

В.П. МІЦАЙ, В.О. ГОЛУБ

Інститут магнетизму імені В.Г. Бар'яхтара НАН України
(Бул. Академіка Вернадського, 36б, Київ 03142; e-mail: vitapok@i.ua)

КОМПОЗИТНІ ПЛІВКОВІ СТРУКТУРИ З ФЛУОРОФОРАМИ ТА КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ CdTe ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ВИЯВЛЕННЯ МОЛЕКУЛ АМІАКУ НАДНИЗЬКОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

УДК 538.9

В роботі наведено результати синтезу та дослідження спектрально-флуоресцентних характеристик газосенсорних плівкових композитних структур на основі етиленвінілацетату, мікропористого силікатного сорбенту SiO₂, колоїдних квантових точок CdTe та флуоресцентно активних барвників групи кумаринів. Виявлено підсилення інтенсивності флуоресценції спиртового розчину барвника кумарин 7 при додаванні розчину колоїдних квантових точок CdTe ($\lambda = 530$ нм) за рахунок ферстерівського безвипромінювального перенесення енергії. Експериментально встановлено, що синтезовані газосенсорні структури мають флуоресцентний відгук на молекули легкого аміаку в парогазовій пробі в слідових концентраціях (0,5–10 ppb). Створений газосенсорний матеріал демонструє здатність відновлювати початкові сенсорні властивості по завершенні кожного вимірювального циклу. Запропоновані нами полімерні структури мають перспективність при їх використанні в ролі чутливих елементів флуоресцентних сенсорів слідових концентрацій аміаку у повітрі.

Ключові слова: аміак, квантові точки, сенсорні плівки, кумариновий барвник.

1. Вступ

Виявлення окремих молекул у реальних умовах багатокомпонентного газового середовища, включаючи леткі ендogenous метаболіти, є складною аналітичною проблемою, вирішенню якої вже присвячено багато досліджень та розробок; див., наприклад, роботи [1–4]. Зокрема, існує проблема визначення концентрації аміаку в газових сумішах

для біомедичної діагностики, моніторингу навколишнього середовища, виявлення заборонених речовин тощо [2, 3].

Ендogenous аміак – це леткі молекули аміаку, що є продуктом складних клітинно-молекулярних процесів, в результаті яких організм вивільняє молекули NH₃ у навколишнє середовище через дихання або транскутанно (через шкіру) з різною активністю залежно від процесів білкового обміну, реакції дезамінування амінокислот та інше. Концентрація ендogenous аміаку у видихуваному повітрі досить низька і знаходиться в діапазоні 100–150 ppb для здорових людей [4], тоді як для пацієнтів вона становить 700–3 ppm [5]. Підвищений рівень аміаку вказує на наявність патологічних процесів та захворювань, таких як дисфункція печінки та нирок, гостра та хронічна променева хво-

Цитування: Міцай В.П., Голуб В.О. Композитні плівкові структури з флуорофорами та квантовими точками CdTe для селективного флуоресцентного виявлення молекул аміаку наднизької концентрації. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 7, 447 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 0372-400X. *Укр. фіз. журн.* 2025. Т. 70, № 7

роба, рак легень, синдром Рея та багато вроджених патологій обміну речовин [6]. З іншого боку, оскільки аміак є токсичним для більшості тварин і людей навіть у слідових кількостях, він становить великий інтерес для його моніторингу у навколишньому середовищі.

Усі наявні методи та засоби контролю аміаку можна розділити на три групи: традиційні хіміко-аналітичні методи, інструментальні методи, а також методи із застосуванням сенсорів та сенсорних технологій [7]. Традиційно до інструментальних методів належать газова хроматографія [8], спектрофотометрія [9], мас-спектрометрія в поєднанні з газохроматографічним розділенням [10], лазерні діодні методи, УФ-хемолумінесценція та ІЧ-спектроскопія [11]. Усі вищенаведені методи мають ряд недоліків та проблем при їх застосуванні. Наприклад, для визначення аміаку методом газохроматографії потрібна система попереднього концентрування зразків. Хоча таке обладнання має високу чутливість, воно зазвичай є стаціонарного типу та характеризується складністю конструкції, відносно високим енергоспоживанням, високою вартістю та вимагає кваліфікованого обслуговування.

Хімічні аналітичні методи включають аналіз з використанням рідких абсорбентів, реагентів, індикаторних та калористичних трубок, індикаторних смужок та стрічкових газоаналізаторів. В більшості випадків недоліком цих методів є неможливість включення їх до автоматизованих систем моніторингу, а також необхідність тривалого процесу прокачування певного об'єму проби через газоаналізатори для проведення самого аналізу [12].

