——— ОРИГИНАЛЬНЫЕ **СТАТЬИ** ——

УЛК 543.426

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ KBAHTOBЫX TOYEK CdSe/CdS/ZnS

© 2020 г. С. А. Павлов^а, *, Е. М. Антипов^а, А. С. Павлов^а, Е. Ю. Максимова^а, А. В. Павлов^а, А. Д. Зеленская^а, А. В. Алексеенко^а

^a Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: chemlab.info@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.09.2019 г.

После доработки 30.01.2020 г.

Принята к публикации 22.02.2020 г.

Описаны особенности использования люминесцентных сенсоров с трансдьюсером на основе чувствительного слоя, содержащего квантовые точки, иммобилизованные в полимерных матрицах некоторых фторсодержащих сополимеров. Изучены особенности формирования во времени аналитического сигнала. Обнаружено, что в ходе анализа некоторых иодсодержащих органических соединений могут возникать затухающие колебания интенсивности люминесценции чувствительного слоя вокруг стационарного значения. Для объяснения наблюдаемых эффектов привлечены современные представления о нелинейных и волновых процессах диффузии в полимерных слоях. Изучение кинетики сорбции независимым методом подтвердило колебательный характер величины сорбции вблизи ее равновесного значения. Полученные результаты использованы для разработки люминесцентных сенсоров на основе квантовых точек.

Ключевые слова: люминесценция, квантовые точки, трансдьюсер, сенсоры, диффузия.

DOI: 10.31857/S0044450220080101

Квантовые точки (КТ) в настоящее время находят широкое применение для создания нового поколения высокочувствительных люминесцентных сенсоров. Это связано в первую очередь с тем, что их люминесцентные свойства существенным образом зависят от свойств окружающей среды, особенно от присутствия в анализируемой среде молекул, являющихся тушителями люминесценции. Аналитический сигнал здесь, как правило, обусловлен падением интенсивности люминесценции при взаимодействии определяемых молекул с КТ. При этом для изготовления чувствительного слоя необходимо вводить КТ в некую матрицу, где они должны проявить коллоидную и фотостабильность и в тоже время быть доступными для взаимодействия с определяемыми молекулами.

Нами опробованы различные методы изготовления чувствительных слоев люминесцентных сенсоров с использованием КТ на основе коллоидных халькогенидов кадмия и цинка типа CdSe/CdS/ZnS. Так, возможно их нанесение на непористые кварцевую, кремниевую или аналогичные пластины путем контролируемого испарения растворителя из коллоидной дисперсии,

нанесенной на указанные подложки [1—3]. Установлено, что полученные таким образом слои имеют склонность к самоорганизации с образованием дендритоподобных структур, связанных с возникновением плотных упаковок нанокристаллов. Квантовые точки в таких структурах существенно отличаются по своим фотофизическим свойствам от таковых в дисперсии. В частности, определение квантового выхода (кв) фотолюминесценции в структурах подобного типа показало, что в зависимости от природы подложки и способа нанесения КВ фотолюминесценции может заметно уменьшаться (на 25—70%) по сравнению с выходом в разбавленной дисперсии в неполярном растворителе.

Можно полагать, что этот эффект связан с возможностью реализации концентрационного тушения люминесценции квантовых точек, которое начинает заметно проявляться при концентрациях, когда средние расстояния между квантовыми точками близки к ферсторовским (и меньшим), характерным для высоких концентраций КТ в слое. Это связано с тем, что эффект FRET в системе одинаковых квантовых точек обусловлен перекрыванием коротковолновой части спектра

люминесценции и длинноволнового крыла спектра поглощения экситона Бора [4]. В этом плане представляет интерес метод иммобилизации КТ в слоях пористых модификаций кремния или диоксида кремния, нанесенных на непористую подложку [5]. Здесь вследствие наличия пористой структуры средние локальные расстояния между квантовыми точками выше, чем в непористой среде, что существенно повышает интенсивность люминесценции, а также снижает влияние самопоглощения в слое. Вместе с тем изготовление чувствительных слоев на основе пористого диоксида кремния представляется технологически весьма сложным и требует применения специальных методов закрепления пористых частиц на подложке. а также в большинстве случаев проведения модификации полярной поверхности SiO₂ с целью ее гидрофобизации.

