

# Применение люминесцентных эффектов в квантовых точках $CdSe/CdS/ZnS$ для определения серосодержащих примесей в смесях углеводородов и нефтях

А.В. ДЕНЬГАЕВ<sup>1</sup>, И.М. ДРОЗДОВ<sup>1</sup>, А.В. ВАХИН<sup>2</sup>, В.А. ШИШУЛИН<sup>4</sup>, Б.В. САРГИН<sup>3</sup>, \* С.А. ПАВЛОВ<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

<sup>2</sup> Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

<sup>3</sup> НПО «Волна», Санкт-Петербург

<sup>4</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

<sup>5</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: \*chemlab@internet.ru

## Аннотация

Статья посвящена разработке нового метода анализа примесей серосодержащих соединений в смесях жидких углеводородов и соответствующих фракциях нефти, основанного на использовании эффекта тушения указанными соединениями фотолюминесценции квантовых точек на основе  $CdSe/CdS/ZnS$ . Контроль наличия таких примесей в образцах нефти представляется весьма важным для организации процессов её дальнейшей переработки и последующего широкого практического применения.

В работе используются специально разработанные методы синтеза квантовых точек на основе  $CdSe/CdS/ZnS$ , содержащих полупроводниковое ядро, покрытое составной оболочкой, состоящей из полупроводникового и диэлектрического слоёв, а также пористого слоя на основе фторсодержащего полимера. Эта методика позволила достичь высокого квантового выхода фотолюминесценции (80–90 %), высокой временной стабильности люминесценции в области 580–650 нм, а также хорошей совместимости квантовых точек с жидкими углеводородными средами. Для проведения анализа был изготовлен специальный люминесцентный сенсор, позволяющий проводить измерения концентрации органических серосодержащих примесей с высокой чувствительностью:  $10^{-5} - 10^{-4}$  мг/кг.

Методика малозатратна, позволяет использовать компактное оборудование и может использоваться для проведения оперативного анализа в режиме реального времени.

**Ключевые слова:** квантовые точки, люминесценция, оптические сенсоры, трансдюсеры, серосодержащие соединения, жидкие углеводороды, нефть

## Введение

Проблема очистки нефти и продуктов её переработки от примесей серосодержащих соединений весьма актуальна в нефтяной отрасли. Установление состава и природы указанных примесей необходимо в первую очередь для организации последующей технологии переработки нефти и нефтепродуктов. Здесь основная и наиболее важная стадия – аналитическое определение серосодержащих примесей, таких как: элементарная сера, сероводород ( $H_2S$ ), меркаптаны ( $R-SH$ ), сульфиды ( $R'-S-R$ ), дисульфиды ( $R''-S-S-R$ ), производные тиофена ( $C_4H_4S$ ), эфиры серной кислоты, сульфокислоты, высокомолекулярные сернистые соединения, а также сложные соединения серы, содержащие кислород и азот.

На сегодня известен целый ряд методов для проведения таких анализов, но важно отметить, что они требуют использования весьма сложного дорогого оборудования и трудоёмких операций, как, например, достаточно долгой и трудоёмкой подготовки проб с использованием множества реактивов, посуды и сложных лабораторных приборов. Наиболее распространены методы на основе газовой хроматографии [1] и ИК-спектроскопии [2]. Кроме того, используются окислительное сжигание и электрохимическое детектирование, а также методы, основанные на рентгенофлуоресцентной спектроскопии [3, 4], ионометрические [5], атомно-эмиссионные [6] и некоторые другие. Однако указанные методы имеют целый ряд принципиальных недостатков, дороги и трудоёмки и применимы только в лабораторных условиях. При этом подготовка необходимых растворов и проведение прочих аналитических процедур до-

статочно времязатратны, что делает невозможным использование этих методов для мониторинга в режиме реального времени.

