённых состояний может приводить увеличение температуры, увеличение собственной концентрации и посторонние примеси. Наиболее нетривиальной из перечисленных является тушение посторонними примесями [108].

В данной работе были проведено исследование тушения флуоресценции УНЧ на примере классической теории переноса энергии Галанина и Франка [182] в ряду Ирвинга-Вильямса [183] Были изучены УНЧ с хелатными фрагментами (полученные с использованием хелатирующих прекурсоров) и проверено, обладают ли дискретными координационными свойствами наночастицы по отношению к металлам с различными электронными радиусами и ионной подвижностью. Так, для изучения взаимодействия двухзарядных катионов металлов использовали ряд (Ca^{2+} <Mg^{2+} <Fe^{2+} <Ni^{2+} <Cu^{2+}> Zn^{2+}). Ряд основан на корреляции между прочностью координационного комплекса и ионным радиусом переходных металлов, т. е. при взаимодействии донора с d-уровнями акцептора в ряду последовательно изменяется величина смещения электронной плотности донора, что приводит к изменению устойчивости комплекса на поверхности наночастицы.

Согласно классической теории переноса энергии между донором и акцептором, последние представляют из себя дипольные осцилляторы с собственными частотами колебаний. Время затухания донора рассчитывается формуле 22:

$$\tau_{Д}^{-1} = \tau_{u}^{-1} + (\frac{c}{n\omega_{Д}})^{4} \frac{c_A}{r_m^3 r_u} \int f_{Д}(\omega)\sigma_{А}(\omega)d\omega \tag{22}$$

где,

$\tau_{Д}^{-1}$ – время затухания донора при взаимодействии

r_m – сумма радиусов донора и акцептора

r_u – естественное время затухания флуорофора

c_A – концентрация акцептора в растворе, $см^{-3}$

Анализ уравнения позволяет сделать приближение, что в жидких средах тушение прямопропорционально концентрации акцептора излучения, если его диффузия к поверхности наночастицы не затруднена. Согласно поставленному эксперименту, флуоресценция углеродных квантовых точек, функционализированных хелетирующими соединениями в процессе синтеза, была изучена при добавлении тушителей ряда Ирвинга-Вильямса. Концентрация тушителя последовательно менялась от минимально регистрируемой до максимальной, соответствующей предельной растворимости тушителя при комнатной температуре. Концентрационные кривые для УНЧ-CO_3 и -En и -Dien показаны на рис. 28–30.

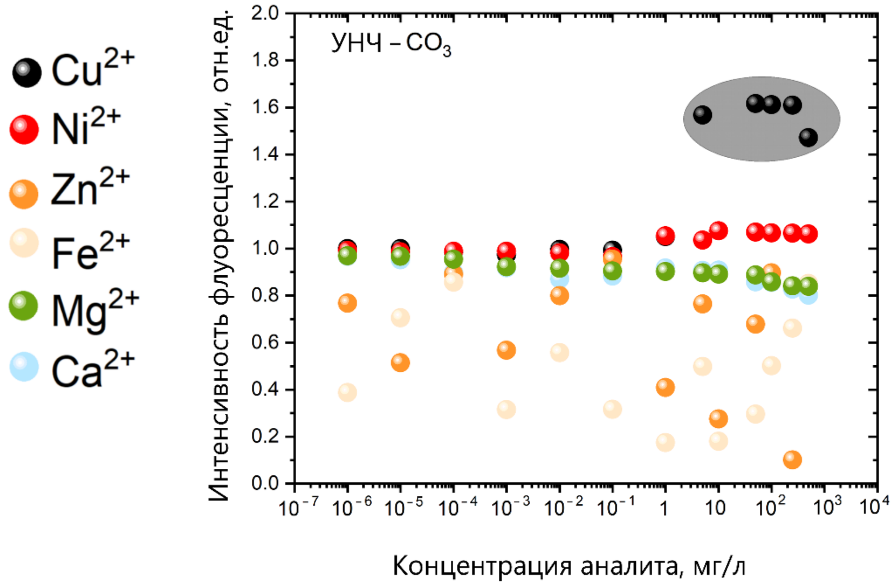


Рисунок 28 – Снижение интенсивности флуоресценции УНЧ-CO_3 через реакции с двойными катионами металлов из ряда Ирвинга-Вильямса

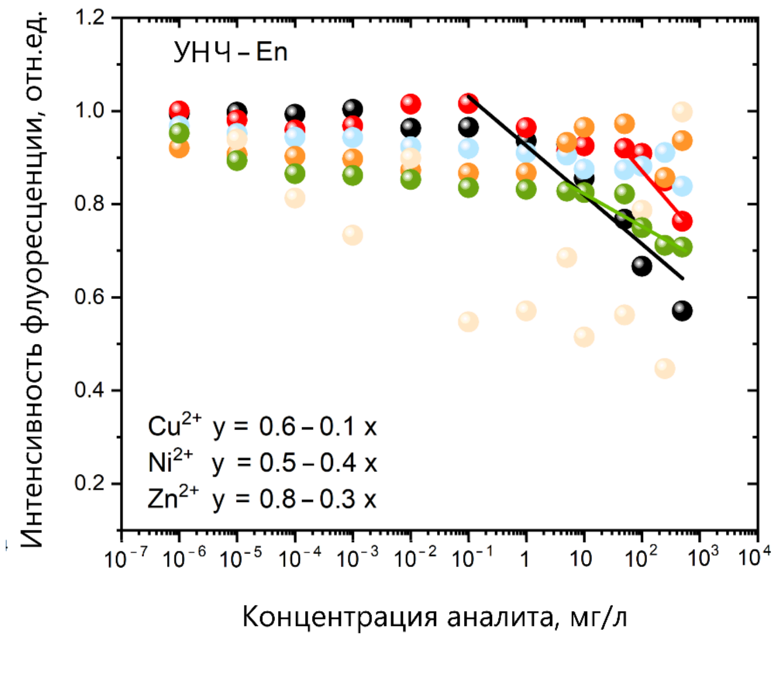


Рисунок 29– Снижение интенсивности флуоресценции УНЧ-En через реакции с двойными катионами металлов из ряда Ирвинга-Вильямса

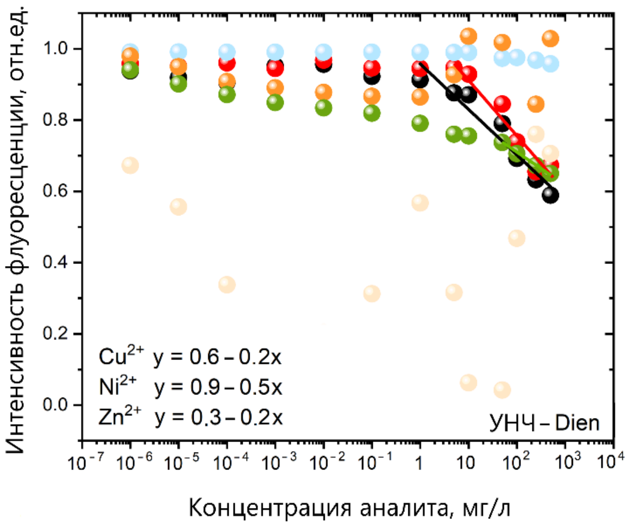


Рисунок 30– Снижение интенсивности флуоресценции УНЧ-Dien через реакции с двойными катионами металлов из ряда Ирвинга-Вильямса

Образцы демонстрируют последовательную эффективность связывания в ряду Ирвинга–Вильямса от одного катиона к другому. В случае УНЧ-CO_3 было показано, что не функционализированные углеродные структуры не образуют стабильных межмолекулярных химических связей с катионами металлов. Кроме того, УНЧ-CO_3 демонстрируют повышение интенсивности флуоресценции на 58 %, при введении в пробу ионов меди, что можно объяснить перезарядкой двойного элекронного слоя.

Ряд катионов приводит к сложной корреляции между интенсивностью флуоресценции и концентрацией тушителя. УНЧ-En и УНЧ-Dien демонстрируют снижение флуоресценции при высокой концентрации катионов меди, никеля и цинка в ряду Ирвинга-Уильямса. Но диапазон концентраций ионов достаточно высокий, что добавляет вклад эффекта внутреннего фильтра в снижение флуоресценции. В координатах зависимости интенсивности флуоресценции наночастиц от концентрации тушителя линейная аппроксимация участков кривой соответствует уравнению y=ax+b, где y = I/I_0 (интенсивность флуоресценции), a – константа тушения (при комплексообразовании численно равна константе устойчивости комплекса), x-концентрация тушителя, b – начальная интенсивность кривой тушения. Таким образом, результаты измерений представленные на рис. 28 и рис. 29 показали не однородное изменение концентрационных кривых, связанное с низкой устойчивостью формирующихся комплексов и вкладом концентрационного тушения. Для образца углеродных квантовых точек, функционализированных этилендиамином коэффициенты Cu^{2+} - 0,1; Ni^{2+} - 0,4; Zn^{2+} - 0,3. Для образца, функционализированного диэтилентриамином - Cu^{2+} - 0,2; Ni^{2+} - 0,5; Zn^{2+} - 0,2. Нарушение последовательного повышения устойчивости комплексов в ряду Zn^{2+}, Ni^{2+},

Cu^{2+} постулирует об участие не только d-уровней, но и s – уровней в образовании химических связей, а также вкладе эффекта внутреннего фильтра при высоких концентрациях аналита.

Результаты для УНЧ-Trilon A, B и C в соответствии с примененной линейной аппроксимацией представлены на рис. 31.

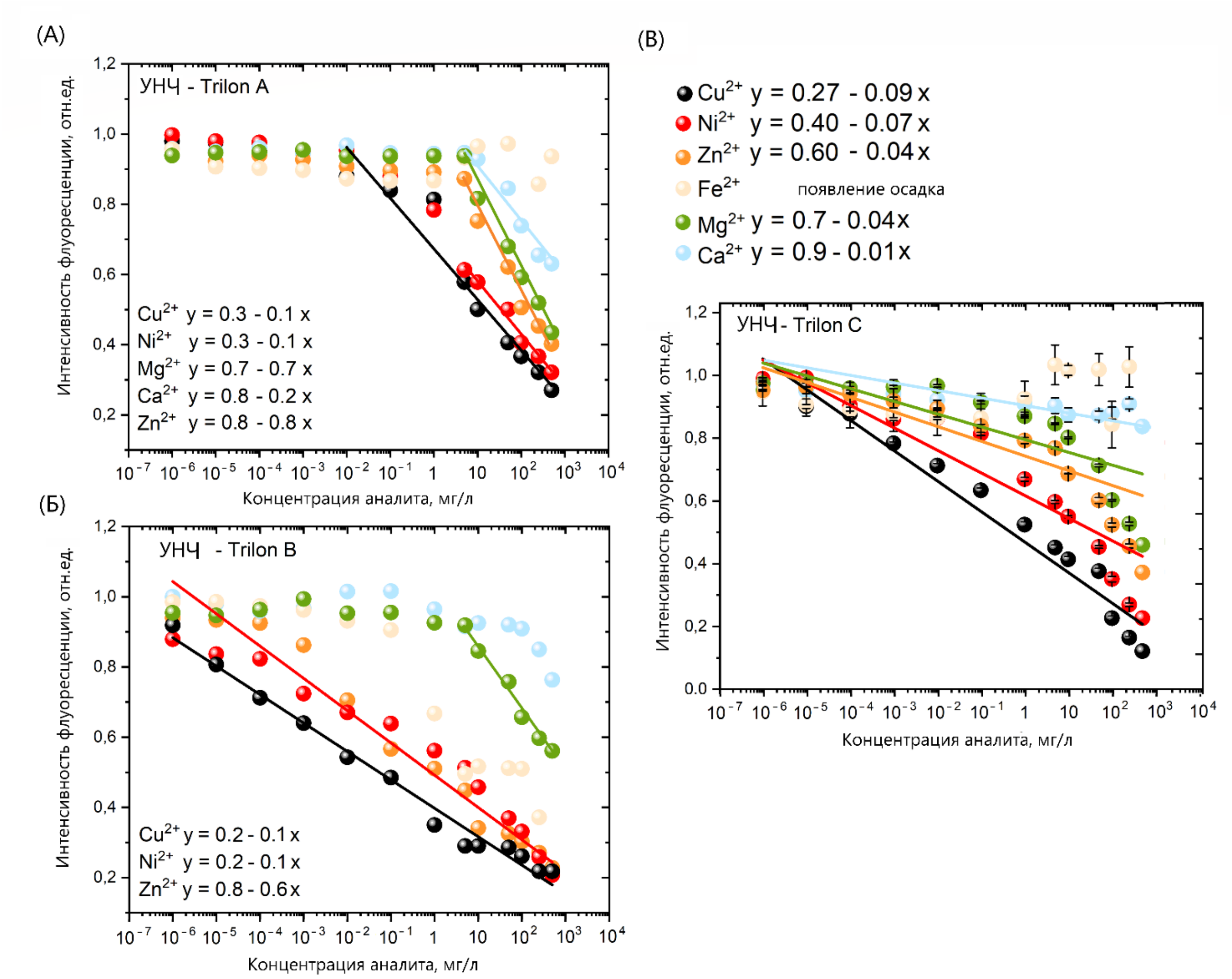


Рисунок 31 – Интенсивность флуоресценции УНЧ-Trilon A (А), УНЧ-Trilon B (Б), УНЧ-Trilon C (В) при введении катионов металлов ряда Ирвинга–Вильямса в суспензию

