

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**СУШКО ОЛЬГА АНАТОЛІВНА**



УДК 504.064: 535.37: 621.315.592

**НАНОФОТОННИЙ МЕТОД ТА СЕНСОРНА СИСТЕМА  
ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ  
КАНЦЕРОГЕННИХ РЕЧОВИН У РІДИННОФАЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

Спеціальність 05.11.17 – біологічні та медичні прилади і системи

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

ХАРКІВ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Рожицький Микола Миколайович,**  
Харківський національний університет радіоелектроніки,  
професор кафедри біомедичної інженерії

**Офіційні опоненти:** доктор технічних наук, професор  
**Павлов Сергій Володимирович,**  
Вінницький національний технічний університет,  
професор кафедри загальної фізики та фотоніки

доктор технічних наук, професор  
**Піротті Євген Леонідович,**  
Національний технічний університет  
“Харківський політехнічний інститут”,  
професор кафедри комп’ютерної математики  
та математичного моделювання

Захист відбудеться «02» липня 2015 р. о 14<sup>30</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.17 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий 28 травня 2015 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Томашевський Р.С.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Використання сучасних високоточних аналітичних методів, систем та технологій у біомедицині та санепідемології дає змогу суттєво підвищити якість проведення лабораторного аналізу, діагностики та попередження захворювань за рахунок надання додаткової, розширеної інформації щодо наявності у зразку певних компонентів (аналітів), які підлягають дослідженню. Розробка перспективних біомедичних методів та систем дає можливість отримувати додаткові показники стану організму і прогнозувати виникнення та розвиток патологічних змін та новоутворень у організмі людини. При діагностуванні онкозахворювань використовуються біомедичні прилади і системи, що дають інформацію про наявність або відсутність захворювання, не враховуючи фактори навколишнього середовища, наприклад, дії біологічно активних канцерогенних речовин, які чинять руйнівний вплив на організм людини.

Істотними проблемами біомедичних методів та систем є висока межа визначення аналіту, що обмежує можливість їх використання для визначення надмалих (слідових) концентрацій речовин у біологічних рідинах, складність та тривалість аналізу.

Наведене вказує на необхідність та доцільність удосконалення існуючих та розробки ефективних біомедичних методів і систем визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, таких як біорідини організму людини та водні об'єкти навколишнього середовища, що сприятиме своєчасному визначенню у довіллі та попередженню виникнення злоякісних новоутворень в організмі людини, які спричинені канцерогенною дією даних речовин. Приймаючи до уваги успіх і у використанні нанотехнологій та наноматеріалів у різних сучасних напрямках людської діяльності, доцільно проводити розробку біомедичних методів та систем, використовуючи досягнення у галузі нанотехнологій. Використання наноматеріалів як детекторних елементів в аналітиці та біомедичному приладобудуванні дозволяє підвищити чутливість та селективність аналітичних методів та мініатюризувати аналітичні пристрої. Таким чином, розробка та дослідження оптичного (нанофотонного) методу та сенсорної системи є актуальним науковим завданням для біомедицини, зокрема біомедичного приладобудування, та суміжних областей, що визначило напрямки дисертаційного дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано на кафедрі біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки (ХНУРЕ), зокрема, за програмою держбюджетної НДР МОН України «Новітні концепції та метод побудови високочутливої нанотехнологічної сенсорної системи контролю та функціональної діагностики об'єктів» (ДР № 0111U002954), а також міжнародних проєктів Українського науково-технологічного центру (УНТЦ, м. Київ) № 4495 «Сенсор на базі нанорозмірних структур для діагностики активних форм туберкульозу» та № 5067 «Розробка новітніх нанофотонних технологій та пристроїв для детектування небезпечних та токсичних органічних сполук у водних об'єктах навколишнього середовища», де здобувач був виконавцем окремих розділів.

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розроблення та експериментальна апробація нанофотонного методу та сенсорної системи зі зниженою межею визначення та підвищеною швидкодією для детектування біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах таких як біорідини та об'єкти довілля.

Для досягнення зазначеної мети поставлені наступні задачі:

- обґрунтувати доцільність використання люмінесціюючих напівпровідникових квантово-розмірних структур типу квантових точок (КТ) як робочих (детекторних) елементів первинного перетворювача нанофотонної сенсорної системи для визначення канцерогенної речовини – 3,4-бензпірену (БП) у рідиннофазному середовищі;
- розробити фізичну модель процесів генерації оптичного сигналу у первинному перетворювачі при взаємодії напівпровідникових квантово-розмірних структур (КРС) – сферичних квантових точок з БП у рідиннофазному середовищі;
- здійснити теоретичні розрахунки енергетичних параметрів компонентів первинного перетворювача та визначити умови електронної взаємодії;
- визначити принципи побудови та провести математичне моделювання процесів утворення аналітичного сигналу у вимірювальному каналі нанофотонної сенсорної системи під час визначення 3,4-бензпірену;
- розробити технологію виготовлення детекторної системи первинного перетворювача нанофотонної сенсорної системи для вимірювання 3,4-бензпірену з використанням основних принципів нанофотонного метода;
- провести експериментальні дослідження модельних систем, що містять 3,4-бензпірен, та визначити основні аналітичні параметри методу.

*Об'єкт дослідження:* процеси у напівпровідникових квантово-розмірних структурах нанофотонної сенсорної системи у рідиннофазному середовищі з органічними канцерогенами, що супроводжуються протіканням електричного струму та випромінюванням оптичного аналітичного сигналу.

*Предмет дослідження:* нанофотонний метод та сенсорна система на основі напівпровідникових квантово-розмірних структур для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах.

**Методи дослідження.** Теоретичні дослідження роботи базуються на математичному моделюванні компонентів первинного перетворювача з використанням апаратів квантової механіки та теорії вимірювань. Дослідження оптичних (спектральних) та електрохімічних (електричний струм) властивостей зразків, обробка даних проводилися з використанням сучасних методів нанофотоніки та електрохімії, апробованих методик та сучасного оптичного, електрохімічного та нанотехнологічного обладнання. Статистична обробка експериментальних результатів базується на використанні регресійного аналізу та побудові на його основі градувального графіку.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Вперше застосовано нанофотонний метод для визначення біологічно активної канцерогенної речовини – 3,4-бензпірену у рідиннофазних середовищах, таких як розчини біологічних рідин та об'єктів довкілля, що використовує електронну взаємодію аналіту з детекторними елементами первинного перетворювача – напівпровідниковими КТ, що супроводжується утворенням електронно-збуджених станів КТ та емісією оптичного аналітичного сигналу.

2. Вперше шляхом фізичного моделювання проведено дослідження процесів генерації аналітичного сигналу у рідиннофазних середовищах при взаємодії напівпровідникових квантово-розмірних структур з біологічно активною канцерогенною речовиною у первинному перетворювачі нанофотонної сенсорної системи та визначено необхідні вимоги до його елементів та умов збудження аналітичного сигналу, що відкриває перспективи створення нових біомедичних приладів та систем.

3. Вперше проведено теоретичне дослідження (шляхом математичного моделювання) процесів у вимірювальному каналі нанофотонної сенсорної системи, що встановлює кореляцію між електронними властивостями детекторних КРС та параметрами вихідного цифрового оптичного аналітичного сигналу, який генерується у системі при визначенні біологічно активних канцерогенних речовин.

4. Удосконалена концепція побудови первинного перетворювача нанофотонної сенсорної системи для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, що відрізняється використанням напівпровідникових КРС типу *CdSe/ZnS/TOPO* як детекторних елементів перетворювача з використанням технології Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), що дозволяє отримати відтворювану та контрольовану аналітичну інформацію.

**Практичне значення отриманих результатів** для галузі біомедичного приладобудування полягає у розробці нанофотонної сенсорної системи для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, зокрема біологічних рідинах та водних об'єктах, з підвищеною чутливістю та швидкістю.

Розроблена конструкція первинного перетворювача нанофотонної сенсорної системи для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, що використовує квантово-розмірні структури – напівпровідникові квантові точки як детекторні елементи біологічно активних канцерогенних речовин, що дозволяє знизити межу визначення аналіту (Пат. 87433 Україна, МПК G 01 N 27/44 “Нанофотонна сенсорна система для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища”).

Результати дослідження впроваджені у наукову практику кафедри фізичної та пульмонології Харківської медичної академії післядипломної освіти при дослідженні біологічних рідин людини.

Результати проведених досліджень використовуються в навчальному процесі ХНУРЕ під час викладання курсів «Біофізика. Ч.1. Основи біофізики», «Хімія Ч.2. Біохімія», «Фізична хімія», «Лабораторно-аналітична техніка» та «Нанотехнології в біології та медицині» при підготовці фахівців за напрямком 6.051402 «Біомедична інженерія» спеціальностей 7.05140201 та 8.05140201 – біомедична інженерія.

