

УДК: 543-1

Капиллярный электрофорез CdTe квантовых точек

Калганова Н.В., Грибова Е.Д., Андреев Е.В.

Государственный «Университет «Дубна»

Дубна, Россия, e-mail: kalganova-n@mail.ru

Разработан способ определения CdTe квантовых точек методом капиллярного электрофореза. Показано, что добавление в состав фонового электролита катионных поверхностно-активных веществ позволят анализировать гидрофильные квантовые точки в условиях системы капиллярного электрофореза с источником высокого напряжения отрицательной полярности.

Методом капиллярного электрофореза проведён мониторинг процессов синтеза данных квантовых точек, а также их деградации при хранении. Исследуемые CdTe квантовые точки были неустойчивы и с течением времени агрегировали.

Ключевые слова: квантовые точки, капиллярный электрофорез, поверхностно-активного вещества.

Capillary electrophoresis of CdTe quantum dots

Kalganova N.V., Gribova E.D., Andreev E.V.

State «University «Dubna»

Dubna, Russia, e-mail: kalganova-n@mail.ru

A method for determining CdTe quantum dots by capillary electrophoresis has been developed. It is shown that the addition of cationic surfactants to the composition of the background electrolyte will make it possible to analyze hydrophilic quantum dots under the conditions of a capillary electrophoresis system with a source of high voltage of negative polarity.

The capillary electrophoresis method was used to monitor the synthesis of these quantum dots, as well as their degradation during storage. The studied CdTe quantum dots were unstable and aggregated over time.

Keywords: quantum dots, capillary electrophoresis, surfactant.

Введение

Полупроводниковые нанокристаллы – квантовые точки (КТ), характеризуются малыми размерами (1 – 10 нм), что обуславливает возникновение квантово-размерного эффекта, при котором энергии электронов непосредственно зависят от степени пространственного ограничения их волновых функций. Данное явление позволяет регулировать эффективную ширину запрещённой зоны, а также коэффициент экстинкции, изменяя размер и форму нанокристалла [3].

Благодаря квантово-размерному эффекту КТ обладают уникальными физико-химическими свойствами, обуславливающими их широкое применение в различных областях, где требуются перестраиваемые оптические свойства (длины волн) – лазеры, солнечные батареи, фотоэлектрические преобразователи, светодиоды, осветительные панели и др. [4, 6]. Также КТ нашли применение в области клинической диагностики и

медицины в качестве флуоресцентных меток и фотосенсибилизаторов в составе лекарств для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [1, 8].

При исследовании свойств КТ и их конъюгатов с биомолекулами необходимо определять размеры образующихся частиц, разделять и анализировать смеси различных КТ и проводить аналитическое сопровождение процессов синтеза и конъюгации КТ с целью оптимизации условий получения КТ и их конъюгатов, а также проводить исследования процессов дегградации и агрегации КТ.

В связи с чем актуальной задачей является разработка быстрых и надёжных методов для проведения качественного и количественного анализа КТ в условиях, способствующих сохранению исходных состава и формы существования определяемых элементов.

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является хорошей альтернативой существующим методам анализа КТ [7, 9]. К преимуществам КЭ относятся высокая эффективность разделения, низкие пределы обнаружения, малый расход реактивов, проста пробоподготовки, надёжная работа капилляра с экономичными водными буферами, отсутствие насосов высокого давления [2].

Целью настоящей работы являлась разработка методики анализа CdTe квантовых точек метод капиллярного электрофореза.

Экспериментальная часть

Используемое оборудование: Система капиллярного электрофореза «Капель-105» со спектрофотометрическим детектором (диапазон длин волн 190 – 380 нм), диаметр кварцевого капилляра 75 мкм, эффективная длина 50 см и общая длина 60 см. Однолучевой сканирующий спектрофотометр Unico 2800 (Юнико). Источниками излучения служат дейтериевая и галогеновая лампы с диапазоном длин волн 190 – 1100 нм. Центрифуга MiniSpin, вариант исполнения MiniSpin Plus (Mini spin erpendorf). Весы аналитические AW-220 Shimadzu, стандартное отклонение – 0,1 мг.