Согласно позиции теории хелатного взаимодействия в ряду Ирвинга–Вильямса, для образцов на рис. 31 А и рис. 31 Б наблюдается линейная корреляция в большем диапазоне концентраций тушителя флуоресценции, но вместе с этим вклады дополнительных электростатических или оптических явлений сохранены, однако результат, полученный при изучении образца УНЧ-Trilon C представляется наиболее близким к теоретическим постулатам. Так коэффициенты перед x: Cu^{2+} - 0,09; Ni^{2+} - 0,07; Zn^{2+} - 0,04; Mg^{2+} - 0,04; Ca^{2+} - 0,01 последовательно уменьшаются согласно ряду Ирвинга-Вильямса, в связи с чем была проведена дополнительная серия измерений.

На основе результатов, представленных на рис. 31 и повторной серии измерений были получены коэффициенты для линейного спрямления градуировочных кривых по формуле 23:

$$Y(ФЛ) = 0.1186XCu + 0.0893XNi + 0.0675XZn + 0.0567XFe + 0.0302XMg + 0.0134XCa \quad (23)$$

где,

X n – концентрация тушителя в системе.

Широкий диапазон концентраций от 10^{-7} до 10^{3} мг/л и последовательное уменьшение коэффициентов в формуле 23, согласующиеся с рядом Ирвинга-Вильямса показали, что флуоресценция образца УНЧ-Trilon C формируется по донорно-акцепторному механизму, а тушение флуоресценции обусловлено комплексообразованием.

Для изучения синергического влияния катионов на флуоресценцию наночастиц были проведены измерения по введению аналитов одной концентрации для формирования сложного состава пробы. С учётом статистической обработки результатов была получена следующая эмпирическая формула 24.

$$Y(ФЛ) = 10XCu + 7.5XNi + 5.5XZn + 4.3XFe + 2.5XMg + 1.1XCa \quad (24)$$

Для формулы 24 были уточнены коэффициенты коэффициентами перед вводимой концентрацией для дальнейшей проверки применения хелетных углеродных квантовых точек для синергических (мультикатионных) аналитических измерений.

6 Исследование образцов для реализации поляризационного флуоресцентного анализа

6.1 Оптические свойства углеродных квантовых точек

В этом разделе рассмотрены эффекты влияния параллельной и последовательной микроволновой обработки прекурсоров и влияния мольного соотношения прекурсоров-модификаторов. Для всех образцов результаты получены при неизменном соотношении лимонной кислоты и дигидроортофосфата аммония.

Оптические свойства представлены на рис. 32. Стоит упомянуть, что параметры измерения были искусственно подобраны для одной интенсивности, чтобы было возможно сравнить форму и положение максимумов спектров. Серия образцов УНЧ-1 при изменении мольного количества Na_2-Trilon B обнаруживает батохромный сдвиг. Согласно теории, смешение абсорбционного спектра в более длинноволновую область должно сопровождаться формированием низкоэнергетических переходов, в первую очередь межмолекулярных переходов для соединений, где донорные и акцепторные центры инициируют перенос электрона.

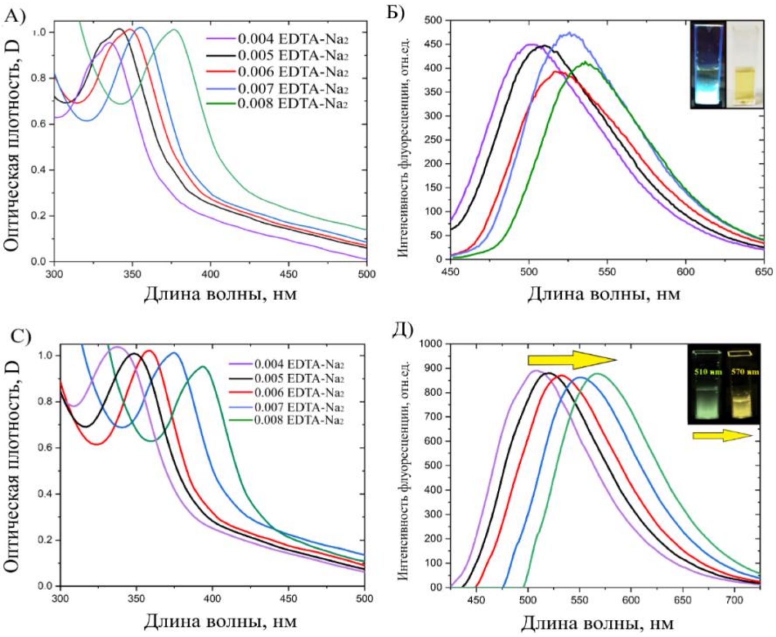


Рисунок 32 − Абсорбционные спектры для серии образцов УНЧ-1 (Б) Флуоресцентные спектры для серии образцов УНЧ – 1. (С) Абсорбционные спектры для серии образцов УНЧ-2 (Б) Флуоресцентные спектры для серии образцов УНЧ – 2

Совместная химическая реакция разложения прекурсоров показывает нерегулярное батохромное смещение спектров с изменением Стоксова сдвига флуоресценции, а значит негомогенное формирование флуоресцентных центров или частичное межмолекулярное взаимодействие в образце. Оценка оптических характеристик образцов УНЧ-2 при проведении практических серий синтеза оказалась более успешной, что подтвердило эффективность функционализации путём добавления химических соединений после основной стадии синтеза. Преимущество в сохранении величины Стоксова сдвига, регулярной формы спектров и низких отклонений в интенсивности является основой для дальнейшего использования. Визуальная оценка свойств (фото в правом верхнем углу) подтверждает возможность формирования дисперсий разного цвета (зелёных или жёлтых) [181].

6.2 Исследование влияния ряда тушителей на флуоресцентные свойства углеродных квантовых точек

Флуориметрический анализ делится на качественный и количественный. Оценка образцов УНЧ-2, как наночастиц для качественного анализа приведена ниже. Модельное измерение было проведено при однократном добавлении в дисперсию УНЧ – 2 по 50 мкл стандартных растворов катионов Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Au, Hg, Pb и Sn концентрацией 10^3 мг/л (или при максимальной растворимости). Результаты на рис. 33.

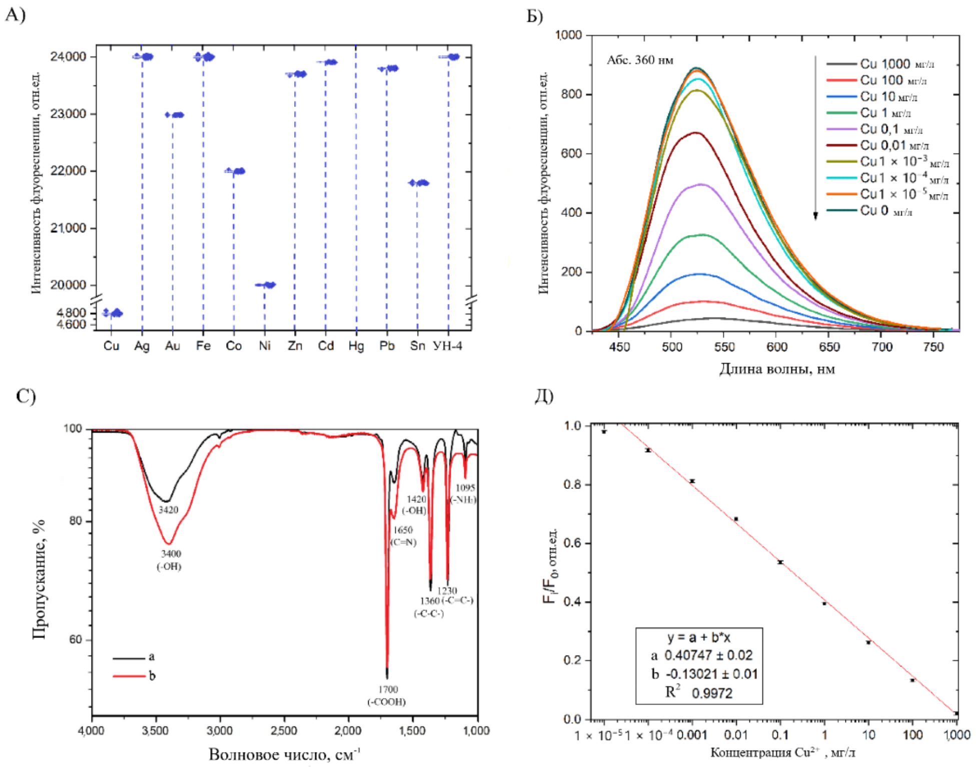


Рисунок 33 – Исследование селективности углеродных наночастиц УНЧ-2 (Б) Тушение флуоресценции УНЧ-2 при аналитическом измерении Cu^{2+} в растворе. (С) ИК- спектры УНЧ-2 до (a) и после (b) добавления аналитического стандарта Cu^{2+} в дисперсию (Д) Кривая зависимости между интенсивностью флуоресценции УНЧ-2 и концентрацией Cu^{2+}

Избирательное тушение флуоресценции для образцов оказалось недостижимо, следовательно для качественного анализа проб материал не применим. Наибольшее снижение интенсивности по отношению к 24000 отн.ед. для УНЧ-2 характерно для Cu^{2+}, далее Ni^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+} и Au^{3+}. Для понимания принципа молекулярного взаимодействия (функциональные группы – катион металла) или межмолекулярного взаимодействия (комплексообразование) было проведено измерение образца УНЧ-2 в ИК – диапазоне длин волн (Рисунок 33 С). Образец характеризуется наличием поглощения при 1230 см$^{-1}$ и 1362 см$^{-1}$, что можно отнести к колебаниям одинарных углерод-углеродных связей. Пик при 1095 см$^{-1}$ коррелирует с откликом от аминогруппы. Карбоксильные группы дают заметное поглощение при 1700 см$^{-1}$, а гидроксильные группы при 3420 см$^{-1}$. Эффект добавление аналита Cu^{2+} в пробу отражён красной линией на графике. Область 3400–3300 см$^{-1}$ - область поглощения гидроксильной и амино групп. Эффект уширения пика и смещение в область меньшего волнового числа, был оценён как изменение колебаний в аминогруппах. Изменение интенсивности ИК-линий связано с изменением коэффициента молярной экстинкции, на практике отвечающим за изменение валентных колебаний в молекуле, следовательно, общее изменение интенсивности красной линии спектра можно расценивать как формирование новых молекулярных взаимодействий.

Эффект концентрационного тушения УНЧ-2 катионами меди показан на рис. 33Б. Влияние тушителя (Cu^{2+}) на интенсивность флуоресценции исследовалась для концентрации образца меди от 0 мг/л до 10^3 мг/л. Далее спектральные характеристики спрямлялись в координатах Fl/Fl_0 в зависимости от концентрации меди, линейный диапазон и уравнение линейной регрессии представлены на рис. 33Д. Пропорциональное спрямление говорит о химическом взаимодействии УНЧ и тушителя, то есть статическом механизме тушения флуоресценции [184].