**Особистий внесок здобувача.** Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: визначено найбільш біологічно активні канцерогенні забруднювачі довкілля; проаналізовано відомі аналітичні методи визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах та переваги застосування нанофотонного методу; доведено доцільність використання квантових точок як детекторних елементів; проведено математичне моделювання процесів в аналітичній системі; розроблено і досліджено первинний перетворювач на основі квантових точок та нанофотонну сенсорну систему для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, розроблено метод для визначення 3,4-бензпірену, що базується на основах нанофотоніки; проведено експериментальні (спектральні, електрохімічні та електрохімічнолюмінесцентні) дослідження перетворювача та тестування нанофотонної сенсорної системи на модельних системах, що містять 3,4-бензпірен та побудовано градувальний графік.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: Сесії Наукової Ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” (Гурзуф, 2011); 4-й Міжнародній науковій конференції

“Функціональна база наноелектроніки” (Кацивелі, 2011); The 12th International conference on Environmental science and technology (о. Родос, Греція, 2011); The 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence (Гелф, Канада, 2012); The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Прага, Чеська Республіка, 2012); International Congress of International Medical Laser Association “Laser Helsinki 2012” and XXXVII International Scientific and Practical Conference “Application of Lasers in Medicine and Biology” (Гельсінкі, Фінляндія, 2012); 4th German-Ukrainian Symposium “Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology” (Льменау, Німеччина, 2012); 12th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry and XXII International Symposium on Bioelectrochemistry and Bioenergetics of the Bioelectrochemical Society “Bioelectrochemistry 2013” (Бохум, Німеччина, 2013); Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovation” and International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Буковель, 2013); 3rd International Conference “Nanobiophotonics: Fundamental and Applied Aspects” (Харків, 2013); The 1st International Meeting on Electrogenenerated Chemiluminescence – ECL2014 (Бертіноро, Італія, 2014).

**Публікації.** Основний зміст дисертації відображено у 18 наукових публікаціях, з них: 6 статей у наукових фахових виданнях України ( 3 – у виданнях , включених до міжнародних наукометричних баз), 1 патент України, 11 – у матеріалах конференцій.

**Структура та обсяг дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 169 сторінок; з них 39 рисунків по тексту; 17 таблиць по тексту; списку використаних джерел з 143 найменувань на 16 сторінках, 11 додатків на 23 сторінках

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, проведено огляд стану проблеми, визначено задачі дослідження, зв'язок із програмами і темами НДР та міжнародних проєктів, сформульовано мету та задачі дисертаційної роботи, визначено особистий внесок здобувача, надано інформацію про апробацію результатів дисертаційної роботи.

У **першому розділі** на базі аналізу науково-технічної та патентної літератури доведено доцільність розробки ефективного нанофотонного методу та засобу для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, проведено аналіз забруднювачів навколишнього середовища – ПАВ, їх фізико-хімічних властивостей та біологічних вплив на живі організми. БП володіє найбільшою канцерогенною активністю. Тому БП як біологічно активний канцероген був обраний як індикатора групи ПАВ, і в більшості досліджень визначається лише він один. Це обґрунтовує вибір БП як стандартної речовини при дослідженнях проведених у роботі.

На основі оцінки існуючих біомедичних методів та систем для визначення ПАВ зроблено висновки щодо їх ефективності. Виявлено ряд переваг використання принципів нанофотоніки та сучасного нанофотонного методу в аналітиці, екології, біомедичному приладобудуванні тощо.

Проаналізовано основні фізико-хімічні властивості та характеристики квантово-розмірних структур – напівпровідникових КТ. Завдяки структурним та електронним властивостям КТ мають унікальні характеристики, що зумовлює можливість їх мульт-

тифункціонального використання у нанофотоніці, нанoeлектроніці, сенсоріці, біомедичному приладобудуванні.

На основі проведеного аналітичного огляду відзначено, що напівпровідникові КТ, можуть знайти застосування як високоселективні детекторні елементи біомедичних приладів, на зміну відомим традиційним органічним люмінофорам.

У **другому розділі** дисертаційної роботи побудовано *фізичну модель* процесів, які виникають у первинному перетворювачі нанофотонної сенсорної системи при детектуванні БП (рис. 1).

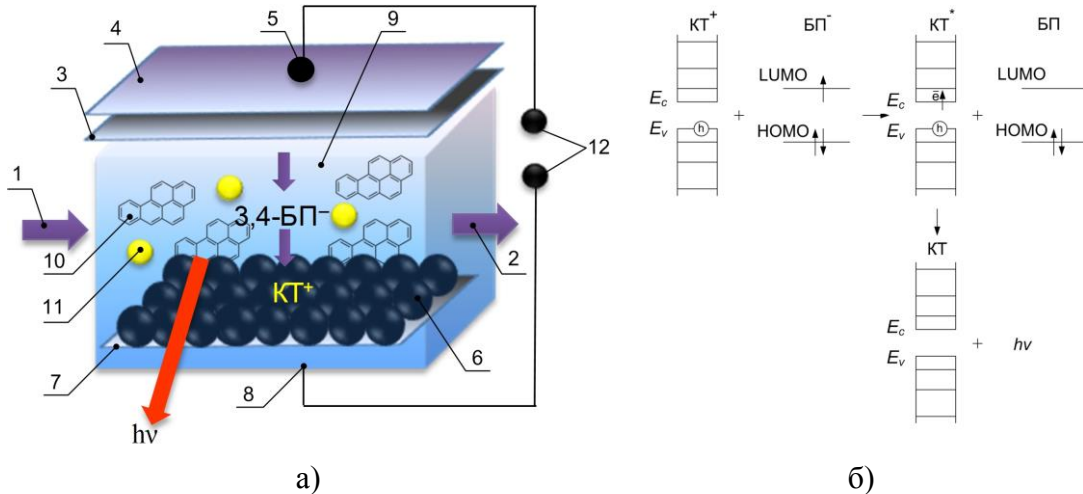


Рисунок 1 – Схематичне зображення первинного перетворювача (а) та фізичних процесів у ньому під час детектування БП (б): 1,2 – введення та утилізація проби відповідно; 3 – нанесений шар Pt або Au; 4 – допоміжний електрод; 5 – контакт підключення допоміжного електрода; 6 – моношар квантових точок; 7 – робочий електрод; 8 – контакт підключення робочого електрода; 9 – робоча камера; 10 – аналіт 3,4-бензпірен у стані катіон-радикалу; 11 – сторонні речовини у водному зразку; 12 – джерело низьковольтної постійної напруги;  $E_v$ ,  $E_c$  – валентна зона та зона провідності КТ; HOMO та LUMO – енергії відповідних молекулярних орбіталей

Модель первинного перетворювача (рис. 1, а) представляє собою двохелектродну проточну систему, яка складається з оптично-прозорого робочого та допоміжного електродів. Робочий електрод модифікований прозорим струмопровідним покриттям – оксидами індію та олова  $In_2O_3+SnO_2$  – indium tin oxide (ITO), на яке за допомогою технології Ленгмюра-Блоджетт проведено нанесення сферичних напівпровідникових КТ. Вибір прозорої підкладки обумовлений необхідністю реєстрації оптичного сигналу. Процес визначення аналіта БП за допомогою КТ  $CdSe/ZnS/TOPO$ , як детекторних елементів, зображений на рис. 1, б.

При подачі напруги на електроди здійснюється перенос електрона між електродом та відповідними молекулами і утворюються аніон-радикали молекул-аналітів БП<sup>-</sup> реакція відновлення на допоміжному електроді



а також катіон-радикали  $KT^+$  у реакції окислення на робочому електроді



У результаті цього, аніони БП<sup>-</sup> дифундують до КТ, якими модифікована поверхня робочого електроду. Підійшовши на відстань молекулярної взаємодії, між вказаними частками здійснюється перенос електрона з граничної молекулярної орбіталі БП<sup>-</sup> у зону провідності КТ<sup>+</sup>. Результатом такого електронного переходу є утворення електрон-збуджених КТ\* і молекул БП в основному стані



Так як даний стан КТ є нестабільним, то носії заряду переходять з зони провідності у валентну зону КТ (міжзонний перехід) з випромінюванням квантів світла  $h\nu$ .



А молекули БП за рахунок молекулярної дифузії повертаються до допоміжного електроду, де є дефіцит їх концентрації, і процес аналізу може бути повторений.

Унаслідок неоптичного збудження у первинному перетворювачі під час процесу детектування БП випромінюється оптичний (люмінесцентний) аналітичний сигнал, інтенсивність якого пропорційна  $Nh\nu$ , де  $N$  – число квантів люмінесценції  $h\nu$ , випромінених детекторними елементами – мономолекулярним шаром КТ.

