

## ХИМИЯ

УДК 535.37:615.453.2

DOI 10.55421/1998-7072\_2024\_27\_12\_5

Г. В. Булидорова, Д. О. Сагдеев, Ю. Г. Галяметдинов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МАРКИРОВКИ СЫПУЧЕГО МАТЕРИАЛА  
КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ*Ключевые слова: порошок, квантовые точки, сыпучесть, люминесценция, маркировка.*

*Данная работа посвящена поиску методов маркировки порошковых материалов. Маркировка производилась квантовыми точками CdSe/CdS/ZnS, синтезированными в среде олеиновой кислоты. Для исследования в качестве модели сыпучего материала выбран порошок циануровой кислоты. Выбор циануровой кислоты в качестве модельного порошкового материала был обоснован ее малой токсичностью, относительной дешевизной и доступностью, а также нерастворимостью в ряде органических растворителей, которые используются для синтеза квантовых точек. Также критерием выбора циануровой кислоты было то, что ее собственный спектр люминесценции сдвинут относительно спектров квантовых точек, выбранных для исследования. Оценена растворимость циануровой кислоты в органических растворителях, используемых для синтеза квантовых точек; проведен анализ сыпучести порошка и влияния на нее пребывания в среде растворителей. Получены образцы порошка циануровой кислоты, маркированного квантовыми точками с разным положением и интенсивностью люминесценции. Исследованы люминесцентные свойства полученных порошков, проведена оценка минимального количества порошка с нанесенными на поверхность квантовыми точками в общем составе, достаточного для маркировки, оценено влияние нанесения на поверхность квантовых точек на сыпучесть порошка. Исследована возможность маркировки сыпучего материала композициями квантовых точек с четко определяемыми монохроматическими полосами излучения люминесценции для создания невидимого «отпечатка пальцев», который определяется в лабораторных условиях.*

G. V. Bulidorova, D. O. Sagdeev, Yu. G. Galyametdinov

## INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF LABELLING OF BULK MATERIAL BY QUANTUM DOTS

*Keywords: powder, quantum dots, flowability, luminescence, labeling.*

*This work is devoted to finding methods for labelling powder materials. The labeling was performed with CdSe/CdS/ZnS quantum dots synthesized in an oleic acid medium. Cyanuric acid powder was selected as a bulk material model for the study. The choice of cyanuric acid as a model powder material was justified by its low toxicity, relative cheapness and accessibility, as well as insolubility in a number of organic solvents used for the quantum dots synthesis. Also, the criterion for choosing cyanuric acid was that its own luminescence spectrum was shifted relative to the spectra of the quantum dots selected for the study. The solubility of cyanuric acid in organic solvents used for the synthesis of quantum dots was evaluated; the flowability of the powder and the effect of exposure to solvents on it were analyzed. Samples of cyanuric acid powder marked with quantum dots with different positions and luminescence intensity were obtained. The luminescent properties of the obtained powders were investigated, the minimum amount of powder with quantum dots applied to the surface in the total composition sufficient for labeling was estimated, and the effect of applying quantum dots to the surface on the flowability of the powder was estimated. The possibility of marking bulk material with compositions of quantum dots with clearly defined monochromatic bands of luminescence radiation to create an invisible "fingerprint", which is determined in laboratory conditions, is investigated.*

## Введение

Борьба с поддельной и контрафактной продукцией – проблема, которая остро стоит в современном мире. Контрафактные товары создаются лицами, не имеющими на то согласия правообладателя. Эти товары имеют определённое сходство с оригиналом и в ряде случаев достаточно высокое качество. Однако они созданы с нарушением прав интеллектуальной собственности. Контрафактными называют также товары, незаконно импортированные на территорию определенного государства. Фальсификатом (подделкой) обычно называют продукцию низкого качества, которая может представлять реальную угрозу жизни и здоровью потребителей [1-3].

Для предотвращения подделок используют целый комплекс защитных мер, в том числе физико-химических [4-6].

Физико-химические методы защиты зачастую связаны с введением в состав товара определенных химических веществ, особых красителей, волокон. Таким образом на товаре или его упаковке получают метки, невидимые при обычном освещении, наличие которых в продукте может быть определено при помощи специальных приборов и оборудования. Широко распространены физико-химические методы маркировки в производстве банкнот, этикеток для дорогих товаров, важных документов [6-9].

Перспективными материалами для маркировки широкого спектра объектов могут быть, например, квантовые точки (КТ), которые обладают комплексом уникальных спектрально-люминесцентных характеристик [10-12]. Вероятно, вместо КТ могут использоваться также углеродные точки (С-точки), обладающие фотолюминесцентными свойствами [13].

Анализ литературных данных показал крайне мало

работ, посвященных защите и маркировке сыпучих материалов. Поэтому получение и исследование порошковых материалов, маркированных квантовыми точками, является весьма интересной и актуальной задачей и ее решение может иметь практическое значение.