6.3 Поляриметрический анализ с добавлением катионов меди (II)

Классическая теория поляризации флуоресценции описывает фотофизическое явление по экспоненциальному закону (формула 25):

$$r = r_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_R}\right) \tag{25}$$

где,

r_0 - анизотропия флуоресценции в отсутствии вращательной диффузии

τ_R -время вращательной корреляции, завит от объема частицы и вязкости раствора

t – время процесса

Сравнивая с законом тушения флуоресценции (формула 26):

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau_F}\right) \tag{26}$$

где,

I_0 - интенсивность флуоресценции в отсутствии тушителя

τ_R -время жизни возбуждённого состояния

t – время процесса

Получаем схожие корреляции как для интенсивности, так и для поляризации флуоресценции. Образцы УНЧ-2, в работе, были использованы для формирования методики количественного поляризационного флуоресцентного анализа Cu^{2+} в водных средах, адаптированной под серию портативных флуориметров Sentry-100 и Sentry-200. На приборах одновременно проводили измерения как поляризации флуоресценции, так и интенсивности флуоресценции. Снижение интенсивности флуоресценции и увеличение поляризации флуоресценции с увеличением концентрации загрязнителя хорошо коррелируют с физикой оптических явлений. Концентрационные кривые при одновременном измерении показаны на рис. 34.

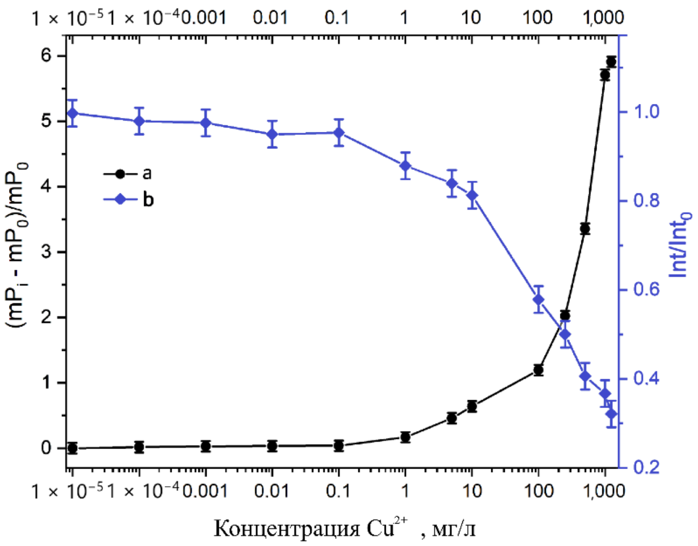


Рисунок 34 − Кривые поляризации флуоресценции (А) и интенсивности флуоресценции (Б) образца УНЧ- 2 в зависимости от концентрации Cu^{2+} для Sentry-100

Прибором регистрируется относительное снижение интенсивности флуоресценции - в зависимости от количества тушителя (Cu^{2+}). Максимальное снижение интенсивности, т. е. тушение флуоресценции соответствует максимальному значению поляризации для образцов, т. е. прослеживается пропорциональная корреляция в изменении флуоресцентных характеристик УНЧ-2. С точки зрения оборудования прибор Sentry-100 регистрирует среднее угловое смещение флуорофора. Значение зависит от диффузионной подвижности флуорофора, которое определяется вязкостью образца, температурой и размером частиц. Когда вязкость и температура постоянны, флуоресцентная поляризация коррелирует с изменением гидродинамического размера частиц. Увеличение значений поляризации флуоресценции при добавлении Cu^{2+} при низких концентрациях связано с процессами химической адсорбции Cu^{2+} на поверхности наночастиц. При увеличении концентрации, возможен так же вклад процесса коагуляции наночастиц, по причине введения ионов высокой концентрации в дисперсию или изменения pH. Предел обнаружения катионов меди для поляриметрического анализа определён на уровне 1 мг/л. Участки спрямления концентрационных кривых приведены на рис. 35.

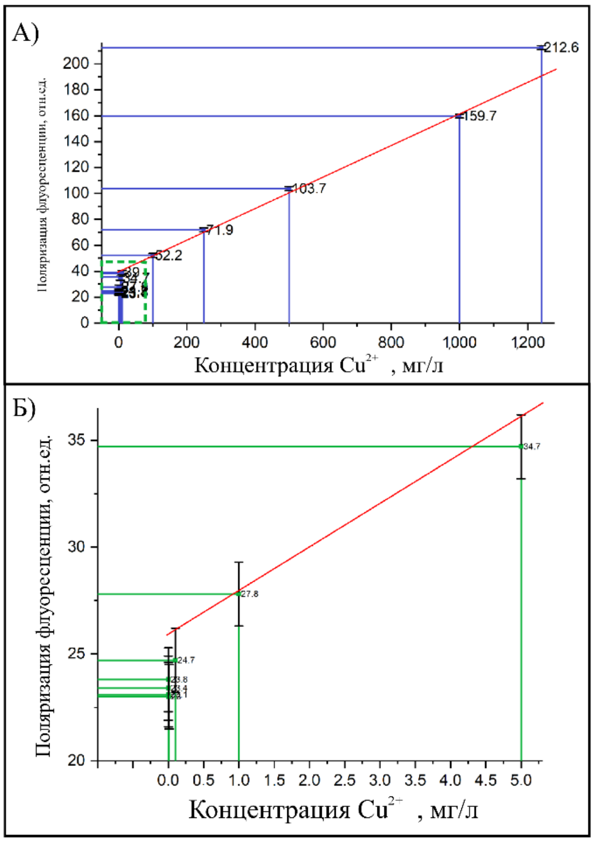


Рисунок 35 – (А) Калибровочный график для поляриметрического анализа Cu^{2+} с УНЧ-2 (Б) область значений поляризации флуоресценции для низких концентраций Cu^{2+}

Линейный диапазон регистрируемых изменений поляризации флуоресценции УНЧ-2 в присутствии Cu^{2+} в пробе от 1 мг/л до 10^3 мг/л. Для сравнения результатов, нормы концентрации меди в природной воде 2 мг/л (стандарты ВОЗ, ЕС), что говорит об успешности сформированной методики измерения.

7 Метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением

Исследование образцов Амино-УНЧ включало в себя измерение распределение частиц по размерам, исследование спектральных характеристик в УФ, видимом и ИК диапазонах электромагнитного излучения. Результаты измерений представлены на рис. 36. Средний гидродинамический диаметр Амино-УНЧ с функционализированной поверхностью составляет 16 нм, что показывает среднее увеличение размера наночастиц на 10 нм при присоединении органических радикалов. Диапазон зафиксированного отклонения светового излучения (рис. 36А) рассчитан как гидродинамический радиус наночастиц от 5 до 25 нм.

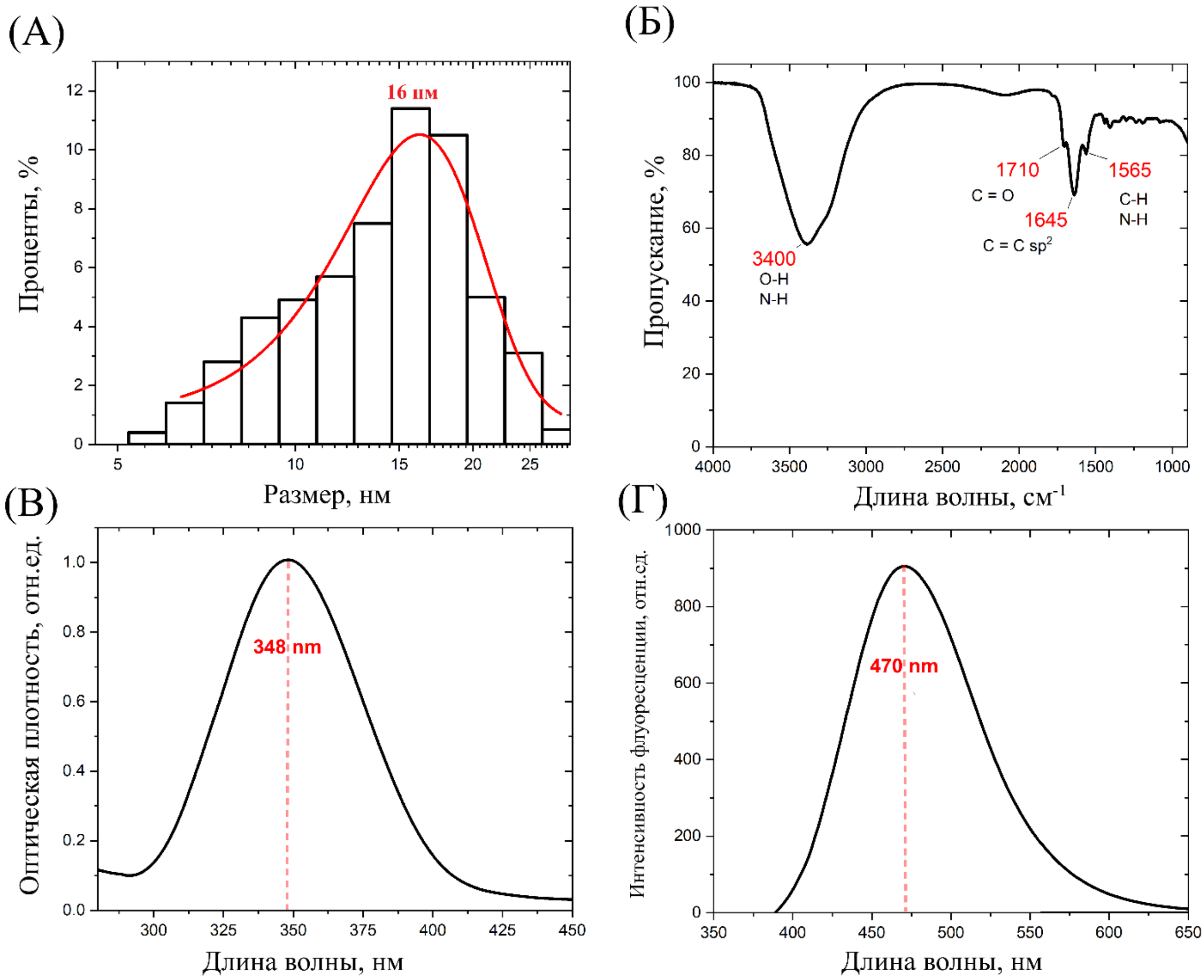


Рисунок 36 − Первичная оценка дисперсии Амино-УНЧ (А) распределения частиц по размерам, (В) ИК - спектр, (В) Абсорбционный спектр и (D) Флуоресцентный спектр при длине волны возбуждения 350 нм

Далее на рис. 36Б показана спектральная характеристика образца в средней ИК области. Первый заметный пик при 3400 см$^{-1}$, можно отнести к пику -OH и уширению, вызванному связью N-H. В более высокоэнергетической области спектра, пик 1565 см$^{-1}$ коррелирует с молекулярными связями C-H и N-H. Связь C=O от карбоксильной группы была отмечена как характерное поглощение при 1710 см$^{-1}$, а углерод-углеродные связи, включая атомы в состоянии sp^{2} - гибридизации дают пик при 1645 см$^{-1}$. Для наночастиц строго выполняется закон зеркальной симметрии Левшина. Поглощения на рис. 36В с максимумом при 348 нм строго симметрично спектру эмиссии с максимумом при 470 нм на рис. 36Г.

7.1 Исследование взаимодействия углеродных квантовых точек с ионными растворами

Подробное исследование взаимодействия углеродных квантовых точек с двухзарядными ионами ряда Ирвинга-Вильямса показало влияние устойчивости комплекса на степень тушения флуоресценции. Ввиду результатов исследования было сделано предположение, что однозарядные ионы, обладающие высокой диффузионной подвижностью и меньшим радиусом будут иметь меньшее влияние на интенсивность флуоресценции. Результаты исследования представлены ниже.

Наиболее информативным методом для исследования полярных функциональных групп и их взаимодействия с ионными растворами является метод ИК-спектроскопии. За ионные растворы для исследования брали NaCl, KCl и морскую воду. Результаты ИК-измерения по влиянию катионов Na^+, K^+ и Cu^{2+} на Амино - УНЧ представлены на рис. 37.