Доведено, що для нанофотонного принципу детектування БП необхідна реалізація наступних умов: аналіт БП та детекторний елемент КТ повинні бути електроактивні у відповідних електродних процесах – фарадеевські окислювально-відновні реакції. Ця властивість повинна бути встановлена як для БП, так і для наноматеріалу в залежності від його складу і типу покриття; перенесення електрона між іонними формами КТ і БП здійснюється, якщо енергія забороненої зони КТ  $E_g$  буде рівною або менше, аніж різниця між енергіями НОМО та LUMO  $\Delta E_{БП}$  молекули БП

$$E_g \leq \Delta E_{БП}. \quad (5)$$

Збудження КТ у процесах, зображених на рис. 1, б, при зазначеній умові є енергетично-вигідним, а тому вірогідним. Загальна кількість квантів люмінесценції  $N$ , що випромінюється під час аналізу є мірою вмісту БП у водному зразку  $c_{БП}$

$$N = f(c_{БП}), \quad (6)$$

а вид аналітичної функції  $f$  потрібно визначати для даного протоколу аналізу (вона може бути лінійною, або у більш поширених випадках нелінійною).

Для з'ясування можливості збудження аналітичного сигналу у первинному перетворювачі з КТ проведено квантово-хімічний розрахунок енергетичних параметрів (енергій вищої заповненої  $E_{НОМО}$  та нижньої вакантної  $E_{LUMO}$  молекулярних орбіталей



та різниці їх енергій, потенціалів окиснення  $E_{ox}$  та відновлення  $E_{red}$ , що підтверджені експериментальними дослідженнями) БП. Розрахунок БП проведений у середовищі розчинника диметилформаміду (ДМФА) в стані аніон-радикалу для обґрунтування співвідношення (5), а також оптимального вибору матеріалу та діаметру сферичної напівпровідникової квантової точки – детекторного елемента первинного перетворювача (табл. 1). При проведенні квантово-хімічного моделювання застосовувалися програмні пакети HyperChem 8.0 (demo-версія) та Gaussian з використанням неемпіричного методу *ab initio* з базисним набором STO-6G.

Таблиця 1 – Результати розрахунку енергетичних параметрів БП

Стан БП	$E_{HOMO}$ , еВ	$E_{LUMO}$ , еВ	$\Delta E_{BP}$ , еВ	$E_{ox}$ , еВ	$E_{red}$ , еВ	$E_{ox(експ)}$ , еВ	$E_{red(експ)}$ , еВ
Аніон-радикал	-9,967	-3,730	6,237	1,23	-1,81	1,23	-1,82

Виходячи із зазначеної умови (5) та розрахованої залежності ширини забороненої зони напівпровідникових КТ з різними матеріалами ядер від їх радіуса (рис. 2), що підтверджено експериментально, ширина забороненої зони КТ типу *CdSe* повинна бути менша за 6,2 еВ, а радіус більше 1 нм.

Приймаючи до уваги особливість оптичного реєстратора – фотоелектронного помножувача *Hamamatsu H5784-20*, що застосовується в даній роботі, пропонується використання КТ з діаметром ядра, що дорівнює 5,5 нм, ширина забороненої зони (~2 еВ) яких суттєво менша за вищезазначену, що відповідає умові (5).

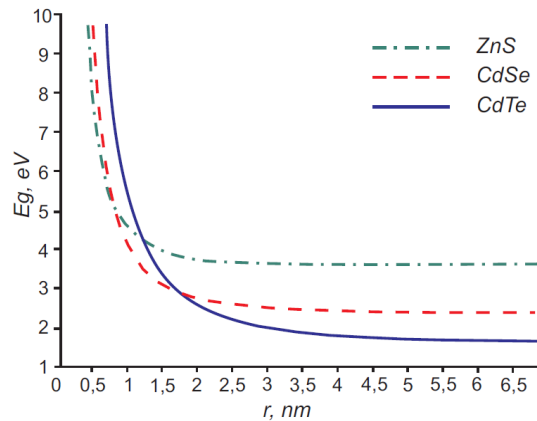


Рисунок 2 – Залежності ширини забороненої зони  $E_g$  від радіуса  $r$  сферичної напівпровідникових КТ типу *CdSe*, *ZnS* та *CdTe*

Під час математичного моделювання процесів в нанофотонній сенсорній системі виведено функція перетворення  $N_x$  її вимірювального каналу (рис. 3), що складається з первинного перетворювача, фотоприймача (ФП), перетворювача струм-напруга та аналого-цифрового перетворювача (АЦП)

$$N_x = \frac{U_{out}}{U_o} \cdot (2^n - 1) = \frac{I \cdot S_{fio} \cdot R_{zz} \cdot S}{U_o \cdot r^2} \cdot (2^n - 1), \quad (7)$$

де  $U_{out}$  – вихідна напруга ФП;  $U_o$  – опорна напруга АЦП;  $I$  – інтенсивність променевого потоку;  $S_{IO}$  – інтегральна чутливість ФП;  $R_{zz}$  – опір зворотного зв'язку операційного підсилювача (ОП);  $S$  – площа фоточутливого шару ФП, що опромінюється (фотокатод ФП);  $U_{оп}$  – опорна напруга АЦП;  $n$  – розрядність АЦП;  $r$  – відстань від джерела світла (первинний перетворювач) до фотокатоду ФП.

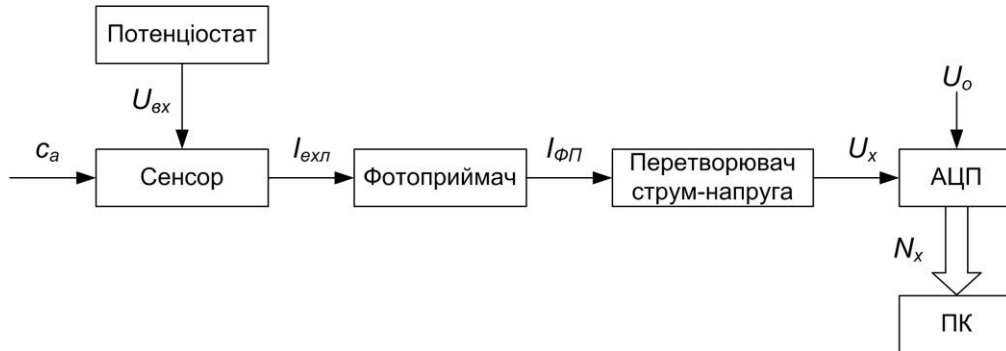


Рисунок 3 – Вимірювальний канал нанофотонної сенсорної системи для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах

Використовуючи функцію перетворення процесів (7) в нанофотонній сенсорній системі проведені розрахунки абсолютної  $\Delta_{абс}$ , та відносної  $\delta_{відн}$  методичних похибок вихідного сигналу, що не перевищують 0,23 мкВ та 0,74% відповідно.

На основі аналізу фізичної моделі (1–4) та залежності (7) розроблено нанофотонний метод детектування канцерогенних речовин класу ПАВ у рідиннофазних середовищах на основі використання напівпровідникових КТ як детекторних елементів (рис. 4).

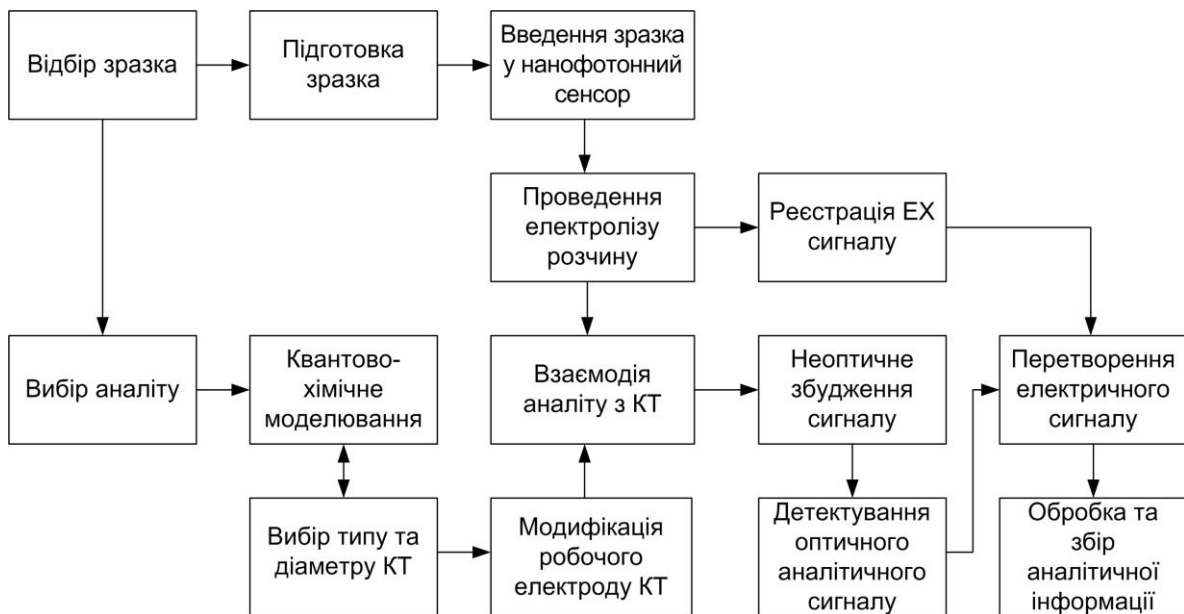


Рисунок 4 – Структурна схема нанофотонного методу визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах

Сутність методу полягає у використанні напівпровідникових КТ, що мають здатність випромінювати люмінесценцію при неоптичному збудженні у процесах міжмо-

лекулярного переносу електрона між речовиною-аналітом та КТ, що зафіксовані на робочому електроді первинного перетворювача за допомогою метода ЛБ. При цьому інтенсивність випромінювання оптичного (люмінесцентного) аналітичного сигналу корелює за встановленою залежністю (6) зі вмістом речовини, що визначають. Це дає змогу її визначення шляхом високоточних оптичних вимірювань, обираючи тип та діаметр КТ за вищенаведеною методикою, а також використовуючи переваги двох взагалі незалежних каналів вимірювань – електричного та фотонного, тобто електрохімічного та електрохемілюмінесцентного методів для верифікації аналізу. При цьому підвищується селективність та чутливість якісного (за складом подібних речовин, що представляють заваду) та кількісного (для даного аналізу) процесу визначення.

Головні переваги запропонованого нанофотонного методу аналізу на основі напівпровідникових наноматеріалів – сферичних КТ полягають у застосуванні КТ та їх іммобілізації за допомогою технології ЛБ на поверхні робочого електроду первинного перетворювача. Це обумовлено унікальними властивостями напівпровідникових КТ, суттєвим підвищенням вірогідності рекомбінацій між детекторними речовинами та аналітом у пристрої, що використовує принцип нанофотонного методу визначення. В свою чергу, все це призводить до суттєвого збільшення інтенсивності аналітичного сигналу, що дозволяє знизити межу визначення аналізу.

У **третьому розділі** проведено експериментальні електрохімічні дослідження структур напівпровідникових КТ з полімерним покриттям триоктилфосфіноксиду *CdSe/TOPO*, *CdSe/ZnS/TOPO* з діаметром *CdSe* ядра 5,5 нм та різною товщиною оболонки  $t_{shell}$  *ZnS*, використовуючи потенціостат *Autolab PGSTAT 302* з програмним забезпеченням NOVA. Дана версія *Autolab* має у наявності всі додаткові модулі необхідні для відомих видів електрохімічних досліджень. Отримані результати наведені у табл. 2.

Таблиця 2 – Редокс-потенціали та значення електрохімічної та оптичної ширини забороненої зони в залежності від діаметра КТ *CdSe* з оболонкою *ZnS*

Зразок КТ	$t_{shell}$ , нм	$E_{ox}$ , В	$E_{red}$ , В	$E_{g(el)}$ , еВ	$E_{g(op)}$ , еВ
№1	–	+1,01	-0,90	1,91	2,02
№2	1,4	+1,11	-0,90	2,01	2,02
№3	2,2	+1,10	-0,87	1,97	2,01
№4	5,0	+0,89	-1,03	1,92	1,98

Електрохімічні дослідження КТ надають інформацію про абсолютні енергії валентної зони та зони провідності (зі значень редокс-потенціалів). Ширина забороненої зони  $E_{g(el)}$  розраховується за різницею між потенціалами окиснення  $E_{ox}$  та відновлення  $E_{red}$  КТ. Її співставляють з величиною  $E_{g(op)}$ , встановленою спектральним методом.

Потенціал окиснення БП, який обраний як аналіт для проведення аналізу становить 1,23 В. Згідно результатам табл. 2, як детекторний елемент, специфічний для даного аналізу запропоновано використовувати КТ *CdSe/ZnS/TOPO* з діаметром *CdSe* ядра 5,5 нм, товщиною оболонки *ZnS* 1,4 нм з триоктилфосфін оксидом *TOPO*. Оболонка *ZnS* з товщиною 1,4 нм є достатньою для пасивування поверхні ядра КТ, завдяки чому збільшується квантовий вихід люмінесценції але вона суттєво не впливає на оптичні характеристики КТ. Органічне покриття *TOPO* перешкоджає агрегації КТ та токсичному впливу КТ на довкілля, його товщина, як показують результати дослідів по-

винна становити декілька Å.

Спектральні дослідження КТ та БП є одним з обов'язкових етапів розробки первинного перетворювача. Такі дослідження проведені з використанням сучасного спектрофотометра *Ocean Optics Spectrometer QE65000*.

При проведенні експериментальних досліджень використовувався БП  $\geq 96\%$  та диметилформамід (ДМФА) – N,N-Dimethylformamide puriss  $\geq 99,8\%$  ( $H_2O \leq 0,01\%$ ) фірми *Sigma-Aldrich Chemie GmbH*. Розчинення БП проводилося у суміші бідистильована вода з ДМФА у співвідношенні 1:1. Спектри поглинання та люмінесценції БП з концентрацією  $4,1 \cdot 10^{-5}$  М зображені на рис. 5, а. При проведенні спектральних досліджень КТ (рис. 5, б) використовувалися КТ *CdSe/ZnS/TOPO* з діаметром ядра 5,5 нм.

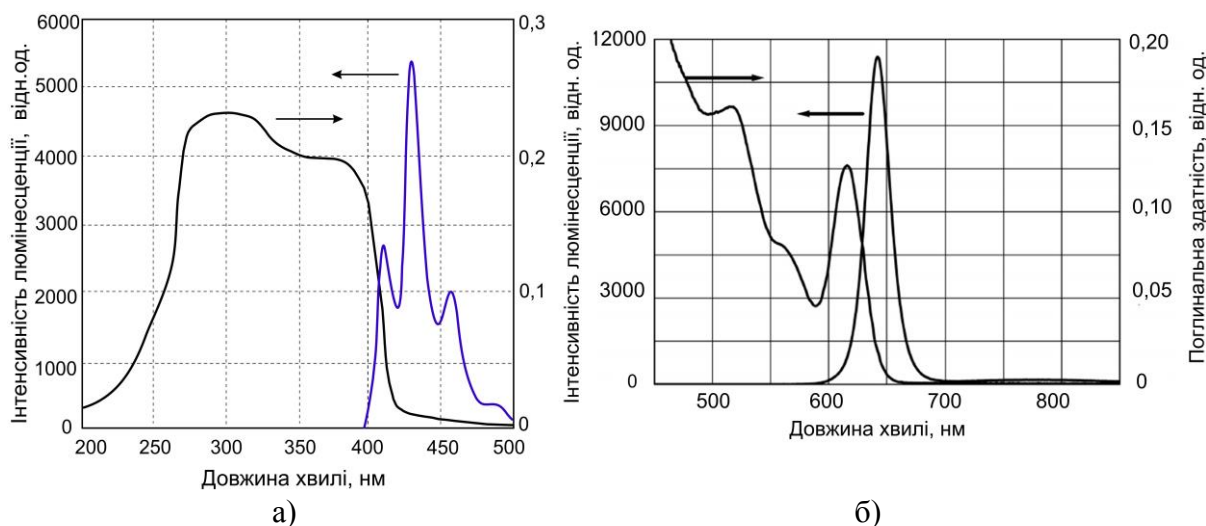


Рисунок 5 – Спектри поглинання та люмінесценції: 3,4-бензпірена у розчинниках ДМФА та ДМФА:вода 1:1 (а); квантових точок *CdSe/ZnS/TOPO* в толуолі

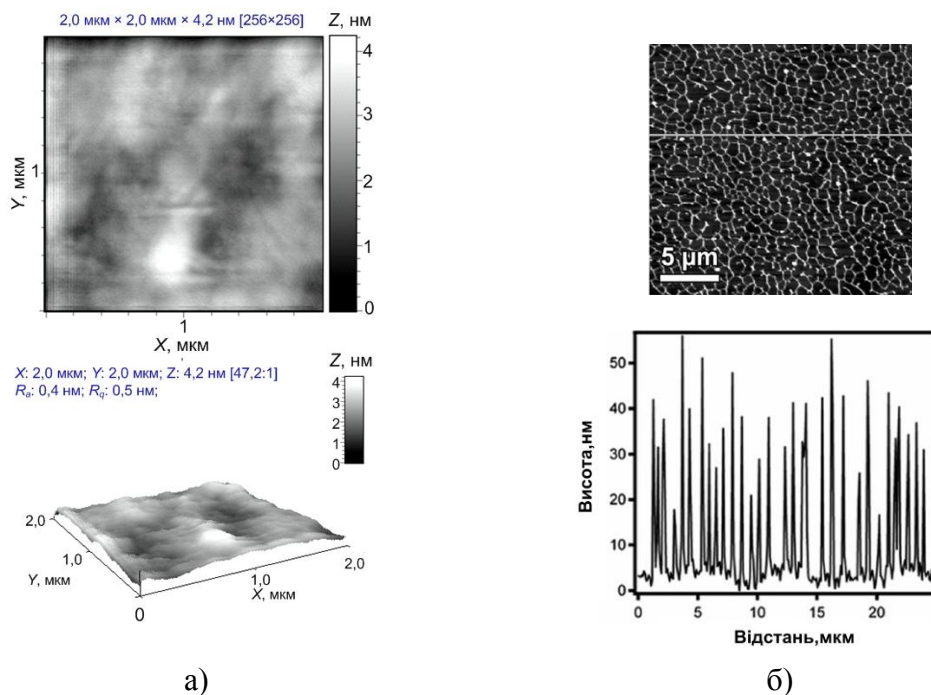
Розрахунок основних параметрів детекторних елементів КТ з ядром CdSe здійснювався з використанням їх спектрів поглинання (табл. 3).