Приготовление боратного буферного раствора молярной концентрации 20 мМ

Боратный буфер был приготовлен из фиксанала $C(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,1$ Н. Содержимое ампулы фиксанала тщательно вымывали дистиллированной водой в мерную колбу. Вещество в колбе растворяли и доводили объём до метки.

Приготовление раствора цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) молярной концентрации 0,01 М

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещали $(0,091 \pm 0,001)$ г ЦТАБ, добавляли 10 – 15 мл дистиллированной воды и перемешивали. После полного растворения объём раствора в колбе доводили до метки дистиллированной водой.

Приготовление фонового электролита (18,81 мМ тетрабората натрия, 0,1 мМ ЦТАБ, 5 % изопропилового спирта)

В виале вместимостью 15 – 20 мл смешивали 9,5 мл боратного буфера, 0,1 мл раствора ЦТАБ и 0,5 мл изопропилового спирта, тщательно перемешивали.

Анализ гидрофильных КТ методом капиллярного электрофореза

Целью настоящей работы была разработка способа определения состава реакционной смеси при синтезе CdTe-КТ методом водного коллоидного синтеза. Схематическое изображение синтезированных гидрофильных CdTe-КТ представлена на рисунке 1.

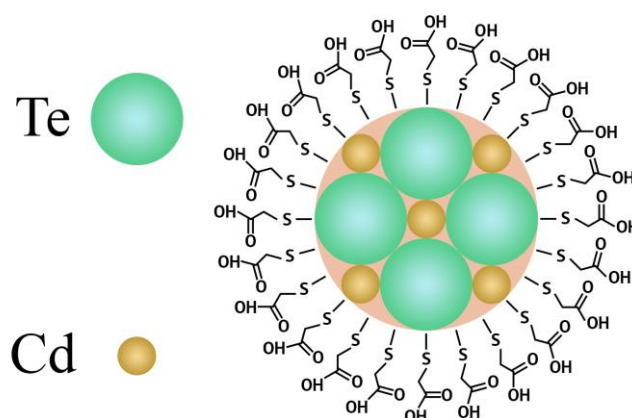
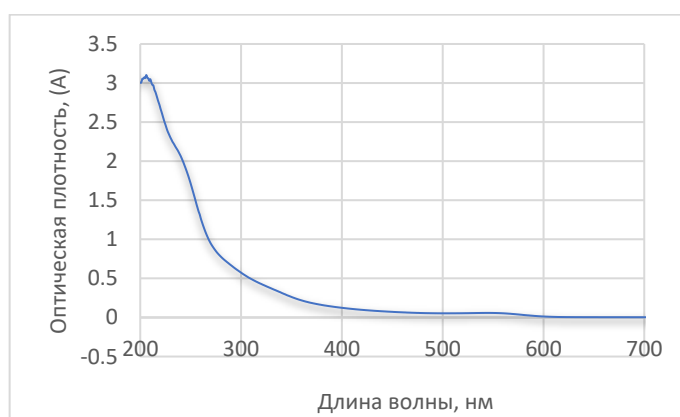
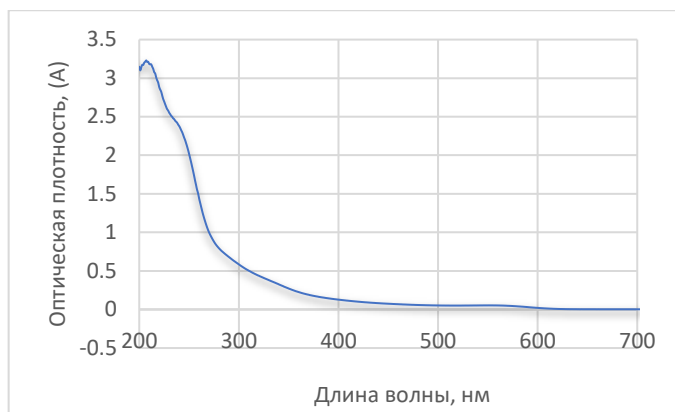