В данной работе в качестве полимерных матриц для иммобилизации квантовых точек использованы фторсодержащие сополимеры, в частности, сополимеры винилиденфторида с тетрафторэтиленом и винилиденфторида с этиленом. Ранее установлено, что в этих материалах иммобилизованные КТ характеризуются высокой стабильностью фотофизических свойств и в тоже время доступны для диффундирующих в слой молекул ряда аналитов, а также позволяют достичь высокой чувствительности устройства и стабильности аналитического сигнала. Следует также отметить, что использование квантовых точек в качестве люминофора позволяет получить более эффективные чувствительные слои, чем при использовании традиционных органических люминофоров [6].

Другой важной аналитической характеристикой сенсора является постоянная времени формирования аналитического сигнала. Основным фактором, влияющим на интенсивность люминесценции квантовых точек, является эффект тушения, связанный с безызлучательной передачей энергии электронного возбуждения от иммобилизованных в полимерной матрице КТ к молекулам тушителя, причем интенсивность указанного процесса определяется локальной концентрацией тушителя в окрестностях квантовой точки, которая непосредственной связана с особенностями диффузии в используемом полимерном слое.

рении светопоглощения молекулярного иода в растворах некоторых органических растворителей или солей [7]. Особый интерес для настоящей работы представляют существующие люминесцентные методы определения иода, в которых используют не собственно люминесценцию самого иода, но влияние иода на флуоресценцию органических флуорофоров, таких как флуоресцеин, тиофловин и др. (см., например, [8]).

С точки зрения современных тенденций развития аналитической химии указанные методы имеют целый ряд принципиальных недостатков. В частности, они предполагают достаточно длительную и трудоемкую пробоподготовку, а также использование большого количества реактивов, посуды и приборов, что возможно только в лабораторных условиях. Подготовка растворов и проведение прочих аналитических процедур занимает много времени, что делает невозможным использование этих методов для мониторинга в режиме реального времени. Для определения долгоживущих изотопов иода применяют также нейтронно-активационный и масс-спектроскопический методы анализа [9, 10]. Они характеризуются высокой чувствительностью, однако требуют использования дорогого, сложного и громоздкого оборудования, а также сложной и продолжительной пробоподготовки.

Важно отметить, что изменение интенсивности люминесценции квантовых точек при взаимодействии с иодсодержащими соединениями носит обратимый характер. Механизмы тушения наноразмерных кристаллов на основе селенида кадмия молекулярным иодом и иодбензолом изучали в работе [11]. Установлено, что десорбция молекул иода с поверхности нанокристаллов закономерно приводит к восстановлению интенсивности люминесценции.

Цель настоящей работы — разработка новых способов использования квантовых точек в оптических сенсорах, а также изучение особенностей формирования аналитического сигнала от полимерных чувствительных слоев, содержащих иммобилизованные квантовые точки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез квантовых точек. Использовали полученные коллоидным синтезом люминофоры на основе CdSe/CdS/ZnS. Синтез ядер проводили методом горячей инжекции металлорганических прекурсоров в среде алкилфосфинов (в частности, триоктилфосфина) по методике, аналогичной использованной ранее [12, 13]. В качестве прекурсора использовали стеарат кадмия в растворе октадецена. Характеристический размер ядер определяли по положению максимума пика экситонного поглощения [14].

Наращивание полупроводниковой оболочки. Для повышения квантового выхода люминесценшии использовали метод эпитаксиального нанесения полупроводниковой оболочки CdSe/ZnS после выделения ядер CdSe, аналогичный описанному нами в работе [15]. Емкость, содержащую три-н-октилфосфиноксид и гексилфосфоновую кислоту, дегазировали при 180°C. Далее добавляли дисперсию синтезированных в октадецене-1 и переведенных затем в н-гексан ядер, после чего *н*-гексан упаривали при 80°C. Затем емкость помещали в атмосферу аргона при 80°С и перемешивали в течение двух часов после добавления н-дециламина. Сосуд нагревали до 160°С и в него добавляли раствор диэтилцинка и диметилкадмия в три-н-октилфосфине и гексаметилдисилил путем инжектирования с низкой скоростью 2 мл/ч в течение 2 ч. Емкость затем охлаждали до 80°C и перемешивали в течение ночи для отжига поверхности. Квантовые точки CdSe/ZnS дважды осаждали, как описано выше, редиспергировали в толуоле или н-гексане и фильтровали через микрофильтр 0.2 мкм. Таким образом получали квантовые точки с максимумом эмиссии 635 нм и квантовым выходом, который несколько различался от синтеза к синтезу и составлял 80-85% (измеряли по методике, приведенной ниже).