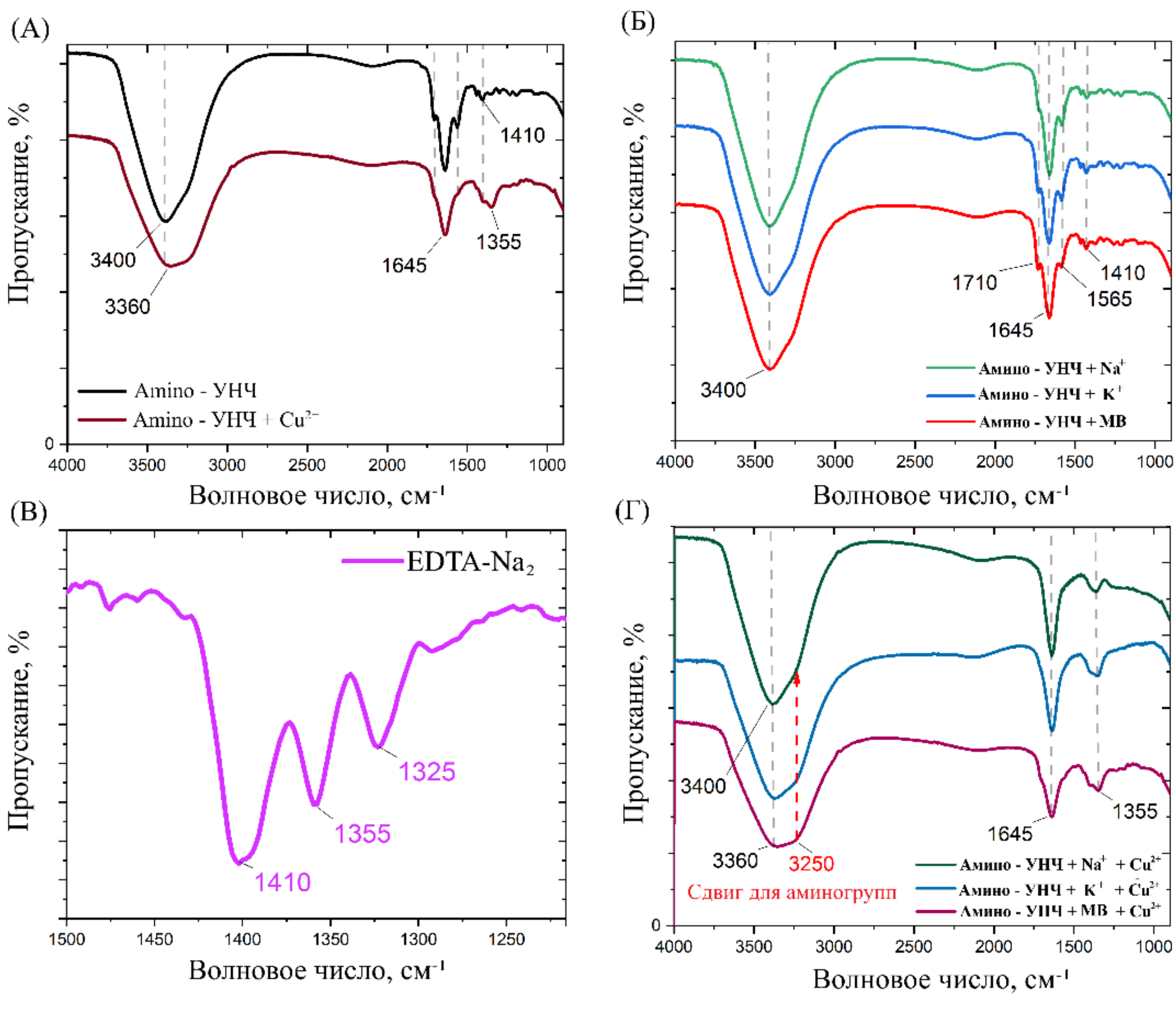


Рисунок 37 – (А) ИК-спектры полученные при взаимодействии между Амино-УНЧ и катионом меди, (Б) ИК-спектры при добавлении концентрированных ионных растворов к Амино-УНЧ, (В) характеристический ИК-спектр Na_2 - Trilon B в области 1250 – 1500 см$^{-1}$ и (Г) реакция между Амино-УНЧ и Cu^{2+} в присутствии катионов Na^+ и K^+

Отдельно, в табл. 7 представлен перечень волновых чисел для всех пиков рис. 37.

Таблица 7 − Перечень волновых чисел для пиков ИК- спектров Амино-УНЧ при взаимодействии с Na^{+}, K^{+}, морской водой и Cu^{2+}

Рисунок	Образец	Пик 1, $см^{-1}$	Пик 2, $см^{-1}$	Пик 3, $см^{-1}$	Пик 4, $см^{-1}$	Пик 5, $см^{-1}$	Пик 6, $см^{-1}$	Пик 7, $см^{-1}$
		-OH, -NH_2	-COOH	C=C	C-N, N-H	NA_2-Trilon B (амино)		
25 А	Амино-УНЧ	3400	1710	1645	1565	1410	1355	1325
25 Б	Амино - УНЧ + Na^{+}	3400	1710	1645	1565	1410	1355	1325
25 Б	Амино - УНЧ + K^{+}	3400	1710	1645	1565	1410	1355	1325
25 Б	Амино - УНЧ + Морская вода	3400	1710	1645	1565	1410	1355	1325
25 А	Амино - УНЧ + Cu^{2+}	3360, уширение пика	нет	1645	нет	1355, объединение пиков		
25 Г	Амино - УНЧ + Cu^{2+} + Na^{+}	3250, уширение пика	нет	1645	нет	1355, объединение пиков		
25 Г	Амино - УНЧ + Cu^{2+} + K^{+}	3250, уширение пика	нет	1645	нет	1355, объединение пиков		
25 Г	Амино - УНЧ + Морская вода. Cu^{2+} + Na^{+}	3250, уширение пика	нет	1645	нет	1355, объединение пиков		

Анализ изменений ИК-спектров был проведён по результатам рис. 36 и табл. 7. Результаты измерений пропускания ИК-излучения углеродных образцов, показали, что наличие аминогрупп в образце обуславливает эффективное взаимодействие Амино-УНЧ с Cu^{2+}. Измерения показывают значительное уширение пика 3400 $см^{-1}$ со смещением в сторону меньших волновых чисел до 3360 $см^{-1}$ или 3250 $см^{-1}$, что вызвано увеличением интенсивности отклика от аминогруппы. Взаимодействие катионов меди с амино группами приводит к комплексообразованию и как следствие объединению характеристических пиков Na_2-Trilon B в широкий максимум при 1355 $см^{-1}$. Введение в измеряемую пробу однозарядных ионов натрия и калия не обнаруживает химического взаимодействия с УНЧ, но при добавлении Cu^{2+} наблюдается более заметное смещение пиков. Взаимодействия катионов с углерод-углеродными связями наночастиц не зафиксировано.

Дальнейшие результаты измерения поляризационных характеристик флуоресценции показали, что добавление по 50 мкл соли меди приводит к химическому взаимодействию или коагуляции наночастиц и, как следсвие, резкому увеличению поляризации флуоресценции за счет резкого снижения диффузионной подвижности. Чуть большие значения поляризации характерны для Амино-УНЧ + Cu^{2+} в ионном растворе или морской воде, что можно объяснить формированием двойного электронного слоя или дополнительным электростатическим взаимодействием. Результаты измерений представлены в таблице 8.

Таблица 8 − Численные значения поляризации флуоресценции для Амино-УНЧ

Образец	Поляризация флуоресценции, отн.ед.
Амино-УНЧ	42.6 ± 0.2
Амино-УНЧ + Cu^{2+}	181.1 ± 1.8
Амино-УНЧ + NaCl	46.9 ± 0.3
Амино-УНЧ + KCl	47.55 ± 0.2
Амино-УНЧ + Морская вода	49.8 ± 0.3
Амино-УНЧ + NaCl + Cu^{2+}	183.6 ± 1.8
Амино-УНЧ + KCl + Cu^{2+}	187.9 ± 1.8
Амино-УНЧ + Морская вода + Cu^{2+}	193.4 ± 1.8

7.2 Колориметрическая методика измерения содержания меди (II) в морской воде

Создание методики колориметрического измерения уровня загрязнения медью водных проб проводилась в сравнении со стандартными флуориметрическим измерениями. Первоначально, анализ флуоресцентный спектров образцов (рисунок 36 Г) показал, что сформированные флуоресцентные центры образца гомогенны и имеют характеристический узкий пик при 470 нм видимой области спектра, что делает их применимыми для оценки насыщенности цвета. Длина волны находится на границе между синим и зелёным цветом, поэтому снижение интенсивности флуоресценции будет приводить к снижению интенсивности цвета по синему и зелёному каналу в RGB формате.

Фотометрическая методика была апробирована как на пробах воды, так и при добавлении загрязнённых ионных растворов и морской воды. Стандартные флуориметрические измерения были проведены для катионов Cu^{2+} в диапазоне концентраций от 0 мг/л до 10^6 мг/л. Результаты анализа цветности фотографий образцов по синему и зелёному каналу показаны на рис. 37А. Линейный участок на калибровочной кривой был зафиксирован для концентраций от 10^{-1} мг/л до 10^4 мг/л. Результаты представлены на рис. 38Б.

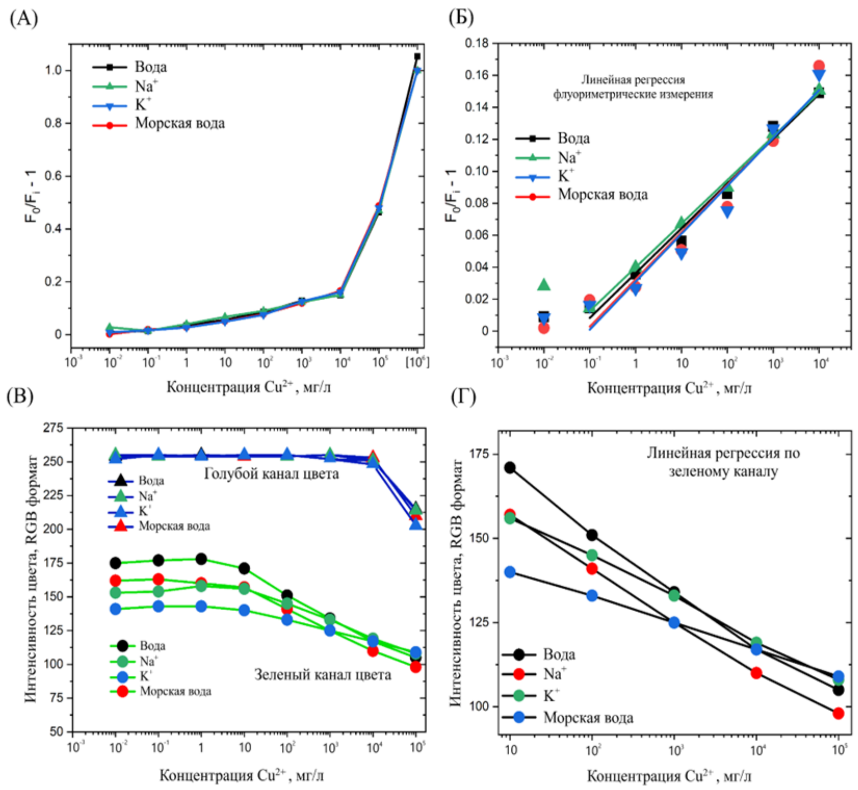


Рисунок 38 – (А, Б) Калибровочные кривые для количественного флуориметрического анализа (В, Г) калибровочные кривые для колориметрического количественного измерения

Числовые характеристики и расчёт погрешностей калибровочных кривых представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Коэффициенты линейной регрессии и R^2 для флуориметрической и колориметрической аналитических методик с использованием Амино-УНЧ

Результаты линейного спрямления для тушения флуоресценции Cu^{2+}				
	В воде	Na^+	K^+	В морской воде
a	0,120 ± 0,003	0,121 ± 0,007	0,121 ± 0,001	0,120 ± 0,007
b	0,028 ± 0,001	0,029 ± 0,003	0,028 ± 0,001	0,029 ± 0,003
R^2	0,992	0,993	0,998	0,996
Коэффициенты линейного уравнения для колориметрического метода оценки изменения цвета				
	В воде	Na^+	K^+	В морской воде
a	134,178 ± 4,432	130,464 ± 3,875	123,964 ± 2,200	124,607 ± 3,658
b	-11,214 ± 1,618	-6,857 ± 1,415	-4,940 ± 0,803	-10,928 ± 1,335
R^2	0,988	0,970	0,977	0,986

По результатам, приведённые в табл. 9, можно заключить, наклон кривых для флуориметрического измерения сохраняется при изменении ионных компонентов пробы. Для колориметрического измерения разброс значений коэффициентов между собой составляет порядка 5–7 %, коэффициент детерминации не ниже 0,97, что говорит о положительных результатах формирования модели измерений.