Таблиця 3 – Розраховані параметри детекторних елементів первинного перетворювача

Параметр	Значення
Довжина хвилі першого абсорбційного піку $\lambda$ , нм	615
Діаметр ядра $d$ , нм	5,5
Ширина забороненої зони $E_g$ , еВ	2,01
Коефіцієнт екстинкції $\varepsilon_e$ , л/моль·см	535062
Оптична густина першого абсорбційного піку $Q$	0,125
Концентрація $C$ , моль/л	$2,33 \cdot 10^{-7}$
Кількість розчиненої речовини $\nu_{реч.}$ , моль	$1,165 \cdot 10^{-9}$
Число розчинених КТ $N$	$7,01 \cdot 10^{14}$

Для створення первинного перетворювача, поверхня робочого ПТО електрода модифікована шаром КТ, використовуючи метод ЛБ, реалізованому у інструменті *LT-102* («Мікротестмашина», Білорусь). Технологія ЛБ дозволяє отримувати впорядковані та стабільні мономолекулярні плівки. Плівки КТ, нанесені на поверхню робочого електрода таким методом дозволяють отримати відтворюваність та контрольованість результатів сенсорів з модифікованими елементами.

Результати атомно-силової мікроскопії (АСМ NT-206, «Мікротестмашини», Білорусь) ІТО без покриття (рис. 6, а) та модифікованого КТ  $CdSe/ZnS/TOPO$  наведено на рис. 6, б.



а)

б)

Рисунок 6 – Результати АСМ сканування ІТО підкладки без покриття (а) та з покриттям – модифікованими квантовими точками  $CdSe/ZnS/TOPO$  (б). Параметри сканування: 2 мкм×2 мкм×4,2 нм [256×256] з використанням зонда CSC-38 (а) та 2,6 мкм×2,6 мкм×36,5 нм [256×256] з використанням кантилівера DP17-HiRes-C (б)

З використанням модифікованих електродів розроблено конструкцію первинного перетворювача для визначення БП (рис. 7).

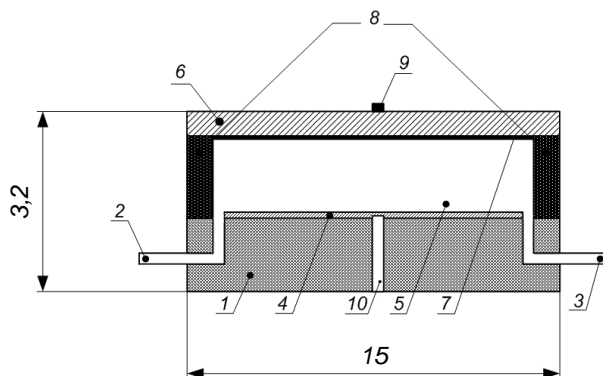


Рисунок 7 – Конструкція первинного перетворювача для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах: 1 – підкладка; 2, 3 – отвори для введення та виведення проби; 4 – допоміжний електрод; 5 – робоча камера; 6 – робочий електрод; 7 – шар квантових точок; 8 – прокладка; 9, 10 – контакти для підключення робочого та допоміжного електродів відповідно

Як матеріал підкладки (поз. 1) можливе використання хімічного скла, кварцу чи полімерного матеріалу. При виготовленні підкладки передбачають отвори для введення (поз. 2) та виведення (поз. 3) проби. На поверхні підкладки виконують допоміжний електрод (поз. 4) шляхом вакуумного напилювання благородних металів *Au*, або *Pt*, що дозволяє на протязі тривалого часу забезпечити незмінність властивостей поверхні електроду, як наслідок стабільність його характеристик під час аналізу.

У робочій камері під час аналізу проводиться електроліз зразка. Протилежна поверхня первинного перетворювача представляє собою оптично-прозорий робочий електрод (поз. 6) з нанесеним шаром квантових точок *CdSe/ZnS/TOPO* (поз. 7), які виконують роль детекторних елементів на БП у зразку, що досліджується. Матеріал робочого електроду обирається з урахуванням того, що електрод не повинен перешкоджати реєстрації ЕХЛ, що збуджується у робочій камері (поз. 5) первинного перетворювача під час аналізу. Зважаючи на це, як матеріал робочого електроду використано такі прозорі напівпровідники як оксид індію (III) та оксид олова (IV). Найбільш ефективним вирішенням даної задачі є використання як матеріалу робочого електроду комбінації цих двох напівпровідників – оксид індію-олова (indium tin oxide або скорочено ІТО). Тонкі шари ІТО порядку 200 нм, нанесені на скло демонструють високу оптичну прозорість, на яку іммобілізований моношар детектора *CdSe/ZnS/TOPO* не впливає.

Електрохімічні (ЕХ) та електрохемілюмінесцентні (ЕХЛ) дослідження модельних систем проводилися при використанні нанофотонної сенсорної системи (рис. 8). Структурна організація системи зумовлена необхідністю забезпечення наступних необхідних для проведення досліджень: потенціостатування, одночасний вимір емісії фотонів та електричного струму, що протікає через робочий електрод первинного перетворювача, з їх прив'язкою до сигналу збудження.

Для реєстрації оптичного сигналу – ЕХЛ, що збуджується у первинному перетворювачі під час аналізу в роботі використовували фотоелектронний помножувач *Hamamatsu H5784-20*, розташований ззовні у безпосередній близькості робочого електроду (6).

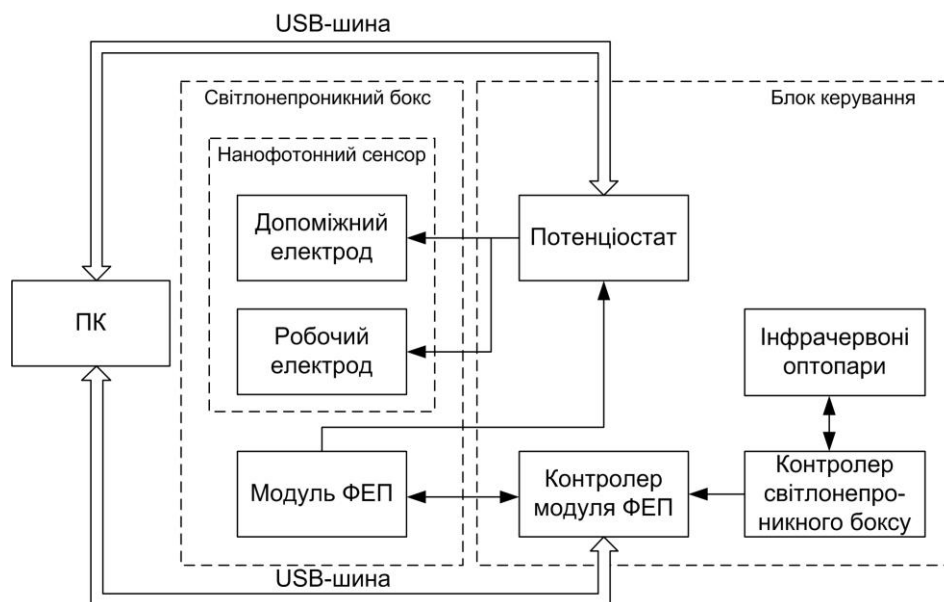


Рисунок 8 – Нанофотонна сенсорна система для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах

Проведено ряд експериментальних ЕХ та ЕХЛ досліджень модельних систем з аналітом (БП), що знаходився у водному розчині у різних концентраціях (рис. 9 а,б). Кожний експеримент повторювався п'ять разів для верифікації даних.