В настоящей работе предлагается использовать для анализа серосодержащих примесей их способность оказывать влияние на люминесцентные свойства квантовых точек (КТ). При этом синтезированные на основе халькогенидов кадмия и цинка КТ  $CdSe/CdS/ZnS$  являются люминофорами с квантовым выходом, приближающимся к 100 %. При этом интенсивность свечения их в общем случае существенно зависит от среды, в которой они находятся. Так, люминесцентные свойства этих КТ весьма чувствительны к межфазным процессам, протекающим при адсорбции на их поверхности органических соединений серы. Данное обстоятельство делает возможным эффективное применение указанных материалов в трансдюсерах оптических сенсоров для анализа указанных примесных соединений [7, 8].

Анализ светового поля в люминесцентных (флуоресцентных) оптических слоях подобного типа сенсоров проведён нами в работе [9], где было установлено, что эффективность тушения люминесценции достаточно высока и может быть положена в основу трансдюсерного действия таких сенсорных устройств. При этом установленные эффекты тушения позволяют разработать новые эффективные методы анализа нефтепродуктов на содержание в них серы.

## Экспериментальная часть

В работе использовались специально синтезированные коллоидные полупроводниковые люминофоры на основе соединений типа  $CdSe/CdS/ZnS$

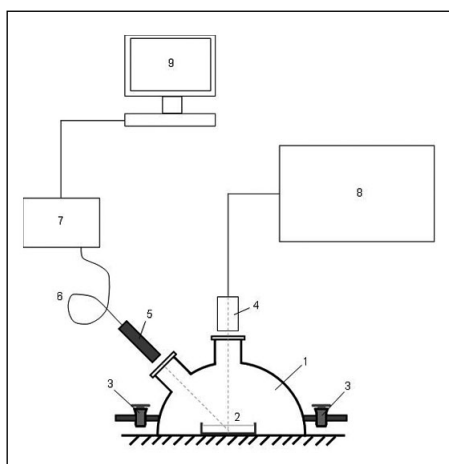


Рис. 1. Устройство ячейки для испытания сенсора с чувствительным элементом на основе КТ: 1 – сосуд для создания газовой среды; 2 – кювета для размещения чувствительного элемента в жидком образце; 3 – краны для введения паров; 4 – источник возбуждающего излучения; 5 – приёмник люминесцентного излучения; 6 – световод; 7 – блок малогабаритного (волоконно-оптического) USB-спектрометра FLAME-S-UV-VIS; 8 – блок питания источника излучения; 9 – компьютер

(КТ). Синтез ядер КТ проводился методом горячей инъекции металлоорганических прекурсоров в среде алкилфосфинов (в частности, триоктилфосфина). В качестве прекурсоров использовались диметил или стеарат кадмия в растворе октадецена. Для повышения квантового выхода люминесценции использовался метод эпитаксиального нанесения полупроводниковой оболочки  $CdS/ZnS$  после выделения ядер  $CdSe$ . Выделение ядер проводилось осаждением метанолом с последующим центрифугированием и диспергированием в гексане.

Характеристический размер синтезированных ядер, определённый по положению максимума пика экситонного поглощения [10], составлял 4,0–4,5 нм. Для повышения стабильности КТ и увеличения квантового выхода полученные ядра  $CdSe$  покрывались оболочкой из  $ZnS$ . В результате получались КТ с пиковой длиной волны излучения  $\lambda_{max}$  635 нм и квантовым выходом 85 %, измеренным по роданину ( $\lambda_{max}$  610 нм) в метаноле.

Далее для изготовления чувствительного элемента синтезированные КТ вводились в пористую плёнку на основе фторсодержащего сополимера этилена с тетрафторэтиленом

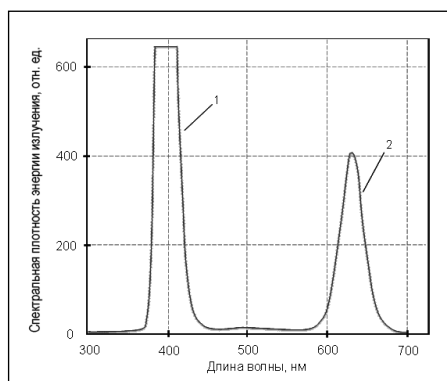


Рис. 2. Спектры возбуждающего излучения (1) и излучения чувствительного элемента, содержащего применённые синтезированные КТ  $CdSe/CdS/ZnS$  в пористой матрице из фторсодержащего полимера (2)

