

УДК 681.586.712:539.1

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp, 81.07.-b,
78.20.-e, 78.67.Hc

Люминесцентный сенсор на квантовых точках CdSe/CdS/ZnS для анализа I_2 в газовых и водно-спиртовых средах

С. А. Павлов, А. С. Павлов, Е. Ю. Максимова, А. В. Алексеенко, А. В. Павлов, Е. М. Антипов

Рассмотрена возможность использования сенсора с трансдьюсером, содержащим квантовые точки на основе полупроводникового коллоидного материала на основе CdSe/CdS/ZnS (квантовые точки) для анализа I_2 в газовых и жидких средах, в том числе в продуктах переработки облученного ядерного топлива. Установлен эффект сильного тушения люминесценции квантовых точек молекулярным йодом. Обсуждены возможные причины этого явления. Проведен синтез квантовых точек с полупроводниковой оболочкой с максимумом длины волны люминесценции при 633 нм. Проведена модификация их поверхности органосиланами, что позволило получить высокую фотостабильность, совместимость с водными и водно-спиртовыми средами, а также получить значение квантового выхода люминесценции не ниже, чем для квантовых точек до модификации (85%). Для получения чувствительного элемента квантовые точки были введены в пористую матрицу из фторсодержащего сополимера F-42. Приведена кинетика тушения и разгорания люминесценции в процессе сорбции и десорбции паров йода. Оценена чувствительность метода, которая составила 10^{-5} мг/л.

Ключевые слова: квантовые точки, люминесценция, тушение люминесценции, люминесцентные сенсоры, трансдьюсеры, биосенсоры.

Ссылка: Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю., Алексеенко А. В., Павлов А. В., Антипов Е. М. // Прикладная физика. 2018. № 5. С. 60.

Reference: S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko, A. V. Pavlov, and E. M. Antipov, Prikl. Fiz., No. 5, 60 (2018).

Введение

Одним из наиболее интересных и актуальных направлений развития современной аналитической химии является создание сенсоров, реагирующих на различные вещества. Устройства такого типа находят все более широкое применение в медицине, биологии, биохимии и экологической химии [1, 2].

В настоящее время важной областью применения сенсорных методов анализа является анализ I_2

как в газовых средах, так и растворах. Особую актуальность экологическому контролю йода в окружающей среде, в частности, придаёт интенсивное развитие атомной энергетики как в нашей стране, так и за рубежом. Россия входит в число немногих стран, которые обладают технологиями переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ). Эти технологии требуют разработки и создания высокочувствительных методов непрерывного контроля ряда биологически значимых продуктов деления ядерного топлива. К ним, в первую очередь, относятся изотопы йода, обладающие высокой биогенностью и степенью воздействия на организм человека [3].

В связи с важностью проблемы определения йода в окружающей среде разработка соответствующих методик была начата ещё в середине прошлого века. К таким традиционными аналитическим методам, в частности, относятся:

1) химические методы, в которых, в частности, проводится осаждение йодидов такими реагентами, как палладий, серебро и некоторые другие, для чего молекулярный йод предварительно

Павлов Сергей Алексеевич, профессор, д.х.н.
Павлов Алексей Сергеевич, инженер, к.х.н.
Максимова Елена Юрьевна, зав. лаб.
Алексеенко Антон Владимирович, инженер.
Павлов Александр Валерьевич, ассистент.
Антипов Евгений Михайлович, профессор, зав. кафедрой, д.х.н.
РХТУ им. Д. И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9.
Тел. 8(499) 978-97-18.
E-mail: chemlab.info@yandex.ru; maksimovalkm@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 16 сентября 2018 г.

© Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю., Алексеенко А. В., Павлов А. В., Антипов Е. М., 2018

переводится в растворимые йодиды, а также методом титрования [4];

2) фотометрические методы, основанные на измерении поглощения молекулярного йода в растворах некоторых органических растворителей или солей [5];

3) особый интерес для настоящей работы представляют существующие методы определения йода люминесцентными методами, при этом используется не собственно люминесценция самого йода, но влияние йода на флуоресценцию органических флуорофоров, таких как флюоресцеин, тиофловин и аналогичные (см., например, [6]).

Очевидно, что с точки зрения современных тенденций развития аналитической указанные методы имеют целый ряд принципиальных недостатков. Так, в частности, требуется достаточно долгая и трудоемкая пробоподготовка, требующая использования большого количества реактивов, посуды и приборов, использование которых возможно исключительно в лабораторных условиях. Подготовка необходимых растворов и проведение прочих аналитических процедур требует достаточно большого времени, что делает невозможным использование этих методов для мониторинга в режиме реального времени.

В настоящее время для определения долгоживущих изотопов йода используются нейтронно-активационный и масс-спектрометрический методы анализа [3, 7]. Эти методы характеризуются высокой обнаружительной способностью, однако требуют использования достаточно дорогого, сложного и громоздкого оборудования, а также сложной и продолжительной пробоподготовки.

Для контроля долгоживущих изотопов йода в реальном времени также используются методы, основанные на регистрации β -частиц или испускаемых γ -квантов. Кроме того, что эти методы требуют сложного и громоздкого оборудования, они пригодны лишь для высоких концентраций и характеризуются недостаточной чувствительностью [1, 2].

В качестве одного из наиболее перспективных методов детектирования изотопов йода, пригодных для решения современных задач ОЯТ, является лазерно-флуоресцентный метод [10]. Для формирования аналитического сигнала здесь используются процессы концентрационного тушения люминесценции непосредственно молекул йода, возбуждаемые He-Ne лазером. Метод характеризуется высокой чувствительностью ($5 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$), но, вместе с тем, имеет ряд недостатков, ограничивающих его практическое применение. Одним из таких недостатков здесь является важный вклад процессов тушения, протекающих по различным механизмам, в формирование интенсивности

сигнала. Здесь важно отметить, что молекула йода, характеризующаяся конфигурацией

$$(5p\sigma_u)^{n_1} (5p\pi_u)^{n_2} (5p\pi_g)^{n_3} (5p\sigma_u^*)^{n_4} \Sigma_g^+,$$

где $n_1 = 2$, $n_2 = n_3 = 4$ и $n_4 = 0$, имеет многочисленные возбужденные состояния, образуются за счет перехода одного или двух электронов с орбиталей σ_g , π_u и π_g на σ_u^* , причем важную роль в безызлучательном переносе энергии молекулой йода играют диссоциативные и столкновительные процессы как с другими тушителями, так и с самими молекулами йода [3]. Иными словами, вклад здесь вносит целый ряд процессов тушения люминесценции йода, таких как столкновительное тушение, зависящее от концентрации самого йода, присутствие молекул тушителей различной природы в анализируемой среде, а также присутствие соединений, способных к комплексообразованию с молекулами йода и некоторые др. Все это закономерно приводит к сложной (принципиально нелинейной) зависимости сигнала от концентрации целевого компонента. Кроме того, нам представляется весьма важным то, что лазерно-люминесцентные методы не позволяют проводить анализ в жидких средах.

Процессы тушения фотолюминесценции люминофора на основе нанокристаллов CdSe молекулярным йодом и йодистым фенилом были подробно изучены в работе [23].