Изготовление чувствительного слоя. Для изготовления чувствительного элемента синтезированные квантовые точки вводили в полимерную пленку на основе фторсодержащих сополимеров, в частности, этилена с винилиденфторидом и тетрафторэтилена с винилиденфторидом. Полимер в количестве 3 г растворяли в 100 мл тетрагидрофурана при 50°С и постоянном перемешивании в течение 1.5 ч. В полученный раствор добавляли 0.1 мл дисперсии, содержащей 5 г квантовых точек на 50 мл дисперсии и 0.01 г тиогликолевой кислоты в качестве антиоксиданта. Полимерную пленку толщиной 50—150 мкм получали путем испарения раствора из стеклянной кюветы размером 100 × 100 мм.

Предварительные исследования показали высокую стабильность квантовых точек в матрице фторсодержащих сополимеров. Можно полагать, что модификация путем описанного выше наращивания оболочек приводит к эффективной пассивации поверхностных электронных состояний, при этом ни вода, ни спирты или другие полярные растворители заметно не влияют на характер люминесценции.

Определение аналитических характеристик сенсора выполняли с помощью измерительной ячейки, описанной ниже. Так как молекулы аналита обладают определенной летучестью, их вводили в ячейку в газовой фазе. Концентрацию молекул аналита задавали созданием определенного давления паров, при этом давлению 1 мм рт. ст. соответствует объемная концентрация аналита

50 мкМ. Результаты определения предела обнаружения и погрешности измерений, полученные по общепринятым стандартным методикам [16], приведены в ниже.

Определение квантового выхода люминесценции (ϕ). Значение ϕ для люминесценции точек, находящихся в дисперсии, определяли по методике, аналогичной [17]. Спектры люминесценции получали с помощью спектрофлуориметра Cary Eclipse (Varian), а полные световые потоки измеряли с помощью интегрирующей сферы Орsira UKU315. Спектры поглощения получали на спектрометре Specord 210. В качестве флуоресцентного стандарта поглощения и эмиссии с близкой длиной волны к исследуемому образцу использовали родамин 6Ж в растворе этанола (ϕ = 0.95).

Следует отметить, что значение ф для слоя, имеющего оптические границы (внешний квантовый выход), может заметно отличаться от такового в разбавленной дисперсии [5, 7]. Это связано с тем, что часть потока люминесценции испытывает полное отражение и выходит из объема слоя по другому направлению или, если объем имеет правильную форму и гладкие границы, частично остается в нем. Доля люминесцентного потока, выходящая через плоскую переднюю поверхность в телесном угле 2π без учета отражения, равна $\alpha = 1 - (1 - 1/n^2)1/2$, где n -коэффициент преломления на границе материал/воздух. Величина α при n = 1.5 составляет 0.25, а при n = 3.5только 0.04. Таким образом, яркость люминесценции, наблюдаемой через плоскую границу, уменьшается в n^2 раз.

Значение ϕ для синтезированных квантовых точек в объеме дисперсии составило 80-85%, "внешнее" значение ϕ для люминесценции в слое использованных фторсодержащих сополимеров – 50-65%.

Устройство измерительной ячейки. Конструкция ячейки для испытания сенсора изображена на рис. 1. Измерительная ячейка содержит камеру для ввода паров аналита 1, кювету для размещения чувствительного элемента 2, краны для напуска паров определяемого компонента 3. В кювете 2 размещали пленку, получение которой описано выше. В качестве источника возбуждающего излучения использовали светодиод с длиной волны 395 нм. В качестве приемника эмиссированного излучения использовали входное окно световода 6, соединенного с блоком спектрометра FLAME-S-UV-VIS 7, управляемого компьютером. Измерения проводили в геометрии 0/45, в которой эффективная ось облучения не превышает угла 10 градусов относительно нормали к поверхности образца [18]. Синтезированные квантовые точки имели максимум пика эмиссии вблизи 620 нм и квантовый выход люминесценции 80-85%.