(*F-42*)<sup>1</sup>. Сначала готовился 5-% раствор сополимера в тетрагидрофуране. Затем в раствор вводились КТ из расчёта 3 мг/л, после чего туда же добавлялся изопропанол (в качестве осадителя), до начала осаждения, и затем проводилась отливка плёнки путём испарения на поверхности стекла. Полученные микропористые плёнки имели толщину 1,0–1,5 мм и использовались в качестве чувствительного элемента сенсора. Предварительные исследования показали высокую коллоидную стабильность и фотостабильность КТ в матрице указанного фторсодержащего сополимера. Можно полагать, что проведённая модификация приводит к эффективной пассивации поверхностных электронных состояний, при этом ни вода, ни другие полярные растворители не оказывают заметного влияния на характер флуоресценции. Для стабилизации поверхности в ряде случаев использовалась меркаптопропионовая кислота.

Использовалась специально сконструированная ячейка, позволяющая проводить измерения как в газовой, так и в жидкой углеводородных средах, содержащих примеси серы. Устройство ячейки (в лабораторном варианте) приведено на рис. 1.

Ячейка содержит камеру для ввода паров аналита 1, кювету для размещения чувствительного элемента 2, краны для напуска паров 3. В качестве источника возбуждающего излучения использовался светодиод с  $\lambda_{max}$  395 нм, а в качестве приёмника излучения – специальное входное устройство (5) блока USB-спектрометра 7, связан-

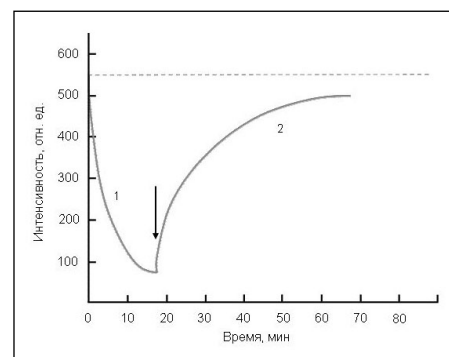


Рис. 3. Кинетика падения интенсивности свечения чувствительного элемента (участок 1) при введении пробы исследуемого образца смеси углеводородов, содержащих примеси серы, в кювету и восстановления этой интенсивности (участок 2) при замене указанной смеси на смесь углеводородов, не содержащую примесей серы

ного с компьютером 9. Возбуждающее излучение от источника 4 направлялось по нормали к поверхности трансдьюсера, а люминесцентное излучение из кюветы регистрировалось под углом 45° к поверхности образца в ней, как рекомендовано в [11].

В получаемых таким образом спектрах возбуждающего излучения и излучения чувствительного элемента (рис. 2) кривая 1 представляет диффузно уширенную полосу возбуждающего излучения с  $\lambda_{max}$  395 нм, а кривая 2 – люминесцентное излучение КТ с  $\lambda_{max}$  633 нм.

Для проведения измерений в жидкой фазе исследуемый раствор наносится на чувствительный элемент, размещённый в кювете 2 (рис. 1). Наблюдаемая кинетика изменения аналитического сигнала от сенсора, обусловленная введением исследуемой пробы в кювету и её последующим удалением, приведена на рис. 3. Кинетика изменения интенсивности люминесценции при периодическом введении пробы в ячейку приведена на рис. 4. Эти измерения были сделаны для подтверждения воспроизводимости показаний сенсора. Видно, что процесс измерения хорошо воспроизводим, причём исходное значение после удаления определяемого компонента восстанавливается более чем на 90 %.

## Результаты и обсуждение

Измерениями показано, что серосодержащие примеси в жидких углеводородах – эффективные тушители флуоресценции использованных КТ. Механизм тушения в данной сис-

<sup>1</sup> *F-42* представляет собой статистический сополимер (60:40) тетрафторэтилена и винилиденфторида.