Серед сенсорних методів найпоширенішими є електрохімічні аміачні сенсори, які виготовлені на пористій основі з розвинутою поверхнею з порошків інертного провідного матеріалу (Ti, Zr, Nb), на який нанесено плівку каталітично активного оксиду металу (Mn, Co, Pb); термохімічні та термोकаталітичні сенсори (оксид металу); напівпровідникові сенсори типу TGS, леговані керамікою SnO₂; органічні напівпровідники, такі як фталоціаніни, металопорфірини та інші металоорганічні сполуки; високопровідні полімери та композити на основі полімерів, зокрема, наповнені гетерополісполуками; а також п'єзокварцові резонатори об'ємного та поверхневого типів.

Істотним недоліком електрохімічних сенсорів є отруєння електроліту та, як наслідок, тимчасова

деградація характеристик сенсора, а також високі робочі температури (більше ніж 200 °C). До недоліків термokatалітичних сенсорів можна віднести майже повну відсутність селективності: будь-які молекули, що потрапляють у зону реакції та вступають у реакцію окиснення киснем у каталітичному центрі при високих робочих температурах, впливають на показники цього сенсора. Основні проблеми практичного використання напівпровідникових сенсорів пов'язані з недостатньо хорошою часовою стабільністю їх чутливості та низькою селективністю [13, 14].

Більшість вищезгаданих сенсорних методів виявлення аміаку в газових сумішах не мають необхідної чутливості та непридатні для діагностики в режимі реального часу.

Оптичні сенсори [15] добре зарекомендували себе. Серед них слід відзначити флуоресцентні сенсори, оскільки флуоресцентний метод аналізу є дуже чутливим. Він дозволяє виявляти речовини в концентраціях до 10⁻⁹ моль/л і може використовуватися в широкому діапазоні концентрацій аналіту. Цей метод підходить як для виявлення катіонів та аніонів, так і для виявлення нейтральних молекул. Флуоресцентні сенсори прості у використанні та мають хорошу селективність і швидку реакцію на аналіти [16]. Безсумнівною перевагою їх вибору є також низька вартість та малий розмір у порівнянні з іншими відомими сенсорами [17].

Оптичні сенсори, незалежно від їх конструкції, завжди мають чутливий шар, в який на молекулярному або фазовому рівні вводяться молекули аналітичних реагентів (або їх активні фрагменти), що взаємодіють з молекулами газу, що контролюються сенсором. Оскільки однією з важливих характеристик сенсора є відтворюваність його параметрів з часом при багатьох циклах вимірювання/регенерації, то в останні роки перевага надається чутливим матеріалам з хімічним ковалентним або іонним зв'язком між молекулами аналітичних реагентів та інертним матеріалом чутливої матриці [18].

Існує два типи оптичних сенсорів аміаку: сенсори для виявлення аміаку в рідинах та в газоподібних середовищах. Для виявлення аміаку у водних розчинах використовуються різні типи флуоресцентних сенсорів: на основі легованих люміногеном рідких кристалів [19]; на основі BF₂-хелатного тетраарилазидіпірометанового

(aza-BODIPY) барвника, розміщеного в полімерній матриці з гідрофобною мембраною [20]; та на основі перовскіту без свинцю $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6:\text{Bi}$ [21].

У роботі [22] повідомлялось про надчутливий сенсор на основі ковалентно зв'язаних ґраток флуорофорів TAPA-TPD-COF для виявлення аміаку в органічних розчинниках; COFs – це ковалентні органічні каркаси (covalent organic frameworks). Основою функціонування таких сенсорів є принцип нелінійного посилення слабкого сигналу відгуку на аналіт за допомогою так званого методу доміно: коли аміак взаємодіє з однією молекулою барвника, запускається специфічна каталітична реакція, яка охоплює всю конфігурацію флуорофорів. Газоподібний аміак можна також виявляти методом прокачування повітря з аміаком через рідину в мініатюрному скрубєрі, де аміак високоефективно поглинається рідиною з повітря та утворюється флуоресцентна речовина, інтенсивність флуоресценції якої вимірюється за допомогою фотодіода [23]. Цей аміачний сенсор є досить чутливим (30–100 ppm) та недорогим. Але, очевидно, цей метод вимагає постійного додавання реагентів, оскільки відбуваються хімічні реакції з утворенням флуоресцентної речовини. Отже, основним недоліком таких методів, заснованих на пропусканні аміаку через рідину, є використання складних систем перекачування та дозування повітря з певною швидкістю, випаровування розчинника та незручність експлуатації таких установок. Оптичні флуоресцентні датчики виявлення аміаку, які безпосередньо адсорбують аміак з повітря, як правило не мають таких недоліків.