Рисунок 1. Схематическое изображение гидрофильных CdTe-КТ

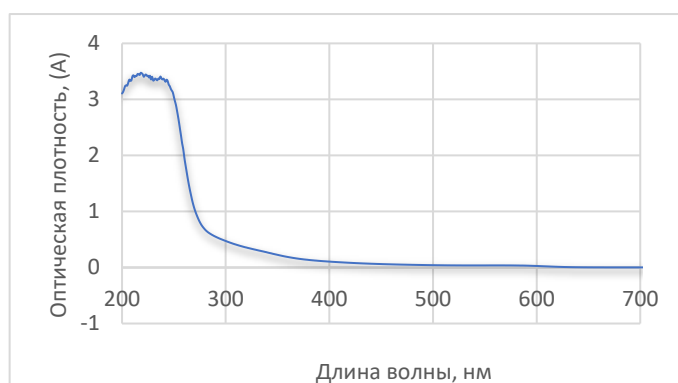
Значение длины волны для детектирования определяли по спектрам поглощения исследуемых КТ. Спектры гидрофильных CdTe-КТ, синтезированных в течение разного времени представлены на рисунке 2.



(a)



(б)

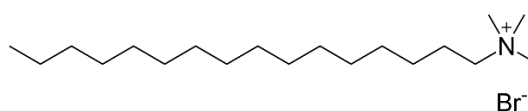


(в)

Рисунок 2. Спектры поглощения гидрофильных CdTe-КТ, синтезированных в течение а) 75 мин; б) 195 мин; в) 210 мин

На спектрах поглощения для всех CdTe-КТ наблюдается диапазон интенсивного поглощения света при 200 – 230 нм. Электрофоретическое определение КТ осуществляли при 220 нм.

Анализ синтезированных гидрофильных КТ проводили в условиях системы капиллярного электрофореза с источником высокого напряжения отрицательной полярности. Динамическую дезактивацию внутренней поверхности стенок капилляра обеспечивали добавлением в состав фонового электролита поверхностно-активного вещества (ПАВ). В качестве модификатора был выбран катионный ПАВ - цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ), механизм действия которого аналогичен, представленному на рисунке 3.



(а)

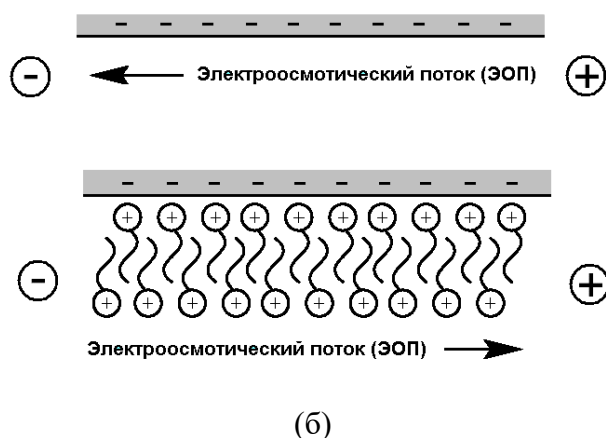
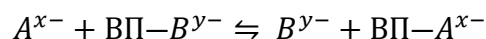


Рисунок 3. а) Структурная формула ЦТАБ; б) схема модификации поверхности кварцевого капилляра КПАВ [10]

При этом механизм разделения компонентов пробы носит гидрофобный или ионообменный характер:



где A^{x-} - анион аналита, B^{y-} - анион буфера, ВП - внутренняя поверхность капилляра [2].