ВЫВОДЫ

1 На основании проведённых исследований подобраны оптимальные режимы микроволнового синтеза УКТ, позволяющие чётко контролировать оптические характеристики коллоидов, а именно время обработки микроволновым излучением не более 7 минут на первом этапе и не более 3 минут на втором и мощность от 500 Вт до 700 Вт.

2 Проведено комплексное исследование влияния параметров синтеза, таких как реакционный объем, мощность и время микроволнового излучения, тип и количество прекурсоров, количество этапов микроволновой обработки, на численные параметры флуоресценции, подтверждена эффективность двухстадийной обработки образцов и использование аминов для этапа функционализации.

3 В ходе результатов исследования с использованием экспериментальных и литературных данных, согласно совокупности выполнения правила Каши, правила Левшина, закона Вавилова и закона Стокса-Ломмеля, установленного несоответствия теоретических и экспериментальных значений размера УКТ по модели Брюса и DLF, установлено, что флуоресценция в наночастицах формируется по молекулярному механизму.

4 В рамках исследования Классической теории переноса энергии Галанина и Франка для ряда Ирвинга–Вильямса получено, для образца УНЧ-Trilon C получены наиболее близкие к теретическм постулатам результаты. Получена теоретическая зависимость между изменением интенсивности флуоресценции и типом двухзарядного иона, представляющая перспективы для качественного флуоресцентного анализа.

5 Впервые предложена экспресс-методика поляриметрического анализа содержания в воде катионов Cu^{2+}, включающая синтез УНЧ с заданными параметрами флуоресценции, построена калибровочная концентрационная зависимость для диапазона концентраций от 10^{-1} мг/л до 10^{3} мг/л. Достоверность методики определена на уровне $ПДК_{Cu}$.

6 Используя параметр УКТ – цветность образца по синему и зелёному каналу флуоресценции, разработан метод колориметрического анализа на основе RGB – обработки изображений флуоресцентных углеродных дисперсий под УФ – излучением. Разброс значений коэффициентов между собой составил порядка 5–7 %, коэффициент детерминации не ниже 0,97.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. The Nobel Prize in Chemistry 2023 rewards the discovery and development of quantum dots.

2. Bukowski T.J., Simmons J.H. Quantum Dot Research: Current State and Future Prospects//Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2002, Vol. 27, Quantum Dot Research, No. 3-4, P. 119-142.

3. Vasudevan D., Gaddam R.R., Trinchi A., Cole I. Core–shell quantum dots: Properties and applications//Journal of Alloys and Compounds, 2015, Vol. 636, Core–shell quantum dots, P. 395-404.

4. Li J., Zhu J.-J. Quantum dots for fluorescent biosensing and bio-imaging applications//The Analyst, 2013, Vol. 138, No. 9, P. 2506.

5. Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments//Journal of the American Chemical Society, 2004, Vol. 126, No. 40, P. 12736-12737.

6. de Oliveira B.P., da Silva Abreu F.O.M. Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products: Perspectives and challenges//Materials Letters, 2021, Vol. 282, Carbon quantum dots synthesis from waste and by-products, P. 128764.

7. Das R., Bandyopadhyay R., Pramanik P. Carbon quantum dots from natural resource: A review//Materials Today Chemistry, 2018, Vol. 8, Carbon quantum dots from natural resource, P. 96-109.

8. Li R.S., Gao P.F., Zhang H.Z., Zheng L.L., Li C.M., Wang J., Li Y.F., Liu F., Li N., Huang C.Z. Chiral nanoprobes for targeting and long-term imaging of the Golgi apparatus//Chemical Science, 2017, Vol. 8, No. 10, P. 6829-6835.

9. Lee K., Park E., Lee H.A., Sugnaux C., Shin M., Jeong C.J., Lee J., Messersmith P.B., Park S.Y., Lee H. Phenolic condensation and facilitation of fluorescent carbon dot formation: a mechanism study//Nanoscale, 2017, Vol. 9, Phenolic condensation and facilitation of fluorescent carbon dot formation, No. 43, P. 16596-16601.

10. Lim S.Y., Shen W., Gao Z. Carbon quantum dots and their applications//Chemical Society Reviews, 2015, Vol. 44, No. 1, P. 362-381.

11. Wu M., Wang Y., Wu W., Hu C., Wang X., Zheng J., Li Z., Jiang B., Qiu J. Preparation of functionalized water-soluble photoluminescent carbon quantum dots from petroleum coke//Carbon, 2014, Vol. 78, P. 480-489.

12. Schaming D., Remita H. Nanotechnology: from the ancient time to nowadays//Foundations of Chemistry, 2015, Vol. 17, Nanotechnology, No. 3, P. 187-205.

13. Murray C.B., Norris D.J., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites//Journal of the American Chemical Society, 1993, Vol. 115, No. 19, P. 8706-8715.

14. Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G. (CdSe)ZnS Core−Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites//The Journal of Physical Chemistry B, 1997, Vol. 101, (CdSe)ZnS Core−Shell Quantum Dots, No. 46, P. 9463-9475.

15. Sahu A., Kumar D. Core-shell quantum dots: A review on classification, materials, application, and theoretical modeling//Journal of Alloys and Compounds, 2022, Vol. 924, Core-shell quantum dots, P. 166508.

16. Neeleshwar S., Chen C.L., Tsai C.B., Chen Y.Y., Chen C.C., Shyu S.G., Seehra M.S. Size-dependent properties of CdSe quantum dots//Physical Review B, 2005, Vol. 71, No. 20, P. 201307.

17. Baskoutas S., Terzis A.F. Size-dependent band gap of colloidal quantum dots//Journal of Applied Physics, 2006, Vol. 99, No. 1, P. 013708.

18. Williamson A.J., Grossman J.C., Hood R.Q., Puzder A., Galli G. Quantum Monte Carlo Calculations of Nanostructure Optical Gaps: Application to Silicon Quantum Dots//Physical Review Letters, 2002, Vol. 89, Quantum Monte Carlo Calculations of Nanostructure Optical Gaps, No. 19, P. 196803.

19. Cayuela A., Soriano M.L., Carrillo-Carrión C., Valcárcel M. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency//Chemical Communications, 2016, Vol. 52, Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots, No. 7, P. 1311-1326.

20. Ansari S., Masoum S. Recent advances and future trends on molecularly imprinted polymer-based fluorescence sensors with luminescent carbon dots//Talanta, 2021, Vol. 223, P. 121411.

21. Doroodmand M.M., Mehrtash M. Selective Synthesis of Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots and Their Hybrids by Sonoelectrochemical Exfoliation Method//Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing, 2015, Vol. 5, No. 1, P. 1-10.

22. Lu M., Zhou L. One-step sonochemical synthesis of versatile nitrogen-doped carbon quantum dots for sensitive detection of Fe2+ ions and temperature in vitro//Materials Science and Engineering: C, 2019, Vol. 101, P. 352-359.

23. Hu S., Liu J., Yang J., Wang Y., Cao S. Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots//Journal of Nanoparticle Research, 2011, Vol. 13, No. 12, P. 7247-7252.

24. Jing S., Zhao Y., Sun R.-C., Zhong L., Peng X. Facile and High-Yield Synthesis of Carbon Quantum Dots from Biomass-Derived Carbons at Mild Condition//ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, Vol. 7, No. 8, P. 7833-7843.

25. Mei X., Wang D., Zhang L., Li J., Dong C. Synthesis of carbon dots for Al^{3+} sensing in water by fluorescence assay//Luminescence, 2021, Vol. 36, No. 6, P. 1469-1475.

26. Xie Y., Zheng J., Wang Y., Wang J., Yang Y., Liu X., Chen Y. One-step hydrothermal synthesis of fluorescence carbon quantum dots with high product yield and quantum yield//Nanotechnology, 2019, T. 30, N 8, C. 085406.

27. Pires N.R., Santos C.M.W., Sousa R.R., Paula R.C.M. de, Cunha P.L.R., Feitosa J.P.A. Novel and Fast Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Quantum Dots from Raw Cashew Gum//Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015.

28. Li X., Chang J., Xu F., Wang X., Lang Y., Gao Z., Wu D., Jiang K. Pyrolytic synthesis of carbon quantum dots, and their photoluminescence properties//Research on Chemical Intermediates, 2015, Vol. 41, No. 2, P. 813-819.

29. Li M., Ma C., Wang G., Zhang X., Dong X., Ma H. Controlling the up-conversion photoluminescence property of carbon quantum dots (CQDs) by modifying its surface functional groups for enhanced photocatalytic performance of CQDs/BiVO4 under a broad-spectrum irradiation//Research on Chemical Intermediates, 2021, Vol. 47, No. 8, P. 3469-3485.

30. Tang J., Zhang J., Zhang Y., Xiao Y., Shi Y., Chen Y., Ding L., Xu W. Influence of Group Modification at the Edges of Carbon Quantum Dots on Fluorescent Emission//Nanoscale Research Letters, 2019, Vol. 14, No. 1, P. 241.

31. Dong Y., Wang R., Li G., Chen C., Chi Y., Chen G. Polyamine-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Selective and Sensitive Detection of Copper Ions//Analytical Chemistry, 2012, Vol. 84, No. 14, P. 6220-6224.

32. Li J., Li X., Weng R., Qiang T., Wang X. Glucose assay based on a fluorescent multi-hydroxyl carbon dots reversible assembly with phenylboronic acid brush grafted magnetic nanoparticles//Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, Vol. 304, P. 127349.

33. Mai X.-D., Thi Kim Chi T., Nguyen T.-C., Ta V.-T. Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots//Materials Letters, 2020, Vol. 268, P. 127595.

34. Li C., Liu W., Ren Y., Sun X., Pan W., Wang J. The selectivity of the carboxylate groups terminated carbon dots switched by buffer solutions for the detection of multi-metal ions//Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, Vol. 240, P. 941-948.

35. Kandasamy G. Recent Advancements in Doped/Co-Doped Carbon Quantum Dots for Multi-Potential Applications//C, 2019, Vol. 5, No. 2, P. 24.

36. Wang C., Wang Y., Shi H., Yan Y., Liu E., Hu X., Fan J. A strong blue fluorescent nanoprobe for highly sensitive and selective detection of mercury(II) based on sulfur doped carbon quantum dots//Materials Chemistry and Physics, 2019, Vol. 232, P. 145-151.

37. Wang Y., Man Y., Li S., Wu S., Zhao X., Xie F., Qu Q., Zou W.-S. Pesticide-derived bright chlorine-doped carbon dots for selective determination and intracellular imaging of Fe(III)//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2020, Vol. 226, P. 117594.

38. Lin L., Luo Y., Tsai P., Wang J., Chen X. Metal ions doped carbon quantum dots: Synthesis, physicochemical properties, and their applications//TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2018, Vol. 103, Metal ions doped carbon quantum dots, P. 87-101.

39. Dong Y., Wang R., Li H., Shao J., Chi Y., Lin X., Chen G. Polyamine-functionalized carbon quantum dots for chemical sensing//Carbon, 2012, Vol. 50, No. 8, P. 2810-2815.

40. Niu F., Xu Y., Liu J., Song Z., Liu M., Liu J. Controllable electrochemical/electroanalytical approach to generate nitrogen-doped carbon quantum dots from varied amino acids: pinpointing the utmost quantum yield and the versatile photoluminescent and electrochemiluminescent applications//Electrochimica Acta, 2017, Vol. 236, Controllable electrochemical/electroanalytical approach to generate nitrogen-doped carbon quantum dots from varied amino acids, P. 239-251.