В настоящей работе для детектирования молекулярного йода был использован установленный ранее эффект тушения йодом люминесценции квантовых точек на основе халькогенидов кадмия. Тушение йодом является проявление того важного обстоятельства, что люминесценция квантовых точек существенным образом зависит от свойств и состава окружающей среды. Так, в частности, люминесценция оказывается весьма чувствительной к межфазным процессам на поверхности квантовых точек, связанных с адсорбцией целого ряда соединений [11–15]. Можно полагать, что эффективность тушения люминесценции молекулярным йодом достаточно высока и вполне может быть положена в основу трансдьюсерного действия сенсорных устройств. Здесь следует отметить, что некоторые закономерности процесса тушения фотолюминесценции люминофора на основе нанокристаллов CdSe молекулярным йодом и йодистым фенилом были подробно изучены в работе [23]. Однако, в этой работе нет какого-либо упоминания о возможности применения исследованных закономерностей в сенсорах. Кроме того, использованные авторами нанокристаллы, строго говоря, не являются полноценными квантовыми точками в принятом понимании (см., например, [16]), так как не имеют полупроводниковой обо-

лочки на основе сульфидов кадмия и цинка и характеризуются весьма низким квантовым выходом люминесценции.

Другой важной особенностью молекулярного йода, как определяемого компонента, является возможность его нахождения как в жидкой, так и газовой средах. Йод характеризуется высокой растворимостью в органических растворителях, достаточно высокой растворимостью в воде и водно-спиртовых растворах. Так, растворимость молекулярного йода в воде при 20 °С составляет 0,28 г/л, а предельно допустимая концентрация (ПДК) существенно ниже – $0,128 \times 10^{-3}$ г/л. Наличие паров йода в воздухе связано с его высокой летучестью, давление паров йода в газовой фазе составляет при 20 °С – 31 мм рт.ст. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны достаточно низкая и составляет 10^{-3} мг/л [17]. В настоящей работе предлагается использование методики для детектирования йода как в газовой, так и в жидкой фазе.

Методика и техника эксперимента

Синтез ядер. В работе использовали специально полученные коллоидным синтезом люминофоры на основе CdSe/CdS/ZnS. Синтез ядер проводили методом горячей инъекции металлоорганических прекурсоров в среде алкилфосфинов (в частности триоктилфосфина). В качестве прекурсоров были использованы диметил или стеарат кадмия в растворе октадецена. Для повышения квантового выхода люминесценции был использован метод эпитаксиального нанесения полупроводниковой оболочки CdSe/ZnS после выделения ядер CdSe, аналогичный методу, использованному нами в работе [18]. Выделение ядер проводили путем осаждения метанолом с последующим центрифугированием и диспергированием в гексане. Характеристический размер ядер определяли по положению максимума пика экситонного поглощения [19].

Наращивание полупроводниковой оболочки. Далее использовали следующую методику наращивания полупроводниковой оболочки. Емкость, содержащую триоктилфосфиноксид (ТОРО) и гексилфосфоновую кислоту, дегазируют при 180 °С. Далее производилось добавление дисперсии синтезированных в октадеcene ядер и переведенных затем в гексан, после чего гексан упаривался при 80 °С. Затем емкость помещается в атмосферу аргона при 80 °С и перемешивается в течение двух часов после добавления дециламина. Сосуд нагревали до 160 °С и в нее добавляются растворы диэтилцинка и диметилкадмия в триоктилфосфине (ТОР) и гексаметилдисилила путем

инжектирования с низкой скоростью 2 мл/час в течение 2 часов. Емкость затем охлаждается до 80 °С и перемешивается в течение ночи для отжига поверхности. Квантовые точки CdSe/ZnS дважды осаждаются, как описано выше, редиспергируются в толуоле или гексане и фильтруются через микрофильтр 0,2 мкм. Таким образом были получены квантовые точки с максимумом эмиссии 635 нм и квантовым выходом 85 % измеренным по родамиону (610 нм) в метаноле.

Весьма важным в процессе приготовления квантовых точек является придание им гидрофильности и совместимости с водно-спиртовыми средами. В настоящей работе для этой цели были использованы методы стабилизации молекулами меркаптоуксусной кислоты [20].