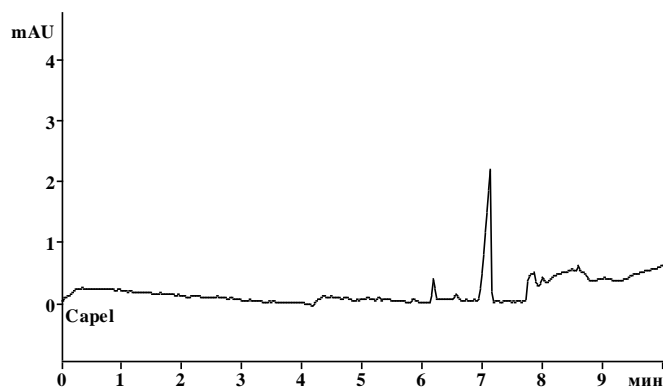
Введение в состав фонового электролита органического растворителя (от нескольких долей процента до 30% об.) способствует, с одной стороны, уменьшению гидрофобных взаимодействий между анализируемым компонентом и мицеллой. С другой стороны, повышению растворимости анализируемых соединений, делая капиллярный электрофорез пригодным для анализа веществ с ограниченной растворимостью в водных средах [5].

В качестве фонового электролита был выбран раствор, содержащий 18,81 мМ тетрабората натрия и 0,1 мМ ЦТАБ. Объемная доля изопропилового спирта в электролите составляла 5%. Для промывки кварцевого капилляра использовали 0,5 М раствор гидроксида натрия и 1 М раствор соляной кислоты. Растворы КТ для анализа методом КЭ были приготовлены путём разведения 100 мкл исходного раствора CdTe-КТ с концентрацией $5,46 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в 900 мкл воды. Все растворы центрифугировали при 5000 об/мин с целью дегазации при 5000 об/мин в течение 5 минут

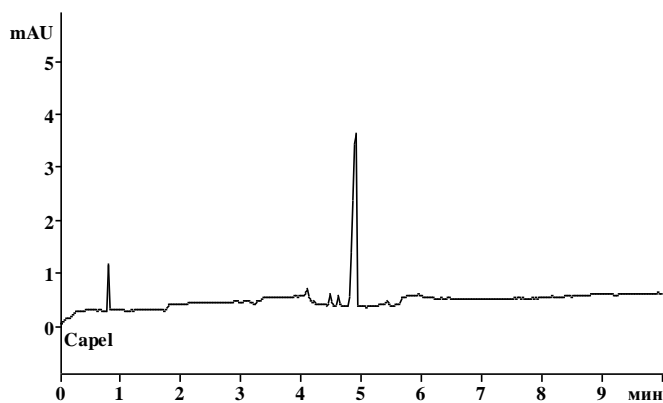
Обсуждение результатов

На рисунках 4 – 6 представлены электрофореграммы исследуемых CdTe-КТ, полученные через разные временные промежутки относительно времени приготовления растворов для анализа методом КЭ.

В данных условиях проведения анализа точки меньшего размера, имея большую электрофоретическую подвижность, будут быстрее перемещаться внутри капилляра. Следовательно, время их миграции будет меньше, чем КТ больших размеров.



(а)



(б)

Рисунок 4. Электрофореграммы CdTe-КТ, синтезированных в течении 195 мин, полученные в а) день разведения исходного раствора; б) спустя 5 дней после разведения. Условия анализа: 18,81 мМ боратный буфер, содержащий 0,1 мМ ЦТАБ, 5% изопропилового спирта, напряжение -25 кВ, длина волны детектирования – 220 нм

По прошествии нескольких дней на электрофореграммах для CdTe-КТ, синтезированных в течение 195 мин, наблюдается смещение, что может свидетельствовать о процессах ассоциации КТ. Таким образом КЭ позволяет отслеживать процессы, происходящие во время хранения синтезированных CdTe-КТ.