41. Huang S., Wang W., Cheng J., Zhou X., Xie M., Luo Q., Yang D., Zhou Y., Wen H., Xue W. Amino-functional carbon quantum dots as a rational nanosensor for Cu2+//Microchemical Journal, 2020, Vol. 159, P. 105494.

42. Estes C.S., Gerard A.Y., Godward J.D., Hayes S.B., Liles S.H., Shelton J.L., Stewart T.S., Webster R.I., Webster H.F. Preparation of highly functionalized carbon nanoparticles using a one-step acid dehydration of glycerol//Carbon, 2019, Vol. 142, P. 547-557.

43. Yogesh G.K., Shuaib E.P., Kalai Priya A., Rohini P., Anandhan S.V., Krishnan U.M., Kalyanavalli V., Shukla S., Sastikumar D. Synthesis of water-soluble fluorescent carbon nanoparticles (CNPs) from nanosecond pulsed laser ablation in ethanol//Optics & Laser Technology, 2021, Vol. 135, P. 106717.

44. Wang Z., Long P., Feng Y., Qin C., Feng W. Surface passivation of carbon dots with ethylene glycol and their high-sensitivity to Fe^{3+}//RSC Advances, 2017, Vol. 7, No. 5, P. 2810-2816.

45. Chandra S., Pathan S.H., Mitra S., Modha B.H., Goswami A., Pramanik P. Tuning of photoluminescence on different surface functionalized carbon quantum dots//RSC Advances, 2012, Vol. 2, No. 9, P. 3602.

46. Kolanowska A., Dzido G., Krzywiecki M., Tomczyk M.M., Łukowiec D., Ruczka S., Boncel S. Carbon Quantum Dots from Amino Acids Revisited: Survey of Renewable Precursors toward High Quantum-Yield Blue and Green Fluorescence//ACS Omega, 2022, Vol. 7, Carbon Quantum Dots from Amino Acids Revisited, No. 45, P. 41165-41176.

47. Schneider J., Reckmeier C.J., Xiong Y., von Seckendorff M., Susha A.S., Kasák P., Rogach A.L. Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots//The Journal of Physical Chemistry C, 2017, Vol. 121, No. 3, P. 2014-2022.

48. Hoan B.T., Tam P.D., Pham V.-H. Green Synthesis of Highly Luminescent Carbon Quantum Dots from Lemon Juice//Journal of Nanotechnology, 2019, Vol. 2019, P. 1-9.

49. Saheeda P., Sabira K., Joseph J., Jayaleksmi S. Green chemistry route to realize, high quantum yield carbon quantum dots for cellular imaging applications//Materials Research Express, 2019, T. 6, N 7, C. 075025.

50. Zhu P., Cheng Z., Du L., Chen Q., Tan K. Synthesis of the Cu-Doped Dual-Emission Fluorescent Carbon Dots and Its Analytical Application//Langmuir, 2018, Vol. 34, No. 34, P. 9982-9989.

51. Fang J., Zhuo S., Zhu C. Fluorescent sensing platform for the detection of p-nitrophenol based on Cu-doped carbon dots//Optical Materials, 2019, Vol. 97, P. 109396.

52. Xu X., Chen Z., Li Q., Meng D., Jiang H., Zhou Y., Feng S., Yang Y. Copper and nitrogen-doped carbon dots as an anti-interference fluorescent probe combined with magnetic material purification for nicotine detection//Microchemical Journal, 2021, Vol. 160, P. 105708.

53. Duan Y., Huang Y., Chen S., Zuo W., Shi B. Cu-Doped Carbon Dots as Catalysts for the Chemiluminescence Detection of Glucose//ACS Omega, 2019, Vol. 4, No. 6, P. 9911-9917.

54. Du J., Zhao Y., Chen J., Zhang P., Gao L., Wang M., Cao C., Wen W., Zhu C. Difunctional Cu-doped carbon dots: catalytic activity and fluorescence indication for the reduction reaction of p-nitrophenol//RSC Advances, 2017, Vol. 7, Difunctional Cu-doped carbon dots, No. 54, P. 33929-33936.

55. Qing W., Chen K., Yang Y., Wang Y., Liu X. Cu2+-doped carbon dots as fluorescence probe for specific recognition of Cr(VI) and its antimicrobial activity//Microchemical Journal, 2020, Vol. 152, P. 104262.

56. Gao X., Du C., Zhuang Z., Chen W. Carbon quantum dot-based nanoprobes for metal ion detection//Journal of Materials Chemistry C, 2016, Vol. 4, No. 29, P. 6927-6945.

57. Sun H., Wu L., Wei W., Qu X. Recent advances in graphene quantum dots for sensing//Materials Today, 2013, Vol. 16, No. 11, P. 433-442.

58. Zhao D., Liu X., Zhang R., Xiao X., Li J. Preparation of two types of silver-doped fluorescent carbon dots and determination of their antibacterial properties//Journal of Inorganic Biochemistry, 2021, Vol. 214, P. 111306.

59. Zhang J., Si M., Jiang L., Yuan X., Yu H., Wu Z., Li Y., Guo J. Core-shell Ag@nitrogen-doped carbon quantum dots modified BiVO4 nanosheets with enhanced photocatalytic performance under Vis-NIR light: Synergism of molecular oxygen activation and surface plasmon resonance//Chemical Engineering Journal, 2021, Vol. 410, Core-shell Ag@nitrogen-doped carbon quantum dots modified BiVO4 nanosheets with enhanced photocatalytic performance under Vis-NIR light, P. 128336.

60. Li D., Yuan X., Li C., Luo Y., Jiang Z. A novel fluorescence aptamer biosensor for trace Pb(II) based on gold-doped carbon dots and DNAzyme synergetic catalytic amplification//Journal of Luminescence, 2020, Vol. 221, P. 117056.

61. Meng A., Xu Q., Zhao K., Li Z., Liang J., Li Q. A highly selective and sensitive "on-off-on" fluorescent probe for detecting Hg(II) based on Au/N-doped carbon quantum dots//Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, Vol. 255, P. 657-665.

62. Zhao D., Huang Y., Shi B., Li S., Zhao S. Facile Fluorescent Differentiation of Aminophenol Isomers Based on Ce-Doped Carbon Dots//ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, Vol. 9, No. 24, P. 8136-8141.

63. Zhang H.-Y., Wang Y., Xiao S., Wang H., Wang J.-H., Feng L. Rapid detection of Cr(VI) ions based on cobalt(II)-doped carbon dots//Biosensors and Bioelectronics, 2017, Vol. 87, P. 46-52.

64. Guo H., Wang X., Wu N., Xu M., Wang M., Zhang L., Yang W. In-situ synthesis of carbon dots-embedded europium metal-organic frameworks for ratiometric fluorescence detection of Hg2+ in aqueous environment//Analytica Chimica Acta, 2021, Vol. 1141, P. 13-20.

65. Gan Z., Hu X., Huang X., Li Z., Zou X., Shi J., Zhang W., Li Y., Xu Y. A dual-emission fluorescence sensor for ultrasensitive sensing mercury in milk based on carbon quantum dots modified with europium (III) complexes//Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, Vol. 328, P. 128997.

66. Correia C., Martinho J., Maçôas E. A Fluorescent Nanosensor for Silver (Ag+) and Mercury (Hg2+) Ions Using Eu (III)-Doped Carbon Dots//Nanomaterials, 2022, Vol. 12, No. 3, P. 385.

67. Zhuo S., Guan Y., Li H., Fang J., Zhang P., Du J., Zhu C. Facile fabrication of fluorescent Fe-doped carbon quantum dots for dopamine sensing and bioimaging application//The Analyst, 2019, Vol. 144, No. 2, P. 656-662.

68. Zhang Z., Fan Z. Application of magnesium ion doped carbon dots obtained *via* hydrothermal synthesis for arginine detection//New Journal of Chemistry, 2020, Vol. 44, No. 12, P. 4842-4849.

69. Han Y., Chen Y., Wang N., He Z. Magnesium doped carbon quantum dots synthesized by mechanical ball milling and displayed Fe $^{3+}$ sensing//Materials Technology, 2019, Vol. 34, No. 6, P. 336-342.

70. He X., Han Y., Luo X., Yang W., Li C., Tang W., Yue T., Li Z. Terbium (III)-referenced N-doped carbon dots for ratiometric fluorescent sensing of mercury (II) in seafood//Food Chemistry, 2020, Vol. 320, P. 126624.

71. Tammina S.K., Wan Y., Li Y., Yang Y. Synthesis of N, Zn-doped carbon dots for the detection of Fe3+ ions and bactericidal activity against Escherichia coli and Staphylococcus aureus//Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2020, Vol. 202, P. 111734.

72. Tammina S.K., Yang D., Li X., Koppala S., Yang Y. High photoluminescent nitrogen and zinc doped carbon dots for sensing Fe3+ ions and temperature//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, Vol. 222, P. 117141.

73. Yang Z., Xu M., Liu Y., He F., Gao F., Su Y., Wei H., Zhang Y. Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate//Nanoscale, 2014, Vol. 6, No. 3, P. 1890-1895.

74. Hou J., Wang W., Zhou T., Wang B., Li H., Ding L. Synthesis and formation mechanistic investigation of nitrogen-doped carbon dots with high quantum yields and yellowish-green fluorescence//Nanoscale, 2016, Vol. 8, No. 21, P. 11185-11193.

75. Tan A., Yang G., Wan X. Ultra-high quantum yield nitrogen-doped carbon quantum dots and their versatile application in fluorescence sensing, bioimaging and anti-counterfeiting//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, Vol. 253, P. 119583.

76. Chandra S., Chowdhuri A.R., Mahto T.K., Laha D., Sahu S.K. Sulphur and nitrogen doped carbon dots: A facile synthetic strategy for multicolour bioimaging, tiopronin sensing, and Hg 2+ ion detection//Nano-Structures & Nano-Objects, 2017, Vol. 12, Sulphur and nitrogen doped carbon dots, P. 10-18.

77. Ahmed F., Iqbal S., Zhao L., Xiong H. “ON-OFF-ON” fluorescence switches based on N,S-doped carbon dots: Facile hydrothermal growth, selective detection of Hg2+, and as a reversive probe for guanine//Analytica Chimica Acta, 2021, Vol. 1183, “ON-OFF-ON” fluorescence switches based on N,S-doped carbon dots, P. 338977.

78. Venkateswara Raju C., Kalaiyarasan G., Paramasivam S., Joseph J., Senthil Kumar S. Phosphorous doped carbon quantum dots as an efficient solid state electrochemiluminescence

platform for highly sensitive turn-on detection of Cu^{2+} ions//Electrochimica Acta, 2020, Vol. 331, P. 135391.

79. Molkenova A., Atabaev T.Sh. Phosphorus-doped carbon dots (P-CDs) from dextrose for low-concentration ferric ions sensing in water//Optik, 2019, Vol. 187, P. 70-73.

80. Chen H., Wen K., Chen J., Xing W., Wu X., Shi Q., Peng A., Huang H. Ultra-stable tellurium-doped carbon quantum dots for cell protection and near-infrared photodynamic application//Science Bulletin, 2020, Vol. 65, No. 18, P. 1580-1586.

81. Shan X., Chai L., Ma J., Qian Z., Chen J., Feng H. B-doped carbon quantum dots as a sensitive fluorescence probe for hydrogen peroxide and glucose detection//The Analyst, 2014, Vol. 139, No. 10, P. 2322-2325.

82. Zhang Y., Qin H., Huang Y., Zhang F., Liu H., Liu H., Wang Z.J., Li R. Highly fluorescent nitrogen and boron doped carbon quantum dots for selective and sensitive detection of Fe^{3+}//Journal of Materials Chemistry B, 2021, Vol. 9, No. 23, P. 4654-4662.

83. Li J., Tang K., Yu J., Wang H., Tu M., Wang X. Nitrogen and chlorine co-doped carbon dots as probe for sensing and imaging in biological samples//Royal Society Open Science, 2019, Vol. 6, No. 1, P. 181557.

84. Walekar L.S., Zheng M., Zheng L., Long M. Selenium and nitrogen co-doped carbon quantum dots as a fluorescent probe for perfluorooctanoic acid//Microchimica Acta, 2019, Vol. 186, No. 5, P. 278.