У дослідницькій роботі [24] описано оптичний датчик на основі люмінесцентних наночастинок $\text{ZnO}:\text{Eu}^{2+}$, який визначає наявність аміаку у зразку на основі гасіння флуоресценції. Цей датчик має такі переваги, як висока чутливість (20 ppm) та простота виготовлення. Однак зазначеної чутливості недостатньо для застосування в датчиках видихуваного повітря. Розроблений флуоресцентний датчик [25] для виявлення аміаку на основі похідних куркуміну, включених у матрицю полівінілпіролідону, яка була сформована за допомогою технології електроформування, показав високу чутливість (0,5–10 ppm) завдяки покращеній модифікації барвника та використанню нановолокна з високою питомою площею поверхні в ролі матриці.

Однак досі наявні лише поодинокі приклади створення високочутливих флуоресцентних сенсорів аміаку в повітрі, а його виявлення в газовому середовищі залишається актуальною проблемою. На сьогодні практично відсутні методи та прилади для вимірювання концентрації аміаку у видихуваному повітрі в режимі реального часу.

Метою цієї роботи було створення полімерних композитних структур з флуорофорами, які мали б здатність до селективного флуоресцентного виявлення летких молекул аміаку в слідових концентраціях. В ролі таких флуорофорів можуть бути використані органічні барвники, які повинні задовольняти низку вимог, найважливішою з яких є чіткий оптичний відгук на присутність сторонніх молекул або іонів, що проявляється у значній зміні їх спектрально-люмінесцентних властивостей [26].

В ролі сигнальних органічних молекул можуть бути використані молекули флуоресцентних барвників, таких як кумарин, родамін, нільський червоний тощо. Їх молекулярна структура забезпечує зміну їх спектрально-люмінесцентних властивостей залежно від молекулярного оточення. Наші попередні експериментальні дослідження показали, що найкращі спектральні та люмінесцентні характеристики для вивчення концентрації молекул аміаку можна отримати, використовуючи кумаринові барвники, зокрема, кумарин 7, який суттєво змінює свою інтенсивність у присутності аміаку [7].

Чутливість сенсора можна підвищити, використовуючи так звані підсилювачі флуоресценції. В ролі останніх можна використовувати неорганічні флуорофори, тобто напівпровідникові нанокристали, що є квантовими точками з різними довжинами хвиль флуоресценції [27]. Посилення флуоресценції відбувається в результаті безвипромінювального, так званого резонансного перенесення енергії Ферстера (Förster resonance energy transfer, FRET) від одного флуорофора до іншого [28].

2. Експериментальні зразки та методика

В ролі матриці використовувався високомолекулярний полімер етиленвінілацетат (ЕВА), який наносився на нагріті до 80 °С скляні підкладки для створення полімерних композитних структур. ЕВА є хорошим плівкоутворювачем, що має добру

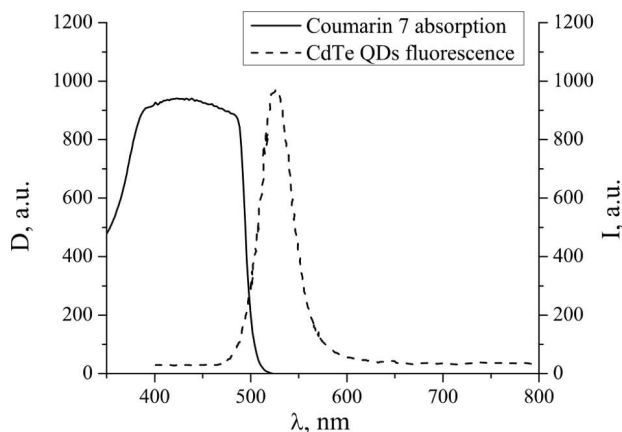


Рис. 1. Перекриття спектра поглинання кумарину 7 (акцептор енергії, суцільна крива) і спектра флуоресценції квантових точок CdTe (донор енергії, штрихова крива)

газопроникність та високу хімічну стійкість до кислот, лугів та неорганічних розчинників.

На нагрітий шар ЕВА наносився шар сорбенту – мікропористого діоксиду кремнію SiO_2 з розмірами частинок $37\text{--}63\text{ мкм}$ та питомою площею поверхні $500 \pm 50\text{ м}^2/\text{г}$ (“УкрОргСинтез”, Україна).

Сухий зразок барвника кумарин 7 з довжинами хвиль поглинання $\lambda = 435\text{ нм}$ та флуоресцентного випромінювання $\lambda = 493\text{ нм}$ (“Альфа-Аконіс”) змішувався з етанолом за допомогою магнітної мішалки М5 для отримання етанольних розчинів різної концентрації $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ М}$. До підготовленої суміші додавався водний розчин колоїдних квантових точок CdTe. Квантові точки (виробництва “BukNANOtech”, Чернівці), стабілізовані поверхнево-активною речовиною тіогліколева кислота (thioglycolic acid, TGA), мали такі параметри: розмір частинок $2,3\text{ нм}$, квантовий вихід 30% та люмінесценція на довжинах хвиль $530\text{--}535\text{ нм}$, $\text{pH} = 11$.