Модификация органосилоксанами. Эффективной также оказалась модификация органосилоксанами, которые также могут выступать в роли замещающих лигандов и позволяют покрывать квантовые точки оболочками диоксида кремния. Этот метод позволяет получать плотную гидрофильную оболочку вокруг, которая необычайно стабильна как в водной, так и в водно-спиртовых средах [21, 22]. Используемая методика заключается в создании микроэмульсии на основе гексана, неионогенного ПАВ и воды. Затем в полученную микроэмульсию вводятся квантовые точки и тетраэтоксисилан с последующим перемешиванием в течении 24 часов. Через указанное время в реакционную смесь вводится аминопропилтриметоксисилан и полиэтиленоксид, после чего реакция проводится ещё в течении 24 часов. Модифицированные квантовые точки выделяются путем переосаждения в воде и последующего диспергирования в спирте. Важно отметить, что квантовый выход после такой модификации не уменьшался по сравнению с немодифицированными квантовыми точками.

Такая методика позволяет легко варьировать толщину и форму оболочки, а также дает возможность получать пористые структуры. Кроме того, силоксановая оболочка оптически прозрачна, что позволяет максимально использовать уникальные люминесцентные свойства квантовых точек. Модифицированные таким образом квантовые точки позволили получить высокую степень гидрофильности поверхности, совместимость с водными, водно-спиртовыми средами и биологическими средами, а также высокую фотостабильность.

Изготовление чувствительного слоя. Далее, для изготовления чувствительного элемента синтезированные квантовые точки были введены в пористую пленку на основе фторсодержащего сополимера этилена с тетрафторэтиленом (F-42). Сначала готовили 5 % раствор сополимера в тет-

рагидрофуране. Затем в раствор вводили квантовые точки из расчета 3 мг/л. После чего в раствор добавляли изопропанол (в качестве осадителя) до начала осаждения и затем проводили отливку пленки путем испарения на поверхности стекла. Полученные микропористые пленки толщиной 1 мм далее использовали в качестве чувствительного элемента сенсора. Характер пористости чувствительного слоя не изучался.

Предварительные исследования показали высокую стабильность, как коллоидную, так и фотостабильность, квантовых точек в матрице фторсодержащего сополимера. Можно полагать, что проведенная модификация приводит к эффективной пассивации поверхностных электронных состояний, при этом ни вода, ни спирты или другие полярные растворители не оказывают заметного влияния на характер люминесценции.

Проведение измерений, устройство измерительной ячейки

Измерение проводили в специально сконструированной ячейке, позволяющей проводить измерения как в газовой, так и в жидкой средах, содержащих молекулярный йод. Устройство ячейки приведено на рис. 1.

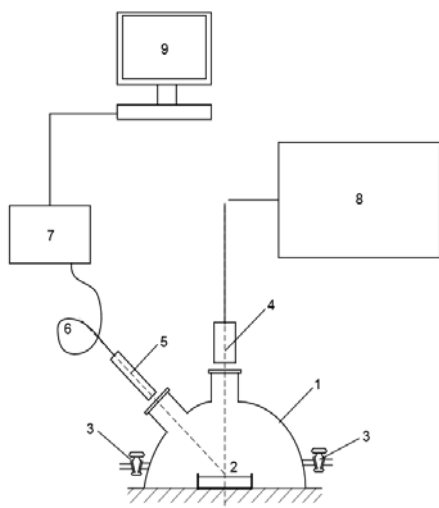


Рис. 1. Устройство ячейки для испытания сенсора с чувствительным элементом на основе квантовых точек. 1 – сосуд для создания необходимой газовой среды, 2 – кювета для размещения чувствительного элемента в газовой или жидкой среде, 3 – краны для введения паров I₂, 4 – источник возбуждающего излучения, 5 – приемник люминесцентного излучения, 6 – световод, 7 – блок спектрометра FLAME-S-UV-VIS, 8 – блок питания источника излучения, 9 – компьютер.