85. Liu X., Li J., Wu X., Zeng Z., Wang X., Hayat T., Zhang X. Adsorption of carbon dots onto Al_2O_3 in aqueous: Experimental and theoretical studies//Environmental Pollution, 2017, Vol. 227, Adsorption of carbon dots onto Al_2O_3 in aqueous, P. 31-38.

86. Zhan T., Ding G., Cao W., Li J., She X., Teng H. Amperometric sensing of catechol by using a nanocomposite prepared from Ag/Ag_2O nanoparticles and N,S-doped carbon quantum dots//Microchimica Acta, 2019, Vol. 186, No. 11, P. 743.

87. Li Y., Zhong Y., Zhang Y., Weng W., Li S. Carbon quantum dots/octahedral Cu_2O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor//Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, Vol. 206, P. 735-743.

88. Muthusankar G., Sasikumar R., Chen S.-M., Gopu G., Sengottuvelan N., Rwei S.-P. Electrochemical synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots decorated copper oxide for the sensitive and selective detection of non-steroidal anti-inflammatory drug in berries//Journal of Colloid and Interface Science, 2018, Vol. 523, P. 191-200.

89. Mehdinia A., Mashkani M., Jabbari A., Niroumand R., Ghenaatian H.R., Fereidouni N., Nabid M.R. Extraction of trace amounts of cadmium in fish and mollusk by Fe_3O_4@N-carbon

quantum dots as adsorbent//Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, Vol. 14, No. 2, P. 725-734.

90. Mashkani M., Mehdinia A., Jabbari A., Bide Y., Nabid M.R. Preconcentration and extraction of lead ions in vegetable and water samples by N-doped carbon quantum dot conjugated with Fe3O4 as a green and facial adsorbent//Food Chemistry, 2018, Vol. 239, P. 1019-1026.

91. Panda S., Paital B., Mohapatra S. CQD@γ-Fe2O3 multifunctional nanoprobe for selective fluorescence sensing, detoxification and removal of Hg(II)//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, Vol. 589, P. 124445.

92. Abbas M.W., Soomro R.A., Kalwar N.H., Zahoor M., Avci A., Pehlivan E., Hallam K.R., Willander M. Carbon quantum dot coated Fe3O4 hybrid composites for sensitive electrochemical detection of uric acid//Microchemical Journal, 2019, Vol. 146, P. 517-524.

93. Ganesan M., Ramadhass K.D., Chuang H.-C., Gopalakrishnan G. Synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots@Fe2O3/multiwall carbon nanotubes ternary nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of 5-fluorouracil, uric acid, and xanthine//Journal of Molecular Liquids, 2021, Vol. 331, P. 115768.

94. Liu J., Chen Y., Wang W., Feng J., Liang M., Ma S., Chen X. “Switch-On” Fluorescent Sensing of Ascorbic Acid in Food Samples Based on Carbon Quantum Dots–MnO_2 Probe//Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, Vol. 64, No. 1, P. 371-380.

95. Sun Y., Wei M., Liu R., Wang H., Li H., Kang Q., Shen D. A smartphone-based ratiometric fluorescent device for field analysis of soluble copper in river water using carbon quantum dots as luminophore//Talanta, 2019, Vol. 194, P. 452-460.

96. Cheng F., An X., Zheng C., Cao S. Green synthesis of fluorescent hydrophobic carbon quantum dots and their use for 2,4,6-trinitrophenol detection//RSC Advances, 2015, Vol. 5, No. 113, P. 93360-93363.

97. Hu X., Zhang X., Li Y., Shi J., Huang X., Li Z., Zhang J., Li W., Xu Y., Zou X. Easy-to-Use Visual Sensing System for Milk Freshness, Sensitized with Acidity-Responsive N-Doped Carbon Quantum Dots//Foods, 2022, Vol. 11, No. 13, P. 1855.

98. Fang L., Zhang L., Chen Z., Zhu C., Liu J., Zheng J. Ammonium citrate derived carbon quantum dot as on-off-on fluorescent sensor for detection of chromium(VI) and sulfites//Materials Letters, 2017, Vol. 191, P. 1-4.

99. Qureashi A., Pandith A.H., Bashir A., Malik L.A. Biomass-derived carbon quantum dots: a novel and sustainable fluorescent “ON–OFF–ON” sensor for ferric ions//Analytical Methods, 2021, Vol. 13, Biomass-derived carbon quantum dots, No. 40, P. 4756-4766.

100. Sun X., Liu Y., Niu N., Chen L. Synthesis of molecularly imprinted fluorescent probe based on biomass-derived carbon quantum dots for detection of mesotrione//Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2019, Vol. 411, No. 21, P. 5519-5530.

101. Gehlen M.H. The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map//Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2020, Vol. 42, The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching, P. 100338.

102. Förster Th. Mechanisms of Energy Transfer//Comprehensive Biochemistry. – Elsevier, 1967. – Vol. 22. – P. 61-80.

103. Dewangan L., Korram J., Karbhal I., Nagwanshi R., Satnami M.L. N-Doped Carbon Quantum Dot-MnO_2 Nanowire FRET Pairs: Detection of Cholesterol, Glutathione, Acetylcholinesterase, and Chlorpyrifos//ACS Applied Nano Materials, 2021, Vol. 4, N-Doped Carbon Quantum Dot-MnO_2 Nanowire FRET Pairs, No. 12, P. 13612-13624.

104. GUDILIN D. FLUORESCENCE SPECTROSCOPY FOR HIGHLY CONCENTRATED SOLUTIONS GUDILIN. – ООО «ЛабПро Медиа», .

105. Zhao Y., Zou S., Huo D., Hou C., Yang M., Li J., Bian M. Simple and sensitive fluorescence sensor for methotrexate detection based on the inner filter effect of N, S co-doped carbon quantum dots//Analytica Chimica Acta, 2019, Vol. 1047, P. 179-187.

106. Lan M., Di Y., Zhu X., Ng T.-W., Xia J., Liu W., Meng X., Wang P., Lee C.-S., Zhang W. A carbon dot-based fluorescence turn-on sensor for hydrogen peroxide with a photo-induced electron transfer mechanism//Chemical Communications, 2015, Vol. 51, No. 85, P. 15574-15577.

107. Liu S., Zhao N., Cheng Z., Liu H. Amino-functionalized green fluorescent carbon dots as surface energy transfer biosensors for hyaluronidase//Nanoscale, 2015, Vol. 7, No. 15, P. 6836-6842.

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

109. Yoo D., Park Y., Cheon B., Park M.-H. Carbon Dots as an Effective Fluorescent Sensing Platform for Metal Ion Detection//Nanoscale Research Letters, 2019, Vol. 14, No. 1, P. 272.

110. Wu X., Song Y., Yan X., Zhu C., Ma Y., Du D., Lin Y. Carbon quantum dots as fluorescence resonance energy transfer sensors for organophosphate pesticides determination//Biosensors and Bioelectronics, 2017, Vol. 94, P. 292-297.

111. Lai Z., Guo X., Cheng Z., Ruan G., Du F. Green Synthesis of Fluorescent Carbon Dots from Cherry Tomatoes for Highly Effective Detection of Trifluralin Herbicide in Soil Samples//ChemistrySelect, 2020, Vol. 5, No. 6, P. 1956-1960.

112. Xing X., Huang L., Zhao S., Xiao J., Lan M. S,N-Doped carbon dots for tetracyclines sensing with a fluorometric spectral response//Microchemical Journal, 2020, Vol. 157, P. 105065.

113. Freire R.M., Le N.D.B., Jiang Z., Kim C.S., Rotello V.M., Fechine P.B.A. NH2-rich Carbon Quantum Dots: A protein-responsive probe for detection and identification//Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, Vol. 255, NH2-rich Carbon Quantum Dots, P. 2725-2732.

114. Wang M., Liu Y., Ren G., Wang W., Wu S., Shen J. Bioinspired carbon quantum dots for sensitive fluorescent detection of vitamin B12 in cell system//Analytica Chimica Acta, 2018, Vol. 1032, P. 154-162.

115. А. Илларионова, И. П. Сыроватский Метод флуориметрии. Применение в фармацевтическом анализе : учебное пособие. - ФГБОУ ВО ИГМУ Минздрава России, Кафедра фармацевтической и токсикологической химии. Иркутск : ИГМУ, 2017. – 41 с., .

116. Т.Ю. Титова, Ю.П. Морозова, В.Н. Черепанов ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ИЗУЧЕНИИ СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМИИ Учебно-методическое пособие. - Томск Издательский Дом Томского государственного университета 2019, 37 стр., .

117. Sadhanala H.K., Pagidi S., Gedanken A. High quantum yield boron-doped carbon dots: a ratiometric fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Mg^{2+} ions//Journal of Materials Chemistry C, 2021, Vol. 9, High quantum yield boron-doped carbon dots, No. 5, P. 1632-1640.

118. Lin Y., Zheng Y., Guo Y., Yang Y., Li H., Fang Y., Wang C. Peptide-functionalized carbon dots for sensitive and selective Ca2+ detection//Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, Vol. 273, P. 1654-1659.

119. Zhang Y., Li L., Yue J., Cao L., Liu P., Dong W., Liu G. Yttrium-mediated red fluorescent carbon dots for sensitive and selective detection of calcium ions//Luminescence, 2021, Vol. 36, No. 8, P. 1969-1976.

120. Omer K.M., Tofiq D.I., Ghafoor D.D. Highly photoluminescent label free probe for Chromium (II) ions using carbon quantum dots co-doped with nitrogen and phosphorous//Journal of Luminescence, 2019, Vol. 206, P. 540-546.

121. Feng S., Gao Z., Liu H., Huang J., Li X., Yang Y. Feasibility of detection valence speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, Vol. 212, P. 286-292.

122. Athika M., Prasath A., Duraisamy E., Sankar Devi V., Selva Sharma A., Elumalai P. Carbon-quantum dots derived from denatured milk for efficient chromium-ion sensing and supercapacitor applications//Materials Letters, 2019, Vol. 241, P. 156-159.

123. Shah S.N.A., Dou X., Khan M., Uchiyama K., Lin J.-M. N-doped carbon dots/H2O2 chemiluminescence system for selective detection of Fe2+ ion in environmental samples//Talanta, 2019, Vol. 196, P. 370-375.

124. Zhao S., Song X., Chai X., Zhao P., He H., Liu Z. Green production of fluorescent carbon quantum dots based on pine wood and its application in the detection of Fe3+//Journal of Cleaner Production, 2020, Vol. 263, P. 121561.

125. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03.

126. Liu S., Quan T., Yang L., Deng L., Kang X., Gao M., Xia Z., Li X., Gao D. N,Cl-Codoped Carbon Dots from *Impatiens balsamina* L. Stems and a Deep Eutectic Solvent and Their Applications for Gram-Positive Bacteria Identification, Antibacterial Activity, Cell Imaging, and ClO^- Sensing//ACS Omega, 2021, Vol. 6, No. 43, P. 29022-29036.

127. Zhang H., Li Y., Liu X., Liu P., Wang Y., An T., Yang H., Jing D., Zhao H. Determination of Iodide via Direct Fluorescence Quenching at Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dot Fluorophores//Environmental Science & Technology Letters, 2014, Vol. 1, No. 1, P. 87-91.

128. Singhal P., Vats B.G., Jha S.K., Neogy S. Green, Water-Dispersible Photoluminescent On–Off–On Probe for Selective Detection of Fluoride Ions//ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, Vol. 9, No. 24, P. 20536-20544.

129. Mohapatra S., Das R.K. Dopamine integrated B, N, S doped CQD nanoprobe for rapid and selective detection of fluoride ion//Analytica Chimica Acta, 2019, Vol. 1058, P. 146-154.

130. Murugan N., Prakash M., Jayakumar M., Sundaramurthy A., Sundramoorthy A.K. Green synthesis of fluorescent carbon quantum dots from Eleusine coracana and their application as a fluorescence ‘turn-off’ sensor probe for selective detection of Cu2+//Applied Surface Science, 2019, Vol. 476, P. 468-480.

131. Devi P., Thakur A., Chopra S., Kaur N., Kumar P., Singh N., Kumar M., Shivaprasad S.M., Nayak M.K. Ultrasensitive and Selective Sensing of Selenium Using Nitrogen-Rich Ligand Interfaced Carbon Quantum Dots//ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, Vol. 9, No. 15, P. 13448-13456.