Отриману суміш наносили на шар діоксиду кремнію SiO_2 . Далі композит сушили при температурі $65\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$. Розміри та товщину визначали методом мікроскопічний об’єкт–мікрометр. Були отримані напівпрозорі зразки полімерних композитних структур з матовою поверхнею розміром $7 \times 35\text{ мм}^2$ з похибкою $\pm 2\text{ мм}$ та товщиною $20\text{--}60\text{ мкм}$ з похибкою $\pm 5\text{ мкм}$.

Спектри поглинання та збудження флуоресценції синтезованих зразків вимірювалися на спектрофотометрі Specord M40 UV-VIS з приставкою

для автоматизованого вимірювання флуоресценції. Спектри флуоресценції вимірювалися на спектрометрі SL 40-2 (Solar ТП). Кінетику флуоресценції зразків та їх флуоресцентний відгук на аміак отримували за допомогою флуориметра Flx-800T (BioTek Instruments), модифікованого для вимірювань у газовому середовищі з кварцовими кюветами, оптично прозорими для джерела випромінювання приладу.

Полімерні композитні структури на підкладці розміщувалися в кварцовій газовій кюветі, яку потім розміщували у відсіку флуориметра Flx-800T. Інтенсивність флуоресценції зразка вимірювалася на довжині хвилі $\lambda = 528\text{ нм}$, а флуоресценцію зразка збуджували на довжині хвилі $\lambda = 485\text{ нм}$.

Калібрувальну газову суміш із заданим вмістом аміаку готували згідно зі статично-волюметричним методом приготування газових сумішей. Потім підготовлений газовий зразок з певною концентрацією аміаку вводили в кювету зі зразком за допомогою шприца. Протягом інтервалу вимірювання реєстрували та аналізували флуоресцентний відгук зразка. Обробка отриманих даних проводилася за допомогою ПК. Під час вимірювання сенсорних властивостей створеного газочутливого матеріалу в ролі аналітичного сигналу вважалася зміна інтенсивності флуоресценції зразка в результаті його взаємодії з молекулами аміаку NH_3 у газовому зразку.

3. Результати

На першому етапі були проведені експерименти щодо встановлення ефекту посилення флуоресценції барвника кумарин 7 квантовими точками CdTe. Між молекулою кумарину 7 з максимумом смуги поглинання на довжині хвилі 430 нм та квантовою точкою CdTe з максимумом смуги флуоресценції на довжині хвилі 530 нм утворився донорно-акцепторний комплекс [4]. На рис. 1 показано перекриття спектра поглинання кумарину 7 (акцептор енергії) зі спектром флуоресценції квантових точок CdTe (донор енергії), що вказує на можливість резонансного перенесення енергії Ферстера (FRET). Було показано, що при додаванні квантових точок до розчину (у співвідношенні $1:1$) спостерігається значне збільшення інтенсивності смуги флуоресценції (на 57%) з максимумом при 492 нм (смуга флуоресценції ку-

марину 7). Включення флуоресцентних квантових точок до складу датчика покращує його сенсорну чутливість, оскільки збільшення ефективної інтенсивності флуоресценції його чутливого елемента збільшує співвідношення сигнал/шум, що спрощує отримання оптичного відгуку датчика на аміак.

Було виявлено, що спектрально-люмінесцентні властивості суттєво відрізняються в розчинах етанолу та в полімерних плівкових структурах. На рис. 2 наведені спектри поглинання (а) та збудження флуоресценції (b) барвника кумарин 7 в етанольному розчині та у полімерній плівковій структурі на основі ЕВА, сорбенту SiO_2 , та квантових точок (CdTe/TGA) ($\lambda = 530$ нм). Спектри поглинання отримані на спектрофотометрі Specord M40 UV-VIS, а спектри флуоресценції – на спектрометрі SL40-2.

Спектр поглинання для розчину (крива 1 на рис. 2, а) має вигляд широкої смуги в діапазоні довжин хвиль 370–480 нм з максимумом на довжині хвилі $\lambda = 430$ нм. На відміну від цього, плівкова структура (крива 2 на рис. 2, а) має широку смугу поглинання в діапазоні довжин хвиль 404–490 нм, для якої спостерігається батохромний (червоний) зсув у порівнянні зі смугою етанольного розчину барвника кумарин 7.

Спектри флуоресценції також відрізняються. Спектр люмінесценції зразка плівкових структур з кумарином 7 на основі ЕВА та сорбенту SiO_2 , легованого квантовою точкою CdTe ($\lambda = 530$ нм) (крива 2 на рис. 2, b), має максимум на довжині хвилі $\lambda = 480$ нм. Цей спектр, який має максимум на довжині хвилі 508 нм, зміщений на 28 нм у синю область (гіпсохромний зсув) відносно спектра флуоресценції кумарину 7 в етанолі (крива 1 на рис. 2, b). Дослідження показали, що полімер ЕВА не має власної флуоресценції в цьому діапазоні довжин хвиль.