Електрохімічні дослідження ІТО проведені в області окислення від 0 до 1,3 В. Результати (рис. 9, а) підтвердили, що даний робочий електрод має задовільну якість, не має зайвих домішок та забруднень поверхні і є достатньо підготовленим для використання. Дослідження ІТО-підкладки з нанесеними напівпровідниковими КТ типу  $CdSe/ZnS/TOPO$  з діаметром ядра 5,5 нм та товщиною покриття 1,4 нм у модельному середовищі вода: ДМФА 1:1, фон 0,1 М натрію перхлорату  $NaClO_4$  не виявили ЕХЛ сигналу. При додаванні у дане середовище  $10^{-5}$  М 3,4-бензпірену спостерігали інтенсивну електрохемілюмінесценцію КТ (рис. 9, б). Ряд аналогічних експериментальних досліджень, у модельних розчинах з концентраціями БП від 0,1 нМ до 10 мкМ довели наявність оптичного ЕХЛ сигналу, зареєстрованого вищевказаним фотоелектронним помножувачем. Результати експериментальних досліджень довели можливість використання КТ даного типу як детекторних елементів первинного перетворювача для селективного визначення біологічно активних канцерогенів типу ПАВ.

Для перевірки правильності вимірювань проведено порівняння експериментальних результатів визначення концентрації БП нанофотонним методом з паралельно проведеними спектрофотометричними дослідженнями тих самих модельних зразків. Проведено оцінку методичної та інструментальної похибок вимірювання, які складають 2,41 % та 0,8 % відповідно.

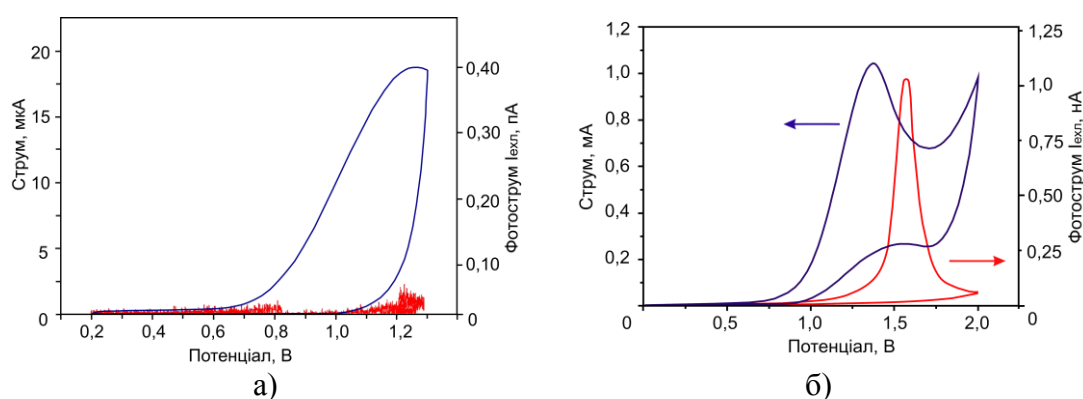


Рисунок 9 – Дослідження сенсорної системи з електродом ІТО модифікованим квантовими точками  $CdSe/ZnS/TOPO$ . Склад тестового зразка – розчин ДМФА:вода 1:1, фон 0,1 М  $NaClO_4$  без БП (а) з додаванням 50 мкМ БП (б)

В четвертому розділі проведено статистичну обробку результатів вимірювання оптичного аналітичного сигналу в залежності від концентрації БП у модельних розчинах. На основі п'ятиразового паралельного вимірювання відомих концентрацій  $x$  у модельних розчинах отримано масив значень аналітичних сигналів  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Одиниці вимірювань:  $c_a$  – моль/л,  $I_{ехл}$  – А. Під час обробки експериментальних результатів побудовано градувальний графік (ГГ) для визначення БП у рідиннофазних середовищах (рис. 10), який описується лінійною моделлю за результатами регресійного аналізу.

$$-\lg(I_{ехл}) = \lg(a) + b \cdot \lg(c_a), \quad (8)$$

де  $a$ ,  $b$  – значення параметрів, що розраховуються за експериментальними даними.

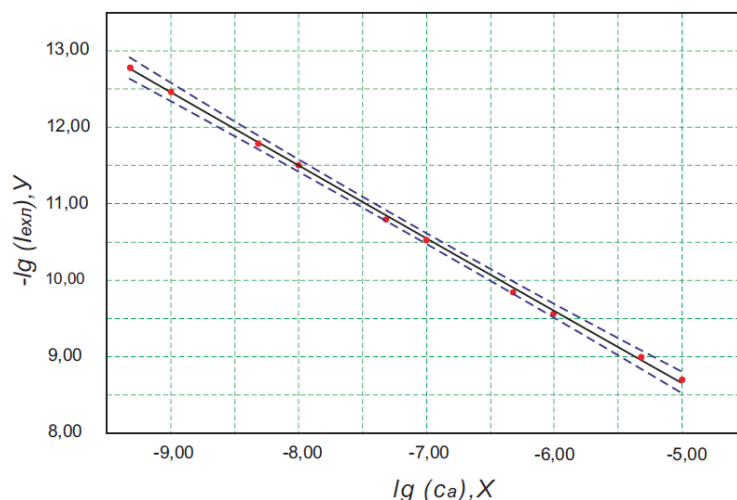


Рисунок 10 – Градувальний графік для визначення 3,4-бензпірену у рідиннофазному середовищі: \_\_\_\_\_ – пряма регресії; ●●● – математичне сподівання результатів паралельних вимірювань; ----- – межі довірчих інтервалів

Розраховано параметри лінійного рівняння (8) за умови  $P = 0,95$ :  $a = 13,855 \pm 0,287$ ;  $b = -0,954 \pm 0,024$ . Гіпотеза лінійності ГГ за критерієм Фішера для рівня значимості  $\alpha = 0,05$  підтверджується проведеними розрахунками. Розраховано межу виявлення та межу визначення даного методу аналізу, що дорівнюють  $0,53 \cdot 10^{-10}$  моль/л та  $1,58 \cdot 10^{-10}$  моль/л відповідно. Чутливість методу становить  $9,54 \left( \frac{\text{мА}}{\text{моль}} \times \text{л} \right)$ . За результатами проведених розрахунків та експериментальних досліджень розроблено рекомендації до нанофотонного методу та сенсорної системи для визначення БП у рідиннофазному середовищі (табл. 4).

Таблиця 4 – Рекомендації до нанофотонного методу та сенсорної системи для визначення БП у рідиннофазному середовищі

Матеріал електроду	скляна підкладка з ІТО покриттям
Розмір довжина×ширина×висота, мм	15×10×3,2
Середовище для електролізу	диметилформамід, вода
Формування плівки наночастинок на поверхні робочого електроду	метод Ленгмюра-Блоджетт
Кількість шарів квантових точок на поверхні	1
Тип квантових точок	<i>CdSe/ZnS</i>
Стабілізуюче полімерне покриття КТ:	триоктилфосфін оксид ( <i>TOPO</i> )
Діаметр ядра <i>CdSe</i>	5,5 нм
Товщина оболонки <i>ZnS</i>	1,4 нм
Товщина покриття <i>TOPO</i>	1 Å
Нижня межа визначення БП, моль/л	$1,58 \cdot 10^{-10}$
Тривалість пробо підготовки / аналізу, хв.	10 / 5
Селективність	визначається протоколом аналізу ~ 1 нмоль/л для суміші однотипних ПАВ



При використанні нанофотонного методу та сенсорної системи для визначення іншого або складу декількох представників класу ПАВ вибір детекторних елементів (КТ) здійснюється на основі квантово-хімічних розрахунків енергетичних параметрів аналіту або аналітів та детекторів і спектральних та електрохімічних характеристик детекторних елементів з урахуванням вищенаведених рекомендацій.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена науково-практична задача у галузі біомедичного приладобудування – розробка та дослідження нанофотонного методу та сенсорної системи для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах, які в остаточному підсумку підвищують ефективність попередження онкозахворювань та виявлення їх причин виникнення, що в подальшому може запобігти збільшенню захворюваності серед населення, що знаходиться в несприятливих умовах довкілля. Використання квантових точок як детекторів націлено на зниження межі визначення та підвищення швидкодії аналізу та мініатюризація первинного перетворювача. Основні результати роботи:

1. Обґрунтовано доцільність використання люмінесціюючих напівпровідникових квантових точок як основних елементів первинного перетворювача нанофотонної сенсорної системи за рахунок їх специфічних фізико-хімічних властивостей, що зумовлює їх переваги у порівнянні з органічними люмінофорами.

2. Розроблено фізичну модель процесу неоптичного збудження напівпровідникових КРС у системах з біологічно активною канцерогенною речовиною 3,4-бензпіреном, що полягає у міжмолекулярному переносі електрона між аніон-радикалом 3,4-бензпірену та катіон-радикалом квантової точки, в результаті чого квантова точка збуджується з подальшим випромінюванням кванта світла – оптичного сигналу первинного перетворювача.