Ячейка содержит камеру для ввода паров анализата (1), кювету для размещения чувствительного элемента (2), краны для напуска паров I₂ (3). 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° относительно нормали к поверхности образца [23]. Спектр люминесценции описанного чувствительного элемента приведен на рис. 2. Здесь пик (1) представляет собой диффузно рассеянный поток возбуждающего излучения с длиной волны 395 нм. Пик (2) с максимумом при 633 нм, представляет собой эмиссию квантовых точек.

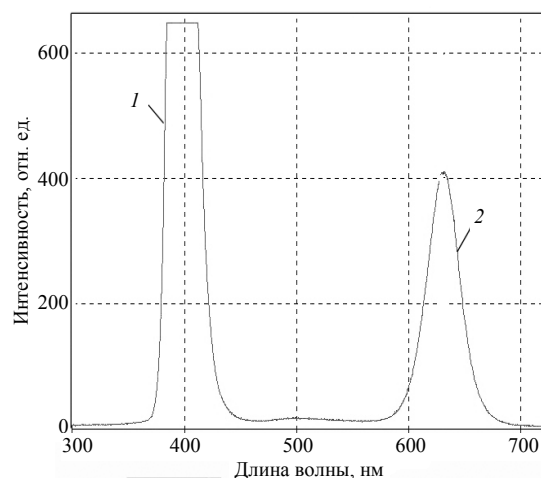


Рис. 2. Спектр возбуждающего света (1) и люминесценции чувствительного элемента (2), содержащего использованные квантовые точки CdSe/CdS/ZnS в пористой матрице из фторсодержащего полимера.

Введение паров молекулярного йода в объем ячейки приводит к эффективному, но обратимому, тушению люминесценции чувствительного элемента. Кинетика процесса изменения интенсивности люминесценции чувствительного элемента приведена на рис. 3.

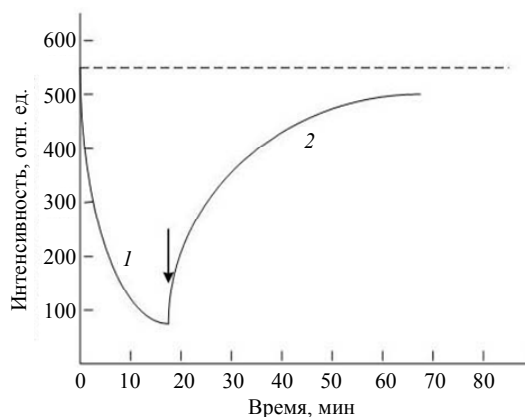


Рис. 3. Кинетика тушения люминесценции чувствительного элемента (участок 1) при введении в ячейку (при давлении 5 мм рт. ст.) и её разгорание при удалении паров I₂.

Ячейка, изображенная на рис. 1 была использована для проведения измерений в жидкой фазе. В этом случае слой исследуемого раствора наносится на чувствительный элемент, размещенный в специальной кювете. Полученные при этом кинетические кривые тушения люминесценции были близки к кривым полученным для газовой фазы.

Результаты и обсуждение

Анализ литературы, а также проведенные в настоящей работе исследования показали, что молекулярный йод является эффективным тушителем люминесценции квантовых точек. Механизм этого эффекта окончательно не ясен, но можно предположить, что он имеет статический характер и не связан с распространенными механизмами передачи энергии электронного возбуждения типа FRET* или аналогичными. Важно отметить, что пик поглощения использованных квантовых точек не перекрывается ни с пиком оптического поглощения молекулярного и с пиком его люминесценции. При этом максимум поглощения йода в растворе лежит вблизи 460 нм и не перекрывается ни с пиком люминесценции, ни с максимумом экситонного поглощения, ни с полосой возбуждающего излучения.