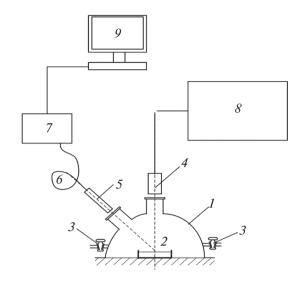


Рис. 1. Ячейка для испытания сенсора с чувствительным элементом на основе квантовых точек: I- сосуд для создания необходимой газовой среды, 2- кювета для размещения чувствительного элемента в газовой или жидкой среде, 3- краны для введения паров I_2 , 4- источник возбуждающего излучения, 5- приемник люминесцентного излучения, 6- световод, 7- блок спектрометра FLAME-S-UV-VIS, 8- блок питания источника возбуждающего излучения, 9- компьютер.

В ячейке предусмотрена возможность вакуумирования. Давление паров молекулярного иода, иодбензола и бромоформа контролировали по датчику давления Honeywell 24PCB с точностью 0.001 мм рт. ст. Введение паров указанных аналитов в объем измерительной ячейки приводит к эффективному, но обратимому, тушению люминесценции чувствительного элемента. Скорость изменения интенсивности люминесценции чувствительного элемента приведена на рис. 2. Аналогичный эффект имеет место при погружении чувствительного элемента в его водный или водно-спиртовой раствор.

Для исследования кинетики сорбции использовали традиционные вакуумные пружинные микровесы с кварцевой спиралью, аналогичные описанным в работе [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше отмечено, что аналитическим сигналом от трансдьюсера в рассматриваемом устройстве является уменьшение интенсивности люминесценции при взаимодействии иммобилизованных в полимерном слое КТ с молекулами аналита.

Основная особенность работы описанного устройства — эффект колебания интенсивности люминесценции в ходе определения бромоформа и иодбензола при использовании чувствительного слоя на основе фторсодержащих полимеров. Это наблюдение представляется нам важным, по-

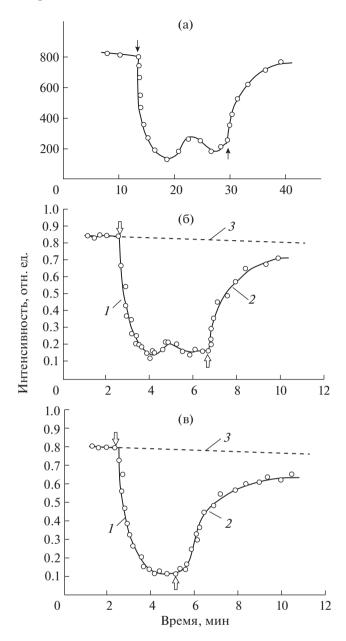


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемая зависимость интенсивности люминесценции чувствительного слоя на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, иммобилизованных в полимерной матрице, от времени при действии паров бромоформа, чувствительный слой — квантовые точки, иммобилизованные в сополимере винилиденфторида с этиленом (а); паров иодбензола, чувствительный слой — квантовые точки, иммобилизованные в сополимере тетрафторэтилена и винилиденфторида (б); паров молекулярного иода, чувствительный слой — квантовые точки, иммобилизованные в полиэтилене высокого давления (в): I — процесс тушения при напуске паров аналита, 2 — разгорание люминесценции при удалении паров из ячейки.

этому остановимся на нем подробнее. Колебания возникают, как правило, на стадии установления равновесного значения сорбции аналита в полимерном чувствительном слое. Эксперименталь-

ные зависимости интенсивности люминесценции от времени, приведенные на рис. 2a-2b показывают, что колебания интенсивности характерны для всех исследованных систем и не наблюдаются только в случае диффузии паров молекулярного иода в чувствительном слое, приготовленном на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и КТ.

Интенсивность люминесценции КТ при взаимодействии с тушителем описывается уравнением Штерна—Фольмера [20] и определяется локальной концентрацией тушителя c вблизи КТ. Согласно существующим представлениям, нет веских оснований ожидать возникновения колебаний за счет фотофизических процессов взаимодействия донора и акцептора в использованных люминофорах, а вот возникновение колебаний локальной концентрации c, обусловленных особенностями диффузии низкомолекулярных соединений в полимерах, вполне возможно. Так, диффузия в слое толщиной d в соответствии с законом Фика описывается уравнением с постоянным коэффициентом диффузии

$$(c)_t = [D(c)_x]_x \tag{1}$$

с граничными и начальными условиями типа

$$c(d) = c_0, [(c_x)]_{x=0} = 0,$$
 (2)

$$c(x) = 0$$
, при $t = 0$. (3)