3. Здійснено теоретичні розрахунки електронних властивостей компонентів первинного перетворювача шляхом квантово-хімічного моделювання 3,4-бензпірену та квантових точок, які надають інформацію про енергетичні параметри молекулярних орбіталей НОМО та LUMO молекули 3,4-бензпірену та енергію забороненої зони напівпровідникової квантової точки, що необхідно для скерованого вибору матеріалу та розміру детекторного елемента первинного перетворювача.

4. Проведено теоретичне дослідження нанофотонної сенсорної системи для визначення біологічно активної канцерогенної речовини 3,4-бензпірену у рідиннофазних системах шляхом математичного моделювання процесів у вимірювальному каналі, внаслідок чого отримано залежність вихідного цифрового сигналу від оптичного, що генерується у процесі взаємодії детекторної речовини з біологічно активним органічним канцерогеном.

5. З використанням результатів теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологію виготовлення детекторної системи первинного перетворювача на базі квантово-розмірних структур, яка полягає в модифікації робочого електрода квантовими точками, використовуючи технологію нанесення впорядкованих мономолекулярних плівок методом Ленгмюра-Блоджетт та контроль отриманих плівок квантових точок методом атомно-силової мікроскопії.

6. Проведено експериментальні дослідження модельних систем, що містять 3,4-бензпірен, за допомогою розробленої нанофотонної сенсорної системи, для визначення основних метрологічних характеристик розробленого методу та сенсорної системи. Зокрема, визначено залежності електричного фарадеївського струму та фотоемісії від потенціалу робочого електрода первинного перетворювача та інтенсивності фотоемісії від концентрації 3,4-бензпірену у рідиннофазному зразку. Тривалість аналізу не перевищує 15 хвилин з підготовкою зразка включно.

7. Здійснено статистичну обробку отриманих даних з використанням методу регресійного аналізу. Побудовано градувальний графік для визначення 3,4-бензпірену у рідиннофазних середовищах при застосуванні розробленого первинного перетворювача. За градувальним графіком розраховано межу виявлення та межу визначення даного методу аналізу, які дорівнюють  $0,53 \cdot 10^{-10}$  моль/л та  $1,58 \cdot 10^{-10}$  моль/л відповідно. Таким чином межа визначення нанофотонного методу в порівнянні з відомими оптичними та електрохімічними методами знижується майже на два порядки, що дозволяє визначати надмалі концентрації біологічно активних речовин у водних розчинах біологічних рідин та об'єктів довкілля.

8. Позитивні результати тестування розробленої нанофотонної сенсорної системи для визначення біологічно активної канцерогенної речовини 3,4-бензпірену у рідиннофазних середовищах (кафедра фтизіатрії та пульмонології Харківської медичної академії післядипломної освіти) показали можливість її застосування під час біомедичного аналізу для попередження виникнення онкологічних захворювань у населення, що викликані несприятливими екологічними умовами проживання. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри біомедичної інженерії Харківського національного університету радіоелектроніки.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Сушко О. А. Нанофотонний метод визначення органічних канцерогенів у водних середовищах / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/5(55). – С. 40–46.

Здобувачем проаналізовано речовини, що забруднюють довкілля та проявляють канцерогенний ефект, аналітичні методи їх визначення, переваги використання нанофотонного методу для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах.

2. Сушко О. А. Оптичний сенсор на основі напівпровідникових квантово-розмірних структур для визначення конденсованої ароматики у водних об'єктах / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Системи обробки інформації. – 2013. – № 2(109). – С. 259–263.

Здобувачем розроблено математичну модель фізичних процесів взаємодії квантової точки з молекулою-аналітом, що протікають у первинному перетворювачі нанофотонної сенсорної системи.

3. Sushko O. A. Investigation of a nanophotonic sensor with electrode modified by semiconductor quantum dots / O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // J. of Nano- and Electronic Physics. – Sumy, 2014. – Vol. 6, No 1. – 01009(7pp).

Здобувачем розроблено конструкцію первинного перетворювача нанофотонної сенсорної системи, визначено його характеристики та проведено експериментальні дослідження.

4. Сушко О. А. Квантово-механический подход к определению параметров нанофотонного сенсора при детектировании 3,4-бензпирена / О. А. Сушко, И. В. Муқановская // Радиотехника. – 2014. – № 176. – С. 191–199.

Здобувачем проведено квантово-хімічний розрахунок енергетичних параметрів молекули 3,4-бензпірену та квантової точки, що взаємодіють у первинному перетворювачі нанофотонної сенсорної системи під час аналізу.

5. Сушко О. А. Аналітична система для визначення 3,4-бензпірену на основі нанофотонного сенсора / О. А. Сушко // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 2/5 (68). – С. 8–15.

Здобувачем розроблено сенсорну систему для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах.

6. Сушко О. А. Метод контролю органічних канцерогенних речовин в об'єктах різної фізичної природи / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 4/6 (70). – С. 23–30.

Здобувачем проведено експериментальні вимірювання 3,4-бензпірену у модельних зразках з використанням сенсорної системи та обробку результатів

7. Пат. 87433 Україна, МПК G 01 N 27/44. Нанофотонна сенсорна система для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища / Сушко О. А., Рожицький М. М., Білаш О. М.; власник Харківський нац. ун-т радіоелектроніки. – № u 2013 09416; заявл. 29.07.13; опубл. 10.02.14, Бюл. № 3.

Здобувачем розроблено конструкцію первинного перетворювача сенсорної системи для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах.

8. Bilash O. M. New nanophotonic detection method of benzo[a]pyrene / O. M. Bilash, O. M. Galaichenko, O. A. Sushko [et al.] // Аналітична хімія : сесія з наук. Ради НАНУ, 16-20 трав. 2011 р. : тези доп. – Гурзуф-К.: КНУ ім. Т. Шевченка, 2011. – С. 58.

Здобувачем визначено переваги використання напівпровідникових квантових точок як детекторних елементів біологічно активних канцерогенних речовин.

9. Сушко О. А. Нанофотонное сенсорное устройство для определения химических органических канцерогенов / О. А. Сушко, Е. М. Белаш, Н. Н. Рожицкий // Функциональная компонентная база нанoeлектроники : IV Междунар. науч. конф. : тезисы докл. – Х.-Кацивели: ХНУРЕ и др., 2011. – С. 69–71.

Здобувачем розроблено математичну модель фізичних процесів, що протікають у первинному перетворювачі сенсорної системи під час аналізу.

10. Bilash O. M. Benzo[a]pyrene its influence on human organism and new nanophotonic detection method / O. M. Bilash, O. M. Galaichenko, O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // The 12th International Conf. on environmental science and technology : internat. conf., 8-10 Sept. 2011. : abstract. – Rhodes, 2011. – P. 112–119.

Здобувачем проаналізовано вплив біологічно активних канцерогенних речовин на прикладі дії 3,4-бензпірену на організм людини.

11. Sushko O. A. New nanophotonic detection method of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by the example of benzo[a]pyrene / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // Luminescence. Abstract. – USA, 2012. – Vol. 27, No. 1. – P. 101.

Здобувачем розроблено нанофотонний метод визначення біологічно активних канцерогенних речовин класу поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

12. Sushko O. A. Nanophotonic method for polycyclic aromatic hydrocarbons detection in water / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // Electrochemistry for advanced materials technologies and instrumentation : The 63rd annual meeting of the ISE. 19-24 Aug. 2012. : abstract. – Prague, 2012. – P. S12–031.

Здобувачем запропоновано використання нанофотонного методу визначення біологічно активних канцерогенних речовин класу поліциклічні ароматичні вуглеводні у водних середовищах.

13. Sushko O. A. Detection of organic carcinogens in water by nanophotonic method / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // Helsinki Laser International Congress. 24-29 Aug. 2012 : Official J. of the European platform for photodynamic medicine. – 2012. – Vol. 9, Suppl 1. – P. S39.

Здобувачем проведено визначення біологічно активних канцерогенних речовин у водному середовищі нанофотонним методом.

14. Sushko O. A. Nanophotonic method of organic carcinogens detection in water objects / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // Physics and chemistry of nanostructures and nanobiotechnology : 4th German-Ukrainian Symposium. 18-20 Sept. 2012. : abstract. – Ilmenau, 2012. – P. 118–119.

Здобувачем розроблено рекомендації до нанофотонного методу визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах.

15. Sushko O. A. Sensor based on semiconductor nanostructures for polycyclic aromatic hydrocarbons detection in water objects / O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // Bioelectrochemistry 2013 : 12th topical meeting of the ISE. 17-21 Mar. 2013. : abstract. – Bochum, 2013. – P. 259–263.

Здобувачем обрано тип та діаметр напівпровідникових квантових точок для їх використання як детекторних елементів первинного перетворювача.