Механизмы тушения наноразмерных кристаллов на основе CdSe молекулярным йодом и йодистым фенилом изучали в упомянутой выше работе [24]. Использование представления Штерна-Фольмера для представления экспериментальных данных по тушению позволили сделать вывод о том, тушение молекулярным йодом и йодистым фенилом происходят по различным механизмам. Если тушение йодистым фенилом носит динамический (столкновительный) характер, то тушение использованных нанокристаллов – статический. Наиболее вероятным процессом здесь, по-видимому, является адсорбция I_2 на поверхности нанокристаллов с образованием нелюминесцирующих комплексов. Важно отметить, что с этим обстоятельством связано то, что изменение интенсивности люминесценции квантовых точек не сопровождается изменением положения максимума пика люминесценции. Это наблюдали как в цитированной выше работе, так и в наших исследованиях. При этом десорбция молекул йода с поверхности нанокристаллов закономерно приводит к восстановлению интенсивности люминесценции.

Кинетика изменения интенсивности люминесценции при введении в ячейку паров йода при давлении паров 1 мм рт. ст. приведена на рис. 4. Стрелками на этом рисунке обозначены моменты ввода и вывода паров. При давлении паров 1 мм рт. ст. концентрация аналита составляет $0,014 \times 10^{-3}$ мг/л. Это значение существенно ниже, чем указанная ранее предельно допустимая концентрация йода в воздухе рабочего помещения.

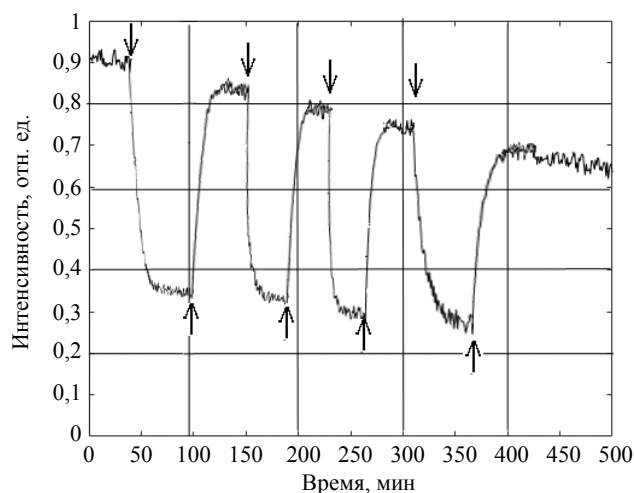


Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности люминесценции чувствительного слоя при периодическом введении в ячейку паров аналита I_2 . Стрелка, направленная вниз, отмечает момент ввода паров, вверх – удаление паров из ячейки. Давление паров I_2 составляет 1 мм рт. ст.

Оценка предела обнаружения при детектировании в газовой фазе показывает, что разработанная методика позволяет детектировать молекулярный йод в достаточно низкой концентрации порядка 10^{-5} мг/л, что близко к значениям для существующих методов определения йода лазерно-флуоресцентным методом. Применение данного сенсора для определения йода в водно-спиртовом растворе показало предел обнаружения 10^{-6} мг/л.

В заключение следует отметить, что методика детектирования молекулярного йода, основанная на тушении квантовых точек молекулярным йодом, предложена в настоящей работе впервые. При её достаточно высокой чувствительности она по сравнению с существующими методами, существенно проще в плане приборного обеспечения и управления измерениями и позволяет эффективно проводить измерения в режиме реального времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ Соглашение о предоставлении субсидии № 14.574.21.0185 уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEF157417X0185.