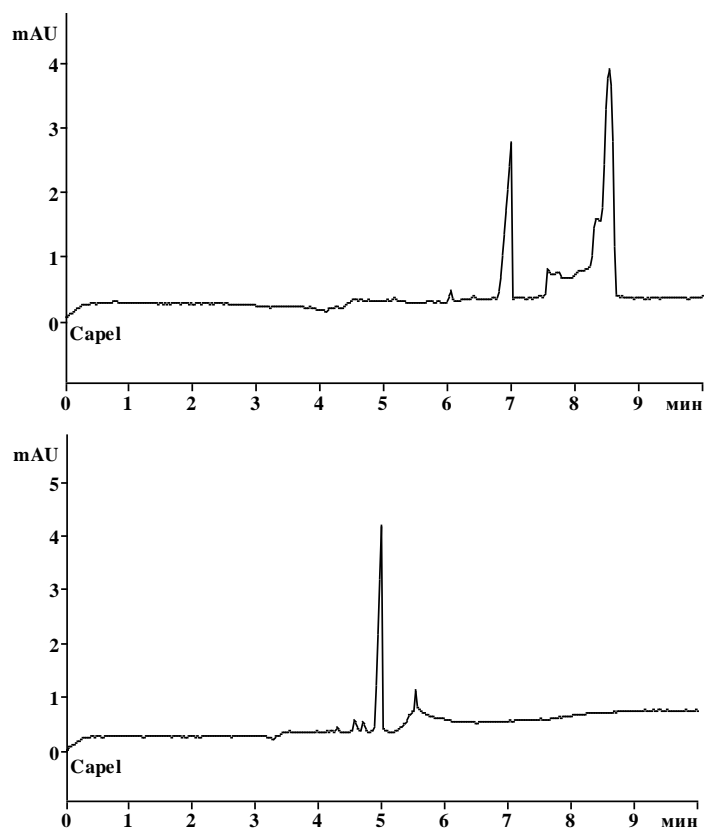
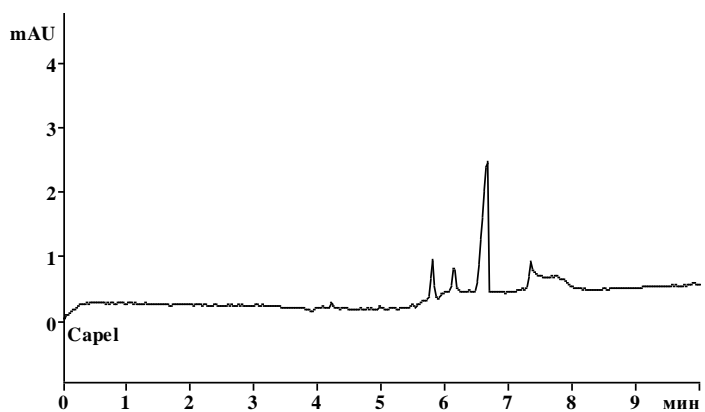
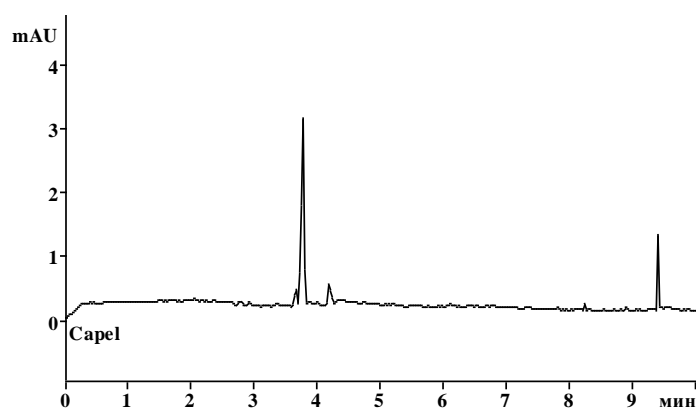


Рисунок 5. Электрофореграммы CdTe-КТ, синтезированных в течении 210 мин, полученные в а) день разведения исходного раствора; б) спустя 5 дней после разведения. Условия анализа: 18,81 мМ тетраборатный буфер, содержащий 0,1 мМ ЦТАБ, 5% изопропилового спирта, напряжение -25 кВ, длина волны детектирования – 220 нм