16. Sushko O. A. Nanophotonic method for polycyclic aromatic hydrocarbons detection in water solutions / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // Nanotechnology and nanomaterials : Internat. research and practice conf. 25 Aug.-1Sept. 2013. : abstract. – Bukovel-Lviv: Eurosvit, 2013. – P. 347.

Здобувачем визначено енергетичні умови взаємодії квантової точки з аналітом у рідиннофазному середовищі.

17. Rozhitskii M. M. Nanophotonic sensor for biomedical and ecological application / M. M. Rozhitskii, O. A. Sushko // Nanobiophotonics: Fundamental and Applied Aspects : 3rd Internat. conf. 7-10 Oct. 2013. : abstract. – Kharkiv: V. Verkin Institute of Low Temperature Physics and Engineering, NASU., 2013. – С. 23.

Здобувачем проведено модифікацію робочого електрода первинного перетворювача квантовими точками з використанням методу Ленгмюра-Блоджетт.

18. Sushko O. A. Nanophotonic method and sensor for polycyclic aromatic hydrocarbons detection / O. A. Sushko, O. M. Bilash, M. M. Rozhitskii // The 1st Internat. Meeting on Electrogenenerated Chemiluminescence, 7-10 Sept. 2014. : abstract. – Bertinoro, 2014. – P. 14.

Здобувачем визначено основні аналітичні та метрологічні характеристики нанофотонного методу та сенсорної системи.

## АНОТАЦІЇ

**Сушко О. А. Нанопотонний метод та сенсорна система для визначення біологічно активних канцерогенних речовин у рідиннофазних середовищах.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 05.11.17 – біологічні та медичні прилади і системи. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2015.

Дисертаційна робота присвячена рішення актуальної науково-технічної задачі – розробці та дослідженню нанопотонного методу та сенсорної системи на основі напівпровідникових квантових точок для визначення біологічно активних канцерогенів на прикладі 3,4-бензпірена у рідиннофазних середовищах. В роботі вперше сформульовано необхідні умови та рекомендації для детектування біологічно активних канцерогенних речовин, зокрема 3,4-бензпірену, нанопотонним методом. Проведено фізичне моделювання та обґрунтовано фізичні процеси, що виникають у первинному перетворювачі під час аналізу. Доведено переваги використання напівпровідникових квантових точок як детекторних елементів нанопотонної системи. На основі результатів досліджень розроблений та апробований нанопотонний метод і сенсорна система для визначення біологічно активних канцерогенних речовин на прикладі 3,4-бензпірену у рідиннофазних середовищах, які можуть застосовуватися для аналізу водних розчинів біологічних рідин та об'єктів довкілля.

*Ключові слова:* метод нанопотонний, система сенсорна, перетворювач первинний, квантова точка напівпровідникова, нанотехнології, об'єкт біологічний, речовини канцерогенні біологічно активні.

**Сушко О. А. Нанопотонный метод и сенсорная система для определения биологически активных канцерогенных веществ в жидкофазных средах.** На правах рукописи. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.11.17 – биологические и медицинские приборы и системы. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2015.

Диссертационная работа посвящена решению актуальной научно-технической задачи – разработке и исследованию нанопотонного метода и сенсорной системы на основе полупроводниковых квантовых точек для определения биологически активных канцерогенов на примере 3,4-бензпирен в жидкофазных средах. В работе впервые сформулировано необходимые условия и рекомендации для детектирования биологически активных канцерогенных веществ, в частности 3,4-бензпирена, нанопотонным методом. Проведено физическое моделирование и обоснованно физические процессы, возникающие в биомедицинском первичном преобразователе во время анализа. Доказано преимущества использования полупроводниковых квантовых точек как детекторных элементов нанопотонной системы. На основе результатов исследований разработан и апробирован нанопотонный метод и сенсорная система для определения биологически активных канцерогенных веществ на примере 3,4-бензпирена в жидкофазных средах, которые могут применяться для анализа водных растворов биологических жидкостей и объектов окружающей среды.

*Ключевые слова:* метод нанофотонный, система сенсорная, преобразователь первичный, квантовая точка полупроводниковая, нанотехнологии, объект биологический, вещества канцерогенные биологически активные.

**Sushko O. A. Nanophotonic method and sensor system for biologically active carcinogenic substances detection in liquid-phase medium.** Manuscript.

The dissertation for the scientific degree of technical sciences candidate on specialty 05.11.17 – Biological and Medical Devices and Systems. – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2015.

The dissertation is devoted to the development and investigation of a new nanophotonic method and sensor based on semiconductor quantum dots as detector elements for organic carcinogens detection in liquid-phase medium on example of 3,4-benzopyrene (BP) for use in biomedicine and ecology.

The degree of water resources contamination by organic carcinogens such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and its relationship to increasing pathologies, their distribution in vitro, toxicokinetics in vivo and methods of PAHs detection were analyzed. The most dangerous among PAHs is BP. Taking BP with food and water leads to cancer diseases. BP can be accumulated into biological objects including the human body, where it is transformed in a cancerous tumor. So the development of effective method and sensors for biologically active carcinogenic substances detection such as PAHs in liquid-phase medium especially in biological fluids and environmental water samples is urgent and important for biomedicine and ecology application.

For the development of a highly selective and sensitive nanophotonic method and sensor system with low detection limit as detector elements semiconductor quantum dots (QDs) are proposed to use. QDs are luminophores but in comparison with organic luminophores they have a much narrower luminescence spectra, high luminescence intensity and quantum yield, stability for photobleaching, tunability of its luminescence properties depend upon QD's size etc. This defined the perspective of their use instead of the well known organic luminophores.

For the first time the energy conditions for the PAHs detection such as BP, consisting of the theoretically and experimentally determined ratios between the energy of the interband transitions of the semiconductor quantum dot and the difference between the energy of the highest occupied (HOMO) and the lower unoccupied (LUMO) molecular orbitals of the analyte were formulated. Electron transfer between the ionic forms of the quantum dot and the analyte will be possible if the QD band gap energy will be equal to or less than the difference between energies of HOMO and LUMO of analyte molecule. The model of the processes leading to emission of optical analytical signal occurring in nanophotonic sensor during BP detection was proposed and substantiated.

Quantum-chemical calculation of 3,4-benzopyrene and quantum dot energy parameters were carried out for the finding of condition and choose of specific semiconductor quantum dot to the analyte.

Construction of nanophotonic sensor for BP determination in liquid-phase medium was developed and requirements to manufacturing technology and materials of nanophotonic sensor were substantiated. The proposed nanophotonic sensor device contains an optically transparent working electrode modified by a thin layer of semiconductor nanomaterial like quantum dots that play a role of detector elements for PAHs determination. In a

nanophotonic sensor during its work cycle electrolysis converts QDs to ionic forms in electrochemical processes on working electrode with subsequent react with oppositely charged analyte particles formed on sensor's auxiliary electrode. The result can be an analytical signal emitted at excited quantum dots desactivation. The number of quanta emitted at the given period of time is a measure of BP content thus characterizing the essence of nanophotonic method of quantified biologically active carcinogenic substances detection.

Spectral and electrochemical investigations of semiconductor quantum dots were conducted. Based on these experimental results the use of CdSe/ZnS/TOPO quantum dots as detector elements for BP detection was proposed. Experimental works on modification of sensor's working electrode by ordered quantum dots monolayer with the use of Langmuir-Blodgett technology and testing this coating by atomic force microscopy were conducted. Developed nanophotonic sensor for BP detection was tested on the model systems. Based on these results calibration graph for BP detection was built. The detection limit of nanophotonic method for 3,4-benzopyrene detection is  $\sim 0.1$  nM with linearity of calibration graph from  $\sim 10$   $\mu$ M to  $\sim 0,1$  nM.

The main result of the work is the development of nanophotonic method for organic carcinogens detection on example 3,4-benzpyrene in water objects.

Thus detection limit of nanophotonic method for BP detection in comparison with known optical and electrochemical methods is reduced by almost to two orders of magnitude that allows to identify ultra low concentrations of biologically active substances in bio-logical fluids and water environmental objects.

The advantages of nanophotonic sensor system are low detection limit (nmole/l), selectivity, simplicity and low cost of design and construction, small time of assay (about 15 min. with sample preparation). Changing the detector elements – semiconductor quantum dots – can result in the possibility of multiplex sensors creation important for obtaining devices with high selectivity important for assays of multicomponents probes.

*Key words:* nanophotonic method, sensor system, sensor, semiconductor quantum dot, nanotechnology, biological object, biologically active carcinogenic substances.

Підп. до друку 21.05.15. Формат 60x84 1/16. Спосіб друку - ризографія  
Умов. друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим.  
Зам. № 1/22. Ціна договірна

Віддруковано ФЛП Андреев К.В.  
вул. Серпова, 4, Харків