теме достаточно сложен и может обуславливаться как динамическим, так и статическим процессами. В случае динамического процесса тушитель должен диффундировать к поверхности КТ в течении времени их возбуждённого состояния. В результате контакта с тушителем КТ возвращаются в основное состояние путём безызлучательного перехода энергии возбуждения в другие виды. В случае статического тушения между тушителем и КТ образуется комплекс, который по ряду причин не флуоресцирует.

В общем случае динамическое тушение описывается уравнением Штерна-Фольмера:

$$I_0 / I = 1 + K_d [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q], \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии тушителя,  $k_q$  – константа скорости тушения,  $\tau_0$  – время затухания флуоресценции в отсутствие тушителя,  $[Q]$  – концентрация тушителя,  $K_d = k_q \cdot \tau_0$  – штерн-фольмеровская константа тушения.

Другой вероятный процесс здесь, по-видимому, – адсорбция серосоединений на поверхности нанокристаллов с образованием нефлуоресцирующих в спектральном интервале 350–800 нм комплексов. Важно отметить, что с этим обстоятельством связано и то, что изменение интенсивности свечения КТ не сопровождается изменением его  $\lambda_{\max}$ . Этот же механизм в ряде случаев характерен для процессов фотолюминесценции полупроводниковых нанокристаллов [12]. При этом десорбция молекул тушителя с поверхности нанокристаллов закономерно приводит к восстановлению интенсивности свечения.

Для обоих типов тушения экспериментальные зависимости указанной интенсивности от концентрации тушителей могут аппроксимироваться в координатах уравнения, аналогичного уравнению (1), [13]:

$$A / A_0 = 1 + k_s C, \quad (2)$$

где  $A$  и  $A_0$  – уровень аналитического сигнала сенсора в присутствии и в отсутствие определяемого компонента,  $k_s$  – эффективная константа тушения,  $C$  – концентрация анализируемого примесного компонента.

Таким образом, наблюдаемая линейность Штерна-Фольмера, ещё

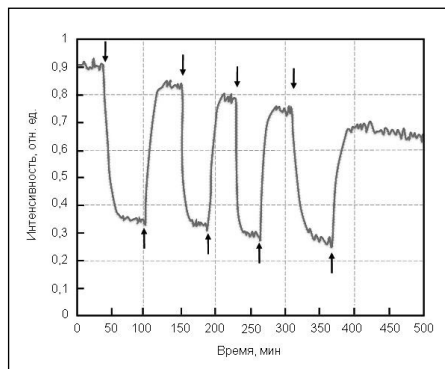


Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности свечения чувствительного слоя при периодическом введении в ячейку пробы. Стрелка, направленная к оси времени (вниз), отмечает момент введения, а направленная в противоположную сторону (вверх) – выведения пробы из ячейки и замены чистым растворителем. Концентрация серосодержащей примеси –  $10^{-4}$  мг/кг

не доказывает динамический характер тушения флуоресценции. В случае статического тушения зависимость (2), в общем, идентична получаемой для динамического тушения за исключением того, что константа скорости тушения здесь заменяется константой ассоциации. Скорее всего, в нашем случае тушение серосодержащими примесями происходит одновременно по разным механизмам.

Результаты аппроксимации, приведённые на рис. 5, позволили оценить предел обнаружения изученных интересующих нас примесей, который составил примерно  $2 \cdot 10^{-4}$  мг/кг, а также среднеквадратичную погрешность, которая составила  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/кг. Динамический диапазон измерений в области концентраций примеси от 30 мкг/л до 40 мг/л при этом составляет не менее 70 дБ. Важно отметить, что эти значения по порядку величины соответствуют дорогостоящим приборным методам определения, в частности, спектральным и рентгенофлуоресцентным.