Для вивчення сенсорних властивостей (флуоресцентного відгуку) створених плівкових композитних структур при взаємодії з молекулами аміаку (NH_3) зразки розміщали в газовій кюветі флуориметра та пропускали через неї парогазову суміш аміаку різної концентрації. Зміна інтенсивності флуоресценції зразка під дією аміаку в парогазовій суміші вимірювалася при її перевищенні в повітрі на 0,5; 1; 5; та 10 ppm відносно базової (рис. 3). В ролі останньої розглядалася концентрація аміаку в чистому повітрі.

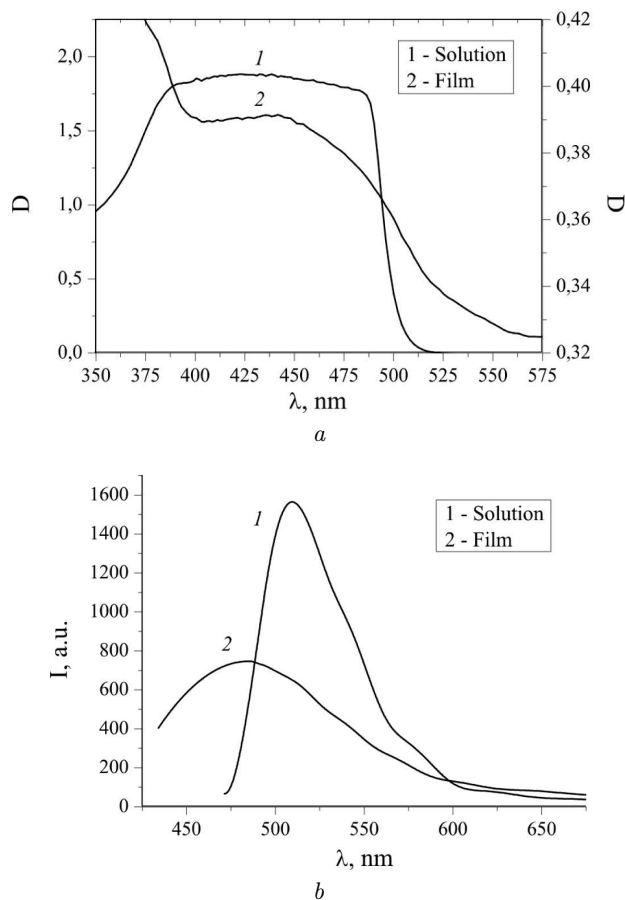


Рис. 2. Спектри поглинання (а) та флуоресценції (b) кумарину 7 у розчині етанолу (1) та у плівковій структурі (2)

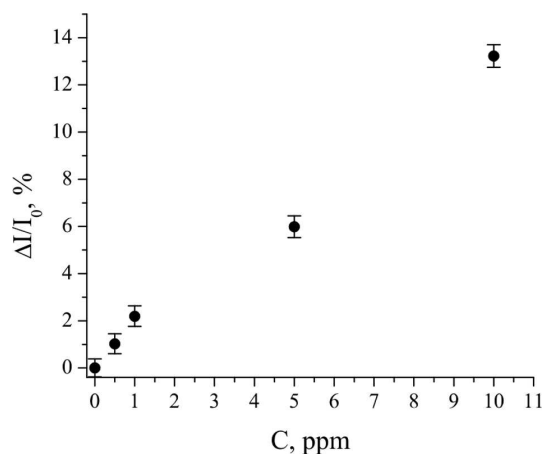


Рис. 3. Залежність флуоресцентного відгуку (падіння інтенсивності флуоресценції) синтезованих плівкових композитних структур від концентрації аміаку в чистому повітрі

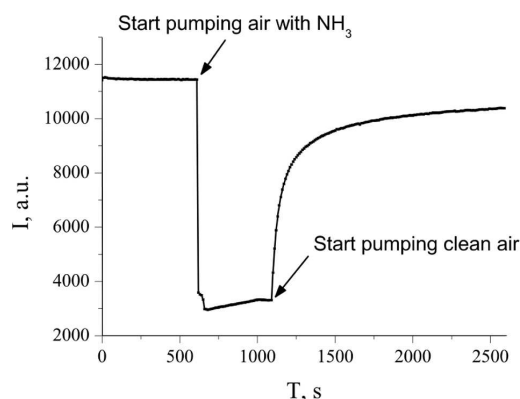


Рис. 4. Динаміка відновлення інтенсивності сигналу флуоресценції від зразка полімерних композитних структур на основі EVA, сорбенту SiO_2 , та квантових точок (CdTe/TGA) ($\lambda = 530$ нм) та барвника кумарин 7 після взаємодії з аміаком у концентрації 5000 ppm