Вместе с тем к настоящему времени накопились факты, указывающие на то, что в случае диффузии низкомолекулярных соединений типа органических растворителей в полимерах условие D = const не выполняется, причем существование зависимости D(c) характерно для большинства практически важных систем (см., например, [21–24]). Процесс диффузии исследуемых молекул в полимерную пленку, протекающий с зависящим от концентрации D(c) коэффициентом диффузии, описывается квазилинейным уравнением диффузии:

$$(c)_t = [D(c)(c_x)]_x$$
 (4)

с теми же начальными и граничными условиями (2), (3). Решения этого уравнения иллюстрируют целый ряд особенностей, таких как возникновение асимметрии процессов сорбции и десорбции, формирование в полимере резкой границы (фронта), разделяющей проработанный низкомолекулярным компонентом материал и не охваченный диффузантом слой [25, 26], что также представляется важным для формирования аналитического сигнала сенсора. Наиболее интересной особенностью представляется возникновение колебаний люминесцентного сигнала на стадии установления сорбционного равновесия. Следует отметить, что ранее мы наблюдали аналогичные концентрационные колебания при диффузии 2-бутанола, который также влияет на интенсивность люминесценции КТ, в слое поливинилхлорида.

Возможность возникновения концентрационных колебаний связана с тем, что изменение физических свойств полимерной матрицы происходят не мгновенно, а в течение некоторого времени релаксации т. При этом выражение для диффузионного потока имеет вид:

$$J = -Dc_x - \tau J_t, \tag{5}$$

из которого следует уравнение диффузии гиперболического типа:

$$c_t + \tau c_{tt} = Dc_{xx}, \tag{6}$$

которое называют уравнением Максвелла—Катанео [27]. Учет зависимости D(c) в уравнении (6) дает следующее диффузионное уравнение:

$$\tau \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial t^2} + \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]. \tag{7}$$

Важно отметить, что это уравнение имеет решение в виде диффузионной волны [28]:

$$c = c(z), \quad z = kx + \lambda t, \tag{8}$$

где k и λ — произвольные постоянные, а функция c(z) удовлетворяет обыкновенному дифференциальному уравнению с запаздыванием:

$$\lambda^2 c(z) + \lambda \tau c(z) = k^2 \left[D(c)c(z) \right]'. \tag{9}$$

Следует отметить, что аналитическое решение уравнения (9) является весьма громоздким и неудобно для практического использования. Целесообразно воспользоваться численными решениями, полученными нами с помощью программы FlexPDE (PRO Version 5.0.21). В процессе численного решения мы использовали различные значения τ , а также квадратичную зависимость $D(c) \sim c^2$ [29]. Результат моделирования приведен на рис. 3. Время релаксации τ в расчетах составляло по порядку величины 10^2-10^3 с. Можно полагать, что указанные колебания по своему физическому смыслу возникают в результате интерференции проходящих вглубь слоя и отраженных от границы подложки фронтов диффузии.

Результаты экспериментального изучения кинетики сорбции бромоформа в пленке сополимера винилиденфторида и этилена, приведенные на рис. 4, четко показывают существование затухающих колебаний величины сорбции вблизи равновесного значения в течение примерно 10 мин. При этом можно полагать, что отсутствие колебаний интенсивности люминесценции при анализе паров молекулярного иода, в отличие от иодсодержащих органических соединений, связано с тем, что сорбция паров иода не приводит к изменению физических свойств матрицы, как это имеет место в случае иодорганических соединений.

Кривые изменения интенсивности люминесценции после прекращения концентрационных колебаний в зависимости от давления паров аналитов в газовой фазе, аппроксимированные в

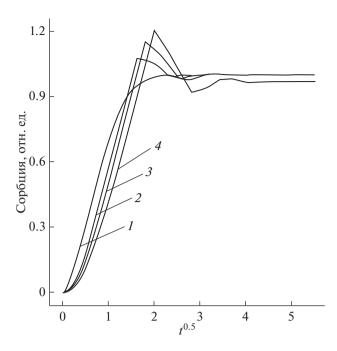


Рис. 3. Результаты компьютерного моделирования кинетических кривых сорбции в соответствии с численными решениями уравнения (7) со следующими безразмерными временами релаксации τ : I-0.1, 2-0.7, 3-1.0, 4-1.5.