### Экспериментальная часть

В качестве модели сыпучего материала в работе выбран порошок циануровой кислоты (ЦК). Циануровая кислота – гетероциклическая кислота, 2,4,6-тригидроксигидро-1,3,5-триазин (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>H<sub>3</sub>); белый, не имеющий запаха кристаллический порошок.

Выбор ЦК в качестве модельного порошкового материала был обоснован ее малой токсичностью (ПДК в воде 0,5 мг/см<sup>3</sup>; ЦК используется для производства отбеливающих и дезинфицирующих средств, полимеров. Применяется как фунгицид, гербицид, антипирен, для очистки воды), относительной дешевизной и доступностью, а также нерастворимостью в ряде органических растворителей, которые используются для синтеза КТ. ЦК растворима в воде и нерастворима в спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях [14].

Также критерием выбора ЦК было то, что ее собственный спектр люминесценции сдвинут относительно спектров выбранных для исследования квантовых точек. Для циануровой кислоты максимальная интенсивность люминесценции (385 нм) наблюдалась при возбуждении на длине волны 280 нм (рис. 1).

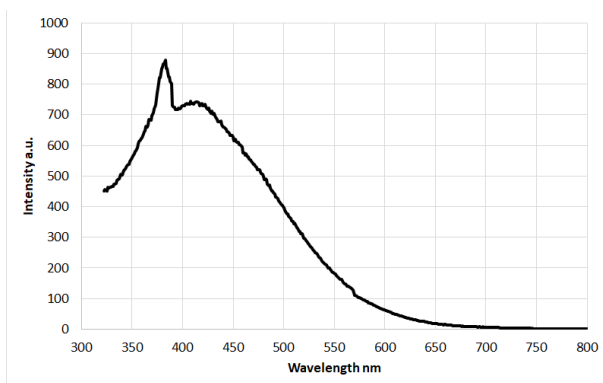


Рис. 1 – Спектр люминесценции циануровой кислоты

Fig. 1 – Luminescence spectrum of cyanuric acid

В работе использованы квантовые точки CdSe/CdS/ZnS, синтезированные в среде олеиновой кислоты. Эти квантовые точки хорошо сольбилизируются в различных органических растворителях [15].

Квантовые точки, использовавшиеся в работе, были выбраны так, чтобы их спектры люминесценции не перекрывали как друг друга, так и спектр циануровой кислоты.

Квантовые точки имеют довольно узкий спектр люминесценции с высоким пиком. Первые, с интенсивной люминесценцией в зелёной (535 нм) области, мы обозначили КТ-3. Вторые, обозначенные в работе КТ-К, обладают интенсивной люминесценцией в красной (630 нм) области спектра.

Нанесение квантовых точек на поверхность частиц

циануровой кислоты происходило следующим образом: навеска 100 мг порошка циануровой кислоты погружалась в 1 мл состава, содержащего квантовые точки 10 г/л. Порошок выдерживался в растворе в течение 3 суток, с периодическим перемешиванием. Затем растворитель выпаривался. Были получены два образца с «зелеными» (ЦК+КТ-3) и «красными» (ЦК+КТ-К) квантовыми точками.

Сыпучесть порошка ЦК определялась путем измерения времени истечения навески порошка из воронки.

Исследования фотолюминесцентных свойств образцов проводили методом флуоресцентной оптической спектроскопии. Спектры люминесценции снимали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian».

### Результаты и обсуждение

Из литературных данных известно, что циануровая кислота в органических растворителях растворяется плохо. Однако эта информация недостаточна для того, чтобы без опасений использовать какой-либо растворитель на практике. Даже чрезвычайно малой растворимости может оказаться достаточно, чтобы после высыхания изменились важные технологические характеристики порошка – сыпучесть и слеживаемость. Поэтому на первом этапе была исследована растворимость ЦК в органических растворителях, используемых в качестве сольбилизаторов для КТ.

После удаления растворителя и высыхания порошка определялась его сыпучесть по скорости высыпания через отверстие воронки. По итогам исследования для дальнейших экспериментов был выбран хлороформ. Для контроля были сняты спектры ЦК после обработки в растворителях, что подтвердило, что пребывание в растворителе не сказалось на оптических свойствах ЦК.

После обработки порошка ЦК в составах, содержащих квантовые точки, были получены два образца: «зеленый» ЦК+КТ-3 и «красный» ЦК+КТ-К.

Циануровая кислота бесцветна, а обработанные КТ порошки оказались окрашенными: один имел слабую бледно-оранжевую окраску, другой – охристо-желтую. Спектры люминесценции полученных образцов приведены на рис. 2 и 3.

Первый пик люминесценции на спектрах (рис. 1 и 2) относится к циануровой кислоте, второй к квантовым точкам КТ-К (с красным цветом люминесценции).

Квантовые точки имеют гидрофобное покрытие из олеиновой кислоты, благодаря