### Заключение

В настоящей работе впервые изучено влияние органических серосодержащих соединений на особенности флуоресценции КТ на основе коллоидного полупроводникового материала  $CdSe/CdS/ZnS$ . Установлено, что указанные серосодержащие соединения – эффективные тушители флуоресценции КТ. Предполагается что эффект тушения обусловлен как процессом безызлучательного переноса энергии между

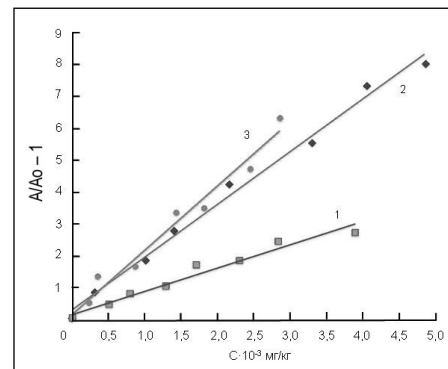


Рис. 5. Зависимости интенсивности свечения в координатах уравнения Штерна-Фольмера для добавок этилмеркаптана (1), дисульфида (2) и тиофана (3) в смеси высококипящих углеводородов

донором и акцептором, так и возможностью образования нефлуоресцирующих в спектральном интервале 350–800 нм комплексов серосодержащих соединений с поверхностью КТ. Важно отметить, что экспериментальная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя в обоих случаях может приближённо описываться уравнением, аналогичным уравнению Штерна-Фольмера.

Для решения поставленных задач в работе была разработана методика синтеза КТ, позволяющая не только получать высокий квантовый выход люминесценции, но и обеспечивающая их высокие фото- и коллоидную стабильности в интересующих нас средах. Разработаны методы введения синтезированных КТ во фторполимерную матрицу, которая была далее использована для изготовления сенсора. Разработанные нами методы синтеза и модификации поверхности КТ были впервые использованы в создании люминесцентного сенсора для анализа серосодержащих примесей в нефти.

Разработанный метод анализа является высокопроизводительным, весьма чувствительным, не требует трудоёмкой пробоподготовки и использования сложного и дорогостоящего оборудования. Метод применим в режиме анализа как в реальном времени, так и в полевых условиях.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Астахов А.В. Определение соединений серы в нефтепродуктах // Аналитика. – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 144–149.
2. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК-спектроскопия в анализе неф-

ти и нефтепродуктов // Вестн. Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 869–874.

3. *Гоганов А.Д.* Рентгенофлуоресцентные энергодисперсионные анализаторы лёгких элементов на базе газовых пропорциональных счётчиков / Автореф. дис. ... к-та техн. наук. – Санкт-Петербург, 2008.

4. *Новиков Е.А.* Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – №№ 1, 3–5.

5. *Кисметова А.Л., Гумаров М.Х., Нуртаева Ж.Т., Гильмутдинов А.Т.* Методы определения серосодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах // Научное обозрение. – 2012. – № 1. – С. 39–43.

6. *Гоганов А.Д., Королёв В.В., Котович И.В., Ковалёв В.А., Летягин Ю.И., Мистибовская Л.Е., Плотников Р.И.* Измерение массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах. – М.: Мир измерений, 2004. – 39 с.

7. *Антипов Е.М., Корякин С.Л., Максимова Е.Ю., Павлов С.А., Шерстнева Н.Е.* Особенности формирования цветности излучения дисперсий квантовых точек  $CdSe/CdS/ZnS$  в многокомпонентных системах // Светотехника. – 2017. – № 4. – С. 31–34.

8. *Павлов С.А., Крикушенко В.В., Антипов Е.М., Воронец Н.Б., Максимова Е.Ю., Шерстнева Н.Е., Корякин С.Л.* Светоотдача и эффективность флуоресценции полимерных слоёв, содержащих коллоидные полупроводниковые люминофоры на основе квантовых точек  $CdSe/CdS/ZnS$  // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119, № 2. – С. 153–157.

9. *Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В., Антипов Е.М.* Анализ светового поля в флуоресцентных оптических слоях с квантовыми точками на основе  $CdSe/CdS/ZnS$  // Светотехника. – 2019. – № 1. – С. 73–76.