* Фёрстеровский резонансный перенос энергии (Förster resonance energy transfer, FRET) – процесс, в котором принимают участие два флюорофора, донор (D) и акцептор (A) переноса. Во время такого резонансного переноса энергии происходит перенос от одного флюорофора к другому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эткинс Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: ТЕХНОСФЕРА, 2005.
2. Биосенсоры: Основы и приложения / Под ред. Э. Тёрнер, И. Карубе, Дж. Уилсон. – М.: Мир, 1992.
3. Стыро Б., Филистович В. И., Недвецкайте Т. Н. Изотопы йода и радиационная безопасность. – СПб.: Гидрометеоздат, 1982.
4. Драгомилова М. Л. Методы определения микроэлементов. – М.: Химия, 1950.
5. Фотометрическое определение йода. Методические указания МУК 4.1.747-99.
6. Мустафин И. С., Фрумина И. О., Интеллиатор М. Д., Ковалева В. С. Органические реактивы для определения неорганических ионов. Ассортимент реактивов на йод. – М.: Госхимиздат, 1948. С. 165.
7. Lutz G. J., Rook H. L., Lindstrom R. M. // Trace and Micropr. Tech. 1984. No. 2. P. 33.
8. Daly J. C., Paperiello C. J., Goodyear S. et al. // Health Phys. 1975. Vol. 29. No. 5. P. 753.
9. Амосова М. А., Рагимов Т. К., Рау Д. Ф., Тимошин В. И. // Прикладная ядерная спектроскопия. 1977. Вып. 7. С. 277.
10. Киреев С. В. Лазерное детектирование изотопов йода. Дисс. на соискании ученой степени докт. физ.-мат. наук. – М.: 2003.
11. Codero S. R., Carson P. J., Estabrook R. A., Stroese G. F., Buratto S. K. // J. Phys. Chem. B. 2000. Vol. 104. P. 8613.
12. Uematsu T., Maenosono S., Yamaguchi Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 104. P. 8613.
13. Pechstedt K., Whittle T., Baumberg J., Melvin T. // J. Chem. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 12069.
14. Ito Y., Matsuda K., Kanevitsu D. // J. Lumin. 2008. Vol. 128. No. 5-6. P. 868.
15. Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю., Алексеенко А. В., Павлов А. В., Антипов Е. М. // Прикладная физика. 2018. № 3. С. 27.
16. Gaponenko S. V. Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge University Press, 1998. – 245 p.
17. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995.
18. Павлов С. А., Максимова Е. Ю., Корякин С. Л., Шерстнева Н. Е., Антипов Е. М. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 3-4. С. 64.
19. William Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X. // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. No. 14. P. 2854.
20. Mitchell G. P., Mirkin C. A., Letsinger R. L. // J. Am. Soc. 1999. Vol. 121. P. 8122.
21. Knopp D., Tang D., Niessner R. // Analytica Chimica Acta. 2009. Vol. 647. P. 14.
22. UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization / Editor Challa S.S.R. Kumar. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. P. 431.
23. Цвет в промышленности. / Под ред. Р. Мак-Дональда. – М.: Логос, 2002.
24. Krause M. M., Mask T. G., Jehti L., Moniodis A., Mooney J. D., Kambhampati P. // Chemical Physics Letters. 2015. Vol. 633. P. 65.

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp, 81.07.-b, 78.20.-e, 78.67.Hc

Luminescent sensor with CdSe / CdS / ZnS quantum dots for analysis of I₂ in gas and hydroalcoholic media

S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko, A. V. Pavlov, and E. M. Antipov

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
 9 Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russia
 E-mail: chemlab.info@yandex.ru; maksimovalkm@yandex.ru

Received September 16, 2018

The possibility of using a sensor with a transducer containing quantum dots based on a CdSe / CdS / ZnS-based semiconductor colloid material (quantum dots) for analyzing I₂ in gas and liquid media, including in irradiated nuclear fuel reprocessing products, is considered. The effect of strong quenching of the luminescence of quantum dots by molecular iodine has been established. Possible causes of this phenomenon are discussed. The synthesis of quantum dots with a semiconductor shell with a maximum of the luminescence wavelength at 633 nm was carried out. A modification of their surface by organosilanes has been made, which has made it possible to obtain high photostability, compatibility with aqueous and aqueous-alcoholic media, and to obtain a quantum yield of luminescence of more than 85%. To obtain the sensing element, the quantum dots were introduced into the porous matrix of the fluorine-containing copolymer F-42. The kinetics of quenching and ignition of luminescence in the process of sorption and de-sorption of iodine vapors is measured. The sensitivity of the method, which was 10⁻⁵ mg / l, is estimated.