координатах уравнения Штерна—Фольмера $(A_0/A-1)-f(p)$, где A_0 — интенсивность люминесценции в отсутствие определяемого компонента, приведены на рис. 5. Приведенные результаты позволили оценить предел обнаружения изученных аналитов, который составил примерно 30 мкмоль/л, а также среднеквадратичную погрешность, которая составила ± 10 мкмоль/л. Динамический диапазон измерения в области концентраций аналита от 30 мкг/л до 40 мг/л этом составляет не менее 70 дБ. Важно отметить, что эти значения по порядку величины соответству-

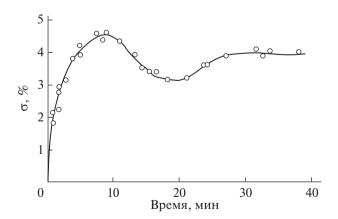


Рис. 4. Кинетическая кривая сорбции бромоформа в пленке сополимера винилиденфторида и этилена.

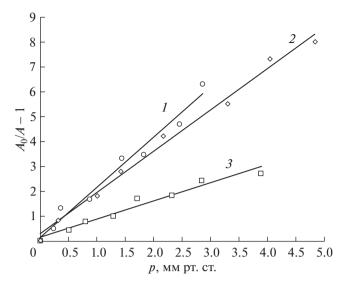


Рис. 5. Зависимость интенсивности люминесценции в координатах уравнения Штерна—Фольмера (см. в тексте) для паров бромоформа, чувствительный слой — квантовые точки, иммобилизованные в сополимере винилиденфторида с этиленом (1); паров иодбензола, чувствительный слой — квантовые точки, иммобилизованные в сополимере тетрафторэтилена и винилиденфторида (2); паров молекулярного иода, чувствительный слой — квантовые точки, иммобилизованные в полиэтилене (3).

ют некоторым другим приборным методам определения указанных соединений, в частности, спектральным.

* * *

Изучены перспективы использования в люминесцентных сенсорах полимерных чувствительных слоев, содержащих в качестве фотоактивного компонента квантовые точки. Методика использована для определения молекулярного иода и некоторых иодсодержащих органических соединений, являющихся эффективными тушителями люминесценции квантовых точек. Установлено, что сенсоры подобного типа характеризуются высокой чувствительностью и низким пределом обнаружения. Для аналитического применения устройств представляет интерес колебание интенсивности люминесцентного сигнала по ходу установления его стационарного значения. Сделано предположение, что колебательные эффекты связаны с особенностями процесса диффузии паров (или раствора) аналита в чувствительный слой. Изучение кинетики диффузии аналитов в полимерных пленках, выполненное на вакуумных микровесах, подтвердило колебательный характер сорбции вблизи сорбционного равновесия. Обнаруженные колебания имеют затухающий характер и прекращаются в течение 5—10 мин, что необходимо учитывать при разработке люминесцентных сенсоров, содержащих чувствительный элемент на основе полимерной матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение о предоставлении субсидии 14.574.21.0185 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFME-FI57417X0185).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Жуков Н.Д., Крыльский Д.В., Дежуров С.В. Синтез, структурные и фотолюминесцентные свойства коллоидных полупроводниковых квантовых точек в суспензии и на подложке // Международный научно-исследовательский журнал. 2019. № 2. С. 7.
- 2. *Садовников С.И., Кожевникова Н.С., Пушин В.Г., Ремпель А.А.* Микроструктура нанокристаллических порошков и пленок // Неорг. материалы. 2012. Т. 48. № 1. С.26.
- 3. Адрианов В.Е., Маслов В.Г., Баранов А.В., Федоров А.В., Артемьев М.В. Спектральное исследование самоорганизации квантовых точек при испарении коллоидных растворов // Оптический журнал. 2001. Т. 78. № 11. С. 11.
- Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Антипов Е.М.
 Влияние процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения на эффективность работы чувствительных слоев люминесцентных сенсоров // Прикладная физика. 2019. № 5. С. 37.
- 5. Мараева Е.В., Тарасов С.А., Михайлов И.И., Мошников В.А., Мусихин С.Ф., Селезнев Б.И., Спивак Ю.М. Фотолюминесценция коллоидных квантовых точек в кремний содержащих пористых стоях // Вестник НовГУ. 2016. Т. 98. № 7. С. 37.
- Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels // Nature Methods. 2008. V. 5 № 9. P. 763.
- 7. Фотометрическое определение йода. Методические указания МУК 4.1.747-99. Вып. 2. М.: Минздрав России, 1999. 117 с.
- 8. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. 3-е изд. М.: Техносфера, 2008. 543 с.
- 9. *Стыро Б., Филистович В.И., Недвецкайте Т.Н.* Изотопы йода и радиационная безопасность. СПб: Гидрометеоиздат, 1982.
- 10. Lutz G.J., Rook H.L., Lindstrom R.M. Determination of 1–129 of natural levels by thermal neutron activation analysis // Trace Micropr. Tech. 1984. № 2. P. 33.
- 11. Krause M.M., Mask T.G., Jehti L., Moniodis A., Mooney J.D., Kambhampati P. Unraveling photoluminescence quenching pathways in semiconductor nanocrystals // Chem. Phys. Lett. V. 633. 2015. P. 65.
- стуstals // Chem. Phys. Lett. V. 633. 2015. P. 65.