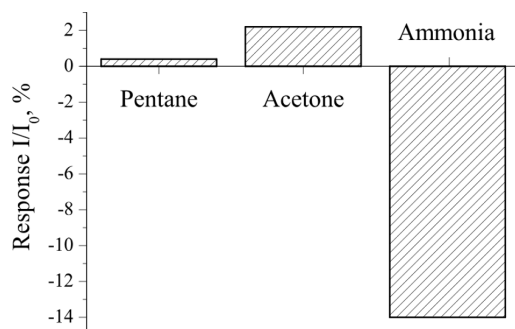


Рис. 5. Флуоресцентні відгуки зразка $\text{EVA/SiO}_2/\text{кумарин 7/QD(CdTe)}$ на пари пентану, ацетону та аміаку з концентрацією 10 ppm у повітрі

На рис. 3 показано концентраційну залежність зміни інтенсивності флуоресценції синтезованого композита від сорбції аміаку. Під час прокачування аміаком спостерігається зниження інтенсивності флуоресценції, що вказує на наявність хімічної взаємодії молекул аміаку з аніонами органічного барвника кумарину 7, утворення комплексів аніон кумарину–катіон амонію, та інші процеси. У синтезованих зразках $\text{EVA/SiO}_2/\text{C7}$ при взаємодії з аміаком спостерігалось значне зниження інтенсивності флуоресценції для заданого діапазону мікроконцентрацій. Для максимальної концентрації (10 ppm) відгук плівкового композита становив 14%; а для мінімальної (0,5 ppm) відгук становив 1%.

Як показав експеримент, при прокачуванні парогазової суміші з навіть досить значною концен-

трацією аміаку (5000 ppm) зразок можна відновити прокачуванням чистого повітря. На рис. 4 показано падіння інтенсивності флуоресценції під час прокачування повітряно-аміачної суміші та динаміку відновлення. Введення аміаку з концентрацією 5000 ppm призводить до зменшення інтенсивності флуоресценції зразка більш ніж у три рази.

Під час прокачування чистого повітря через кювету зі зразком протягом 20 хв. інтенсивність флуоресценції зразка відновилася майже на 90%, що пов'язано з десорбцією молекул аміаку з поверхні композита. Як видно з рис. 4, процеси, описані цією кривою, не можуть бути точно описані однією експоненціальною функцією, оскільки вони є складнішими (їх кілька, і вони мають різну фізичну природу).

Спочатку інтенсивність флуоресценції спадає відносно швидко: протягом дуже короткого часу (~ 10 с) значення флуоресценції зменшилося в 5 разів. Однак, оскільки частота вимірювань в експерименті становила одне вимірювання кожні 10 с, ми маємо недостатню кількість точок на цьому сегменті кривої для точного аналізу його природи. Тому, виходячи з приблизних оцінок (зроблених візуально з графіка), характерний час спаду флуоресценції становить 10 с. Спад інтенсивності флуоресценції пояснюється процесами гасіння флуоресценції флуорофорного комплексу в сенсорі гасителем, яким у цьому випадку є газоподібний аміак. Як правило, присутні обидва типи гасіння, динамічне та статичне, що спричиняє складну поведінку кінетичної кривої.

Частина кривої, що відповідає процесу відновлення інтенсивності флуоресценції, у першому наближенні описується графіком експоненціальної функції вигляду $I = I_0 + A_1 \exp[-(t - t_0)/\tau]$ з точністю $R = 0,976$ та характерним часом відновлення $\tau = 135$ с.

Для виявлення селективності зразків до аміаку були проведені експерименти зі зміни флуоресценції зразків під час прокачування повітрям, яке містило інші гази основних груп молекул, такі як пентан та ацетон, що присутні в навколишньому повітрі та у видиху людини (рис. 5). Діаграма (рис. 5) показує, що при використанні пентану зразок реагує на його присутність у зразку повітря при концентрації 10 ppm відносно слабким збільшенням інтенсивності сигналу флуоресценції на 0,4%. При концентрації ацетону 10 ppm

інтенсивність флуоресценції зразка збільшується на 2,2%. Разом з тим зразок реагує на аналогічну концентрацію аміаку (10 ppm) зі значним падінням інтенсивності флуоресценції на 14% відносно початкової інтенсивності флуоресценції зразка, що свідчить про чутливість зразка до аміаку в 6,5 раза більшу, ніж до ацетону, і в 35 разів більшу до аміаку, ніж до пентану. Отже, створені плівкові композитні структури мають значно більшу чутливість, а отже, певну селективність до аміаку у порівнянні з ацетоном та пентаном.

4. Висновки

У роботі запропоновано новий газосенсорний матеріал для кількісного оптичного виявлення аміаку в повітрі. Матеріал синтезований на основі комплексу флуоресцентного барвника кумарин 7 з квантовими точками (CdTe) та полімерних матриць етиленвінілацетату з шаром сорбенту SiO₂. Зразки були отримані шляхом пошарового нанесення на скляні підкладки, що дозволило створити тонкошаровий композитний матеріал (~60 мкм), який є простим у виготовленні, а також має стабільні сенсорні властивості та гарну фотостабільність.