132. Wang Y., Wu W., Wu M., Sun H., Xie H., Hu C., Wu X., Qiu J. Yellow-visual fluorescent carbon quantum dots from petroleum coke for the efficient detection of Cu2+ ions//New Carbon Materials, 2015, Vol. 30, No. 6, P. 550-559.

133. Sun L., Liu Y., Wang Y., Xu J., Xiong Z., Zhao X., Xia Y. Nitrogen and sulfur Co-doped carbon dots as selective and visual sensors for monitoring cobalt ions//Optical Materials, 2021, Vol. 112, P. 110787.

134. Han B., Li Y., Hu X., Yan Q., Jiang J., Yu M., Peng T., He G. Paper-based visual detection of silver ions and L -cysteine with a dual-emissive nanosystem of carbon quantum dots and gold nanoclusters//Analytical Methods, 2018, Vol. 10, Paper-based visual detection of silver ions and <span style="font-variant, No. 32, P. 3945-3950.

135. Amiri M., Dadfarnia S., Haji Shabani A.M., Sadjadi S. Non-enzymatic sensing of dopamine by localized surface plasmon resonance using carbon dots-functionalized gold nanoparticles//Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, Vol. 172, P. 223-229.

136. Gu X., Trujillo M.J., Olson J.E., Camden J.P. SERS Sensors: Recent Developments and a Generalized Classification Scheme Based on the Signal Origin//Annual Review of Analytical Chemistry, 2018, Vol. 11, SERS Sensors, No. 1, P. 147-169.

137. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode//Chemical Physics Letters, 1974, Vol. 26, No. 2, P. 163-166.

138. Jeanmaire D.L., Van Duyne R.P. Surface raman spectroelectrochemistry//Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1977, Vol. 84, No. 1, P. 1-20.

139. Albrecht M.G., Creighton J.A. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode//Journal of the American Chemical Society, 1977, Vol. 99, No. 15, P. 5215-5217.

140. Wang H., Huang X., Wen G., Jiang Z. A dual-model SERS and RRS analytical platform for Pb(II) based on Ag-doped carbon dot catalytic amplification and aptamer regulation//Scientific Reports, 2019, Vol. 9, No. 1, P. 9991.

141. Liang X., Li N., Zhang R., Yin P., Zhang C., Yang N., Liang K., Kong B. Carbon-based SERS biosensor: from substrate design to sensing and bioapplication//NPG Asia Materials, 2021, Vol. 13, Carbon-based SERS biosensor, No. 1, P. 8.

142. Пацаева С.В., Южаков В.И. «Электронные спектры сложных молекул». – Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова Физический факультет Кафедра общей физики. – Спецпрактикум кафедры общей физики, 2010. – 34 с.

143. К.Накамото Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ. - Мир, 1964.

144. Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2021. – С. 173.

145. Jiao M., Li Z., Li Y., Cui M., Luo X. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with engineered carbon quantum dots for enhanced amperometric detection of nitrite//Microchimica Acta, 2018, Vol. 185, No. 5, P. 249.

146. Yan Z., Yang X., Hua Y., Li Z., Liu Y., Lin Y. An impedance sensor based on chitosan-carbon quantum dots for the detection sialic acid in humuan serum//Microchemical Journal, 2021, Vol. 169, P. 106520.

147. Wu H., Yan Y., Huang Q., Liang G., Qiu F., Ye Z., Liu D. A simple, cost-effective and selective analysis of glucose *via* electrochemical impedance sensing based on copper and nitrogen co-doped carbon quantum dots//New Journal of Chemistry, 2020, Vol. 44, No. 29, P. 12723-12728.

148. Wang R., Li G., Dong Y., Chi Y., Chen G. Carbon Quantum Dot-Functionalized Aerogels for NO_2 Gas Sensing//Analytical Chemistry, 2013, Vol. 85, No. 17, P. 8065-8069.

149. Yu Z., Zhang L., Wang X., He D., Suo H., Zhao C. Fabrication of ZnO/Carbon Quantum Dots Composite Sensor for Detecting NO Gas//Sensors, 2020, Vol. 20, No. 17, P. 4961.

150. Thota C., Modigunta J.K.R., Reddeppa M., Park Y.H., Kim H., Kang H., Kokkiligadda S., Lee S., Murali G., Park S.Y., In I. Light stimulated room-temperature H2S gas sensing ability of Cl-doped carbon quantum dots supported Ag nanoparticles//Carbon, 2022, Vol. 196, P. 337-346.

151. Wang M., Xia Y., Qiu J., Ren X. Carbon quantum dots embedded mesoporous silica for rapid fluorescent detection of acidic gas//Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, Vol. 206, P. 170-176.

152. Yakusheva A., Muratov D.S., Arkhipov D., Karunakaran G., Eremin S.A., Kuznetsov D. Water-Soluble Carbon Quantum Dots Modified by Amino Groups for Polarization Fluorescence Detection of Copper (II) Ion in Aqueous Media//Processes, 2020, Vol. 8, No. 12, P. 1573.

153. Weilie Zhou, Zhong Lin Wang Scanning Microscopy for Nanotechnology (Techniques and Applications). - Springer International Publishing, 2006.

154. энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ЭДС.

155. Большакова А.В., Трофимчук Е.С. Спецпрактикум по высокомолекулярным соединениям «Исследование структуры полимеров электронно-микроскопическими методами». Методическое пособие для студентов и аспирантов химического факультета МГУ, обучающихся по специальности «Высокомолекулярные соединения». - МГУ, 2022.

156. International Standard ISO22412:2008 Particle Size Analysis, Dynamic LightScattering (DLS).

157. ГОСТ ISO 13099-2-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Методы определения дзета-потенциала. Часть 2. Оптические методы.

158. Ware B.R. Electrophoretic light scattering//Advances in Colloid and Interface Science, 1974, Vol. 4, No. 1, P. 1-44.

159. Peter Larkin Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. - Elsevier Inc, 2011.

160. K. Laqua, W.H. Melhuish, and M. Zander MOLECULAR ABSORPTION SPECTROSCOPY, ULTRAVIOLET AND VISIBLE. - Recommendations, 1988.

161. Е.В. Гриненко, Т.Г. Федулина, А.В. Васильев. Химия. ФХМА. Физико-химические методы анализа органических соединений (ультрафиолетовая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса): учебное пособие для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность». - СПб.: СПбГЛТУ, 2018.- 102 с., .

162. Федорова О.А., Кулакова И.И., Сотникова Ю.А., Жиленко М.П., Крутяков Ю.А., Оленин А.Ю., Рахманов Э.В., Сафронихин А.В., Хорошутин А.В. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. - МГУ, 2015.

163. Ерёмин С.А.? Поляризационный флуороиммуноанализ физиологически активных веществ. - Докторская диссертация, .

164. Shao L., Han J., Kohli P., Zhang Z.,eds. Computer Vision and Machine Learning with RGB-D Sensors : Advances in Computer Vision and Pattern Recognition. – Cham: Springer International Publishing, 2014.

165. Castro R.C., Ribeiro D.S.M., Santos J.L.M. Visual detection using quantum dots sensing platforms//Coordination Chemistry Reviews, 2021, Vol. 429, P. 213637.

166. Saini S., Saini P., Kumar K., Sethi M., Meena P., Gurjar A., Dandia A., Dhuria T., Parewa V. Unlocking the Molecular Behavior of Natural Amine-Targeted Carbon Quantum Dots for the Synthesis of Diverse Pharmacophore Scaffolds via an Unusual Nanoaminocatalytic Route//ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, Vol. 15, No. 42, P. 49083-49094.

167. Wolski P., Panczyk T., Brzyska A. Molecular Dynamics Simulations of Carbon Quantum Dots/Polyamidoamine Dendrimer Nanocomposites//The Journal of Physical Chemistry C, 2023, Vol. 127, No. 33, P. 16740-16750.

168. Guo Y., Wang R., Wei C., Li Y., Fang T., Tao T. Carbon quantum dots for fluorescent detection of nitrite: A review//Food Chemistry, 2023, Vol. 415, Carbon quantum dots for fluorescent detection of nitrite, P. 135749.

169. N. E. Makori D.A.O., Cliff Mosiori Relationship between Band Gap and Particle Size of Cadmium Sulfide Quantum Dots, 2017, N 2(5):15-21.

170. Ekimov A.I., Efros Al.L., Onushchenko A.A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals//Solid State Communications, 1985, Vol. 56, No. 11, P. 921-924.

171. Maronesi R.N., Ferreira D.L., Lana M.L., Couto M.S., Ferreira S.O., Silva A.G. A facile synthesis route for preparing aqueous colloidal CdS quantum dots with size-tunable optical properties//Journal of Luminescence, 2018, Vol. 202, P. 489-496.

172. Saikia M., Das T., Dihingia N., Fan X., Silva L.F.O., Saikia B.K. Formation of carbon quantum dots and graphene nanosheets from different abundant carbonaceous materials//Diamond and Related Materials, 2020, Vol. 106, P. 107813.

173. Hasan M.R., Saha N., Quaid T., Reza M.T. Formation of Carbon Quantum Dots via Hydrothermal Carbonization: Investigate the Effect of Precursors//Energies, 2021, Vol. 14, Formation of Carbon Quantum Dots via Hydrothermal Carbonization, No. 4, P. 986.

174. Yang J.-D., Ji P., Xue X.-S., Cheng J.-P. Recent Advances and Advisable Applications of Bond Energetics in Organic Chemistry//Journal of the American Chemical Society, 2018, Vol. 140, No. 28, P. 8611-8623.

175. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cg.

176. Rojas-Valencia O.G., Regules-Carrasco M., Hernández-Fuentes J., Germán C.M.R.-S., Estrada-Flores M., Villagarcía-Chávez E. Synthesis of blue emissive carbon quantum dots from Hibiscus Sabdariffa flower: Surface functionalization analysis by FT-IR spectroscopy//Materialia, 2021, Vol. 19, Synthesis of blue emissive carbon quantum dots from Hibiscus Sabdariffa flower, P. 101182.

177. Tepliakov N.V., Kundelev E.V., Khavlyuk P.D., Xiong Y., Leonov M.Yu., Zhu W., Baranov A.V., Fedorov A.V., Rogach A.L., Rukhlenko I.D. sp^2–sp^3-Hybridized Atomic Domains Determine Optical Features of Carbon Dots//ACS Nano, 2019, Vol. 13, No. 9, P. 10737-10744.

178. Stachowska J.D., Murphy A., Mellor C., Fernandes D., Gibbons E.N., Krysmann M.J., Kelarakis A., Burgaz E., Moore J., Yeates S.G. A rich gallery of carbon dots based photoluminescent suspensions and powders derived by citric acid/urea//Scientific Reports, 2021, Vol. 11, No. 1, P. 10554.

179. Burstein E.A., Emelyanenko V.I. Log-Normal Description of Fluorescence Spectra of Organic Fluorophores//Photochemistry and Photobiology, 1996, Vol. 64, No. 2, P. 316-320.

180. Pan J., Zheng Z., Yang J., Wu Y., Lu F., Chen Y., Gao W. A novel and sensitive fluorescence sensor for glutathione detection by controlling the surface passivation degree of carbon quantum dots//Talanta, 2017, Vol. 166, P. 1-7.

181. Liang N., Kuwata S., Ishige R., Ando S. Large-Stokes-shifted yellow photoluminescence emission from an imide and polyimides forming multiple intramolecular hydrogen bonds//Materials Chemistry Frontiers, 2022, Vol. 6, No. 1, P. 24-32.

182. Сизых АГ, Слюсарева ЕА Тушение люминесценции в жидких растворах. Методические указания. – Красноярский государсченный университет, 2006.

183. Иванов ВД, Левин ОВ Термодинамические аспекты процессов образования внутрисферных и внешнесферных комплексов ионов металлов. Краткий конспект лекций. – Санкт-Петербургский государсвенный университет, 2018.

184. Chen S., Yu Y.-L., Wang J.-H. Inner filter effect-based fluorescent sensing systems: A review//Analytica Chimica Acta, 2018, Vol. 999, Inner filter effect-based fluorescent sensing systems, P. 13-26.