10. *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. – Vol. 15, No. 14. – P. 2854–2863.

11. Цвет в промышленности / Под ред. Р. МакДональда. – М.: Логос, 2002. – 579 с.

12. *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. – 2015. – Vol. 633. – P. 65–76.

13. *Keizer J.* Nonlinear fluorescence quenching and the origin of positive curvature in Stern-Volmer plots // Journal of the American Chemical Society. – 1983. – Vol. 105, No. 6. – P. 1494–1498.



**Деньгаев Алексей Викторович**, кандидат техн. наук. Окончил в 2001 г. Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина. Доцент кафедры разработки и эксплуатации нефтяных месторождений

Российского государственного университета (НИУ) нефти и газа имени И.М. Губкина. Область научных интересов: скважинная добыча нефти, техника и технология добычи нефти, эксплуатация скважин в осложнённых условиях



**Дроздов Илья Михайлович**, инженер. Окончил в 2022 г. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Магистрант этого вуза. Область научных интересов: эксплуатация скважин в осложнённых условиях, скважинная добыча нефти



**Саргин Борис Викторович**, инженер. Генеральный директор компании «НПО «Волна». Область научных интересов: исследование и разработка систем подготовки нефти с применением ультразвуковых технологий



**Вахин Алексей Владимирович**, кандидат техн. наук. Окончил в 1998 г. Казанский государственный технологический университет. Ведущий научный сотрудник Казанского (Приволжского) федерального университета. Область научных интересов: методы увеличения нефтеотдачи пластов, внутрипластовое горение



**Шишулин Владимир Андреевич**, инженер. Окончил в 2021 г. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. Аспирант этого вуза. Область научных интересов: эксплуатация скважин в

осложнённых условиях, скважинная добыча нефти



**Павлов Сергей Алексеевич**, доктор хим. наук, профессор. Окончил в 1976 г.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. Гл. специалист кафедры химической технологии полимерных композиционных материалов и покрытий этого вуза. Область научных интересов: электронная и флуоресцентная спектроскопия, спектроскопия диффузного рассеяния, техническая колористика, разработка люминесцентных сенсоров для анализа жидких и газовых сред

позволяет анализировать жидкие и газовые среды

## Круглосуточные солнечные башни могут удвоить выработку энергии

Исследователи из Катара и Иордании разработали систему, которая обещает вдвое увеличить выработку энергии существующими солнечными электростанциями. Объединив две концепции – систему восходящего солнечного потока и структуру охлаждающего нисходящего потока, – исследователи разработали модель, которая может генерировать 753 МВт·ч энергии в год.

Истоки системы, известной как Солнечная башенная электростанция, восходят к 1982 г., когда испанские инженеры построили башню, похожую на дымоход, с механической турбиной в основании. Воздух внутри башни нагревался за счёт поглощения солнечного излучения, подобно теплице. По мере нагревания воздуха создавался восходящий поток, который поднимался и приводил в действие ветряные турбины, которые, в свою очередь, вырабатывали электроэнергию.

Эта модель не получила широкого распространения из-за огромных размеров конструкции и её высокой стоимости, однако специалисты из Школы инженерных технологий Технического университета Аль-Хуссейн в Иордании разработали улучшенную систему восходящего потока и внедрили технологию нисходящего потока для достижения лучших результатов. Система нисходящего потока, как и система восходящего, сосредоточена на высокой башне. Насосы доставляют наверх воду, где тёплый воздух собирается и охлаждает её. Более холодный воздух становится более плотным, чем наружный, проходит через цилиндр и приводит в действие базовую турбину, которая вырабатывает электроэнергию.

Модель называется солнечной системой с двойной технологией (*Twin Technology Solar System, TTSS*). Высота башни с восходящим потоком  $TTSS$  – 198,73 м, диаметр – 13,72 м. Башню с восходящим потоком окружают десять башен с нисходящим потоком. Электроэнергия продолжает вырабатываться ночью, поскольку воздух от дневного солнечного света сохраняет тепло.

techxplore.com  
06.12.2023