Зміна інтенсивності флуоресценції газочутливого матеріалу після його взаємодії з аміаком у повітрі в діапазоні 0–10 ppm має лінійну залежність від концентрації NH₃. Найнижча експериментально визначена чутливість отриманого матеріалу до аміаку (досягнута на цей час) становить 0,5 ppm.

Отримані композитні структури можуть відновлювати інтенсивність своєї флуоресценції, а отже і свої сенсорні властивості, після повного циклу регенерації (введення аміачно-повітряної суміші). Крім того, існує можливість багаторазового використання одного й того самого зразка.

Створений газочутливий композитний матеріал демонструє селективність відгуку на аміак у присутності інших газів основної групи летких молекул-біомаркерів, а саме ацетону та пентану.

Під час дослідження зразків синтезованого матеріалу при контакті з молекулами аміаку було зареєстровано зниження інтенсивності флуоресценції, що, ймовірно, пояснюється явищем статичного гасіння флуоресценції комплексу кумарин 7 з квантовою точкою (CdTe). Цей комплекс, у свою чергу, при взаємодії з молекулами аміаку утворює комплекс катіон амонію–аніон кумарину.

Створений газочутливий композитний матеріал дозволяє виявляти наявність аміаку в повітрі на рівні концентрації 0,5–10 ppm флуоресцентним методом. Це відповідає вимогам чутливості для виявлення низьких концентрацій аміаку та його кількісного визначення у видиху людини. Новий матеріал може бути застосований при створенні компактних оптичних сенсорів або сенсорів аміаку для неінвазивної діагностики захворювань у медичних закладах.

1. J. Hunt. Exhaled breath condensate: an evolving tool for non-invasive evaluation of lung disease. *J. Allergy Clin. Immun.* **110**, 28 (2002).
2. Ti-Wen Sung, Yu-Lung Lo. Ammonia vapor sensor based on CdSe/SiO₂ core-shell nanoparticles embedded in sol-gel matrix. *Sensor Actuat. B* **188**, 702 (2013).
3. C. Preininger, G.J. Mohr, I. Klimant, O.S. Wolfbeis. Ammonia fluorosensors based on reversible lactonization of polymer-entrapped rhodamine dyes, and the effects of plasticizers. *Anal. Chim. Acta.* **334**, 113 (1996).
4. M. Phillips, K. Gleeson, J.M. Hughes, J. Greenberg, R.N. Cataneo, L. Baker, W.P. McVay. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: A cross-sectional study. *Lancet* **353**, 1930 (1999).
5. B. Timmer, W. Olthuis, A. van den Berg. Ammonia sensors and their applications—a review. *Sensor. Actuat. B* **107**, 666 (2005).
6. N.T. Brannelly, J.P. Hamilton-Shield, A.J. Killard. The measurement of ammonia in human breath and its potential in clinical diagnostics. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**, 1930 (2016).
7. V.P. Mitsai, A.G. Misyura, S.V. Kryvets, Ya.P. Lazorenko. Fluorescence properties of complexes of coumarin derivatives/CdTe quantum dots under interaction with ammonia molecules in microconcentrations. *J. Nano-Electron. Phys.* **8**, 04032 (2016).
8. *NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th edition.* Edited by P.M. Ellen, M.E. Cassinell (CBC NIOSH, 1994).
9. H.M. Baker, K.F. Alzboon. Spectrophotometric determination of ammonia using ninhydrin assay and kinetic studies. *Eur. J. Chem.* **6**, 135 (2015).
10. N.M. Mule, D.D. Patil, M. Kaur. A comprehensive survey on investigation techniques of exhaled breath (EB) for diagnosis of diseases in human body. *Inform. Med. Unlock.* **26**, 100715 (2021).
11. C. Wang, P. Sahay. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral finger-prints, and detection limits. *Sensors-Basel* **9**, 8230 (2009).
12. В.А. Клименко, Д.Н. Криворотько. Анализ выдыхаемого воздуха как маркер биохимических процессов в организме. *Здоровье ребенка* **28**, 138 (2011).
13. B. Timmer, W. Olthuis, A. Berg. Ammonia sensors and their applications – a review. *Sensor. Actuat. B* **107**, 666 (2005).