Keywords: quantum dots, luminescence, quenching of luminescence, luminescent sensors, transducers, biosensors.

REFERENCES

1. B. Ehtkins, *Himicheskie I biologicheskie sensory* (Tekhnosfera, Moscow, 2005) [in Russian].
2. *Biosensory: Osnovy i prilozheniya* / Ed. by E. Tyorner, I. Karube i Dzh.Uilson (Mir, Moscow, 1992) [in Russian].
3. B. Styro, V. I. Filistovich, T. N. Nedveckajte, *Izotopy joda i radiacionnaya bezopas-nost* (Gidrometeoizdat, SPb., 1982) [in Russian].
4. M. L. Dragomilova, *Methods for the determination of trace elements* (Chemistry, Moscow, 1950) [in Russian].
5. Photometric determination of iodine. Methodical instructions. MYK 4.1.747-99.
6. I. S. Mustafin, I. O. Frumina, M. D. Inteliator, and V. S. Kovaleva, *Organic chemicals definitions of inorganic ions. The range of reagents for iodine* (Goskhimizdat, Moscow, 1948), p. 165.
7. G. J. Lutz, H. L. Rook, and R. M. Lindstrom, *Trace and Micropr. Tech.*, No. 2, 33 (1984).
8. J. C. Daly, C. J. Paperiello, S. Goodyear et al., *Health Phys.* **29** (5), 753 (1975).
9. M. A. Amosova, T. K. Ragimov, D. F. Pay, and V. I. Timoshin, *Applied nuclear spectroscopy*, **7**, 277 (1977).
10. S. V. Kireev, *Laser detection of iodine isotopes*. Diss. for the degree of doctor. Fiz.-Mat. sciences, 2003.
11. S. R. Codero, P. J. Carson, R. A. Estabrook, G. F. Stroese, and S. K. Buratto, *J. Phys. Chem. B.* **104**, 8613 (2000).
12. T. Uematsu, S. Maenosono, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B.* **104**, 8613 (2005).
13. K. Pechstedt, T. Whittle, J. Baumberg, and T. Melvin, *J. Chem. Chem. C.* **114**, 12069 (2010).
14. Y. Ito, K. Matsuda, D. Kanevitsu, *J. Lumin.* **128** (5–6), 868 (2008).
15. S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko, A. V. Pavlov, and E. M. Antipov, *Prikl. Fiz.*, No. 3, 27 (2018).
16. S. V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, 1998. – 245 p.
17. V. I. Ksenzenko and D. S. Stasinevich, *Chemistry and technology of bromine, iodine and their compounds* (Chemistry, Moscow, 1995).
18. S. A. Pavlov, E. Yu. Maksimova, S. L. Koryakin, N. E. Sherstneva, and E. M. Antipov, *Russian nanotechnologies* **11** (3–4), 64 (2016).
19. Yu. W. W. William, L. Qu, W. Guo, and X. Peng, *Chem. Mater.* **15** (14), 2854 (2003).
20. G. P. Mitchell, C. A. Mirkin, and R. L. Letsinger, *J. Am. Soc.* **121**, 8122 (1999).
21. D. Knopp, D. Tang, and R. Niessner, *Analytica Chimica Acta.* **647**, 14 (2009).
22. *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* / Editor Challa S.S.R. Kumar. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2013. P. 431.
23. *Color in industry*, Ed. by R. Mac-Donald (Logos, Moscow, 2002).
24. M. M. Krause, T. G. Mask, L. Jehti, A. Moniodis, J. D. Mooney, and P. Kambhampati, *Chemical Physics Letters.* **633**, 65 (2015).