 12. Павлов С.А., Крикушенко В.В., Антипов Е.М., Воронец Н.Б., Максимова Е.Ю., Шерснева Н.Е., Корякин С.Л. Светоотдача и эффективность флуоресценции полимерных слоев, содержащих коллоидные полупроводниковые люминофоры на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 2. С. 153.
- 13. Дежуров С.В., Трифонов А.Ю., Лодыгин М.В., Рыбакова А.В., Крыльский Д.В. Синтез высокостабильных коллоидных квантовых точек CdTeSe/CdS, флуорес-

- цирубщих в БлИК-диапазоне 630—750 нм // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5—6. С. 54.
- 14. William Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 14. P. 2854.
- 15. Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В., Антипов Е.М. Люминесцентный сенсор на квантовых точках CdSe/CdS/ZnS для анализа I_2 в газовых и водно-спиртовых средах // Прикладная физика. 2018. № 5. С. 60.
- 16. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2017. 50 с.
- 17. Grabolle M., Spieles M., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmuller A., Resch-Genger U. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 15. P. 6285.
- Цвет в промышленности / Под ред. Мак-Дональда Р. М.: Логос, 2002.
- Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В., Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973. 227 с.
- 20. Эммануэль Н.М., Кузьмин М.Т. Экспериментальные методы в химической кинетике. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. С. 182.
- Галямов М.О. Диффузия в полимерах. Визуализация решений типичных задач диффузии. М.: КРА-САНД, 2014. 248 с.
- 22. *Роджерс К.* Растворимость и диффузия / Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
- 23. *Crank J., Park G.S.* Diffusion in Polymers. London, New York: Academic Press, 1968.
- 24. *Vieth W.R.* Diffusion in and through Polymers. Principles and Applications. Munich: Hanser, 1991.
- 25. Павлов С.А., Антипов Е.М., Максимова Е.Ю., Шерстнева Н.Е., Корякин С.Л. Особенности диффузии в полимерных материалах: нелинейные эффекты и концентрационные волны / Актуальные исследования гуманитарных, естественных, общественных наук. Новосибирск, 2016. С. 29.
- 26. Павлов С.А., Антипов Е.М., Павлов А.С. Диффузионные волны в полимерах. Учет нелинейных и релаксационных эффектов и гиперболическое уравнение диффузии / Современные научные исследования: методология, теория, практика. Материалы XIV международной научно-практической конференции. СПб, 2017. С. 79.
- Соболев С.Л. Локально неравновесные модели переноса. // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 10. С. 1095.
- 28. *Полянин А.Д., Сорокин В.Г., Вязьмин А.В.* Нелинейные реакционно-диффузионные уравнения гиперболического типа с запаздыванием: точные решения, глобальная неусточивость // Мат. моделиров. и числ. методы. 2014. № 4. С. 53.
- 29. Павлов С.А., Антипов Е.М., Павлов А.В. О некоторых приближенных и численных методах решения нелинейных уравнений диффузии / Научный журнал "GLOBUS". XXXV Международная научнопрактическая конференция "Достижения и проблемы современной науки". СПб, 2018. С. 155.