14. C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes, E. Obermeier. Gas-sensing characteristics of modified-MoO₃ thin films using Ti-overlayers for NH₃ gas sensors. *Sensor. Actuat. B* **64**, 193 (2000).
15. A. Lobnik, M. Turel, S.K. Urek. Optical chemical sensors: design and applications. In: *Advances in Chemical Sensors*. Edited by Wen Wang (IntechOpen, 2012), Chap. 1.
16. Xi Li, Zheng Li, Ying-Wei Yang. Tetraphenylethylene-interweaving conjugated macrocycle polymer materials as two-photon fluorescence sensors for metal ions and organic molecules. *Adv. Mater.* **30**, (2018).
17. A.C. Sedgwick, L. Wu, H.-H. Han, S.D. Bull, X.-P. He, T.D. James, J.L. Sessler, B.Z. Tang, H. Tian, J. Yoon. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 8842 (2018).
18. V.P. Mitsai, Ya.P. Lazorenko, A.G. Misyura, S.O. Mamilov. Gas-sensing fluorescent nanostructured composites with coumarin dyes and CdTe semiconductor nanoparticles for non-invasive medical diagnostics. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **19**, 941 (2021).
19. Xiyun Zhan, Yanjun Liu, Fei Wang, Dongyu Zhao, Kun-Lin Yang, Dan Luo. A highly sensitive fluorescent sensor for ammonia detection based on aggregation-induced emission luminogen-doped liquid crystals. *Soft Matter* **18**, 7662 (2022).
20. M. Maierhofer, V. Rieger, T. Mayr. Optical ammonia sensors based on fluorescent aza-BODIPY dyes—aflexible toolbox. *Anal. Bioanal. Chem.* **412**, 7559 (2020).
21. Xuelian Liu, Min Ye, Fangyuan Lin, Ling-ou Yang, Jie Lin, Yaqi Jiang, Dongjie Tian, Xi Chen. Fluorescence sensing of ammonia in water using lead-free perovskite Cs₂AgInCl₆:Bi. *Microchem. J.* **192**, 108913 (2023).
22. Yuhang Qian, Jiani Li, Mingyang Ji, Jundan Li, Anan Liu, Dongge Ma, Yaohui Zhu. Fluorescence sensing of picomolar ammonia by covalent organic framework. Preprint available on *ChemRxiv* (2022).
23. J.N. Kamp, L.L. Sorensen, M.J. Hansen, T. Nyord, A. Feilberg. Low-cost fluorescence sensor for ammonia measurement in livestock houses. *Sensors* **21**, 1701 (2021).
24. Wanting Yang, Wenlin Feng, Xiaozhan Yang, Hongliang Chen, Ying He, Dashen Deng, Zhiqing Peng. Optical ammonia sensor based on ZnO:Eu²⁺ fluorescence quenching nanoparticles. *Z. Naturforsch. A* **73**, 781 (2018).
25. Guangjie Song, Di Jiang, Jianchang Wu, Xiangzhong Sun, Mengyu Deng, Lei Wang, Changxiang Hao, Jiayan Shi, Hongtian Liu, Yanqing Tian, Meiwan. An ultrasensitive fluorescent breath ammonia sensor for noninvasive diagnosis of chronic kidney disease and helicobacter pylori infection. *Chem. Eng. J.* **440**, 135979 (2022).
26. C.A. Parker. *Photoluminescence of Solutions: With Applications to Photochemistry and Analytical Chemistry* (Elsevier, 1968) [ISBN: 0444407634, 9780444407634].
27. Н.М. Вигнан, О.В. Копач, Г.М. Окрепка, Ю.Б. Халавка. Безвипромінювальний резонансний трансфер енергії від квантових точок гадмій телуриду до наночастинок срібла у водному розчині. *Наук. вісн. Чернівецького унів. Хімія* **640**, 114 (2013).
28. R.E. Bailey, A.M. Smith, S. Nie. Quantum dots in biology and medicine. *Physica E* **25**, 1 (2004).

Одержано 08.12.24

V.P. Mitsai, V.O. Golub

COMPOSITE FILM STRUCTURES WITH FLUOROPHORES AND CdTe QUANTUM DOTS FOR SELECTIVE FLUORESCENT DETECTION OF AMMONIA MOLECULES AT ULTRA-LOW CONCENTRATIONS

The work presents the results of the synthesis and investigation of the spectral-fluorescence characteristics of gas-sensing film composite structures based on ethylene vinyl acetate (EVA), microporous silicate sorbent SiO₂, colloidal quantum dots of CdTe, and fluorescently active dyes of the coumarin group. An increase in the fluorescence intensity of the alcohol solution of the coumarin 7 dye is revealed upon the addition of a solution of colloidal CdTe quantum dots ($\lambda = 530$ nm) due to the Förster resonance energy transfer (FRET). It is experimentally established that the synthesized gas sensor structures had a fluorescent response to volatile ammonia molecules in a steam-gas sample in trace concentrations (0.5–10 ppm). Created gas sensor material demonstrates the ability to restore the initial sensor properties at the end of each measurement cycle. The proposed polymer structures have prospective in use as sensitive elements of fluorescent sensors of ammonia trace concentrations in air.

Keywords: ammonia, quantum dots, sensor films, coumarin dye.