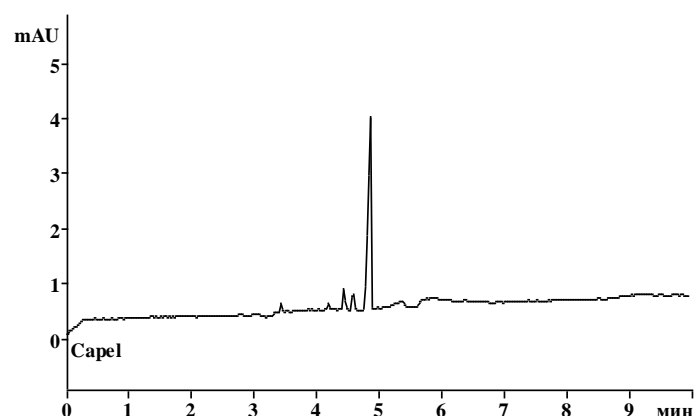
Такое же явление наблюдается и для образцов, синтезированных в течение 210 мин. Ранее наблюдавшиеся пики исчезли, спустя 5 дней наблюдается интенсивный пик, соответствующий времени миграции около 5 минут, что может свидетельствовать об ассоциации квантовых точек при их хранении в водном растворе.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 6. Электрофореграммы CdTe-КТ, синтезированных в течении 75 мин, полученные в а) день разведения исходного раствора; б) спустя 1 день после разведения; в) спустя 5 дней после разведения. Условия анализа: 18,81 мМ тетраборатный буфер, содержащий 0,1 мМ ЦТАБ, 5% изопропилового спирта, напряжение -25 кВ, длина волны детектирования – 220 нм

Для CdTe-КТ, синтезированных в течении 75 мин, электрофореграммы снимались чаще. Электрофореграмма рисунка 6 (б) демонстрирует образование КТ меньшего размера (время миграции около 4 мин) и более крупных КТ (время миграции при 9,5 мин). Однако по прошествии 5 дней наблюдается один общий пик, как и у других образцов.

Выводы

В ходе данной научно-исследовательской работы были подобраны условия проведения анализа гидрофильных CdTe-КТ методом капиллярного электрофореза с использованием в качестве добавки в составе фонового электролита ЦТАБ, для обеспечения быстроты проведения анализа, а также увеличения эффективности разделения.

В результате электрофоретического определения CdTe-КТ через определённые промежутки времени была выявлена тенденция данных КТ к образованию частиц близкого по значению диаметра. Данное явление может свидетельствовать о нестабильности их

исходного состояния. Причиной этого, вероятно, может служить недостаточная степень их очистки после синтеза от остатков стабилизатора и других реагентов.

Список используемой литературы

1. Гладышев П.П., Туманов Ю.В. и др. Квантовые точки в протеомных исследованиях и медицинской диагностике // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2018. — № 4. — С. 600-604.
2. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» // Санкт-Петербург. — 2008. — С. 15-29.
3. Олейников В.А. Квантовые точки в биологии и медицине // Природа. № 3. — 2010. — С. 22.
4. Тарасов С.А. Физико-технологические основы создания светоизлучающих и фотоприемных твердотельных приборов с заданными спектрально-энергетическими характеристиками: Диссерт. доктора техн. наук. Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». — 2016. — С. 326.
5. Юрьев А.В. Новые подходы в определении некоторых неорганических и органических анионов методом капиллярного электрофореза // Москва. — 2005. — С. 20-25.
6. Brichkin S.B., Razumov V.F. Colloidal quantum dots: synthesis, properties and applications // Russian Chemical Reviews. — 2016. — Т. 85. — №. 12. — С. 1306-1308.
7. Li Y. Q. et al. A highly efficient capillary electrophoresis-based method for size determination of water-soluble CdSe/ZnS core-shell quantum dots // Analytica chimica acta. — 2009. — Vol. 647. — № 2. — P. 219-225.
8. Pisanic T.R., Zhang Y. Quantum dots in diagnostics and detection: principles and paradigms // The Royal Society of Chemistry. — 2014. — P. 2970-2971.
9. Pyell U. Characterization of nanoparticles by capillary electromigration separation techniques // Electrophoresis. — 2010. — Vol. 31. — № 5. — P. 814-831.
10. Капиллярный электрофорез. [Электронный ресурс] // URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/analyt/chrom/part3.pdf> (дата обращения 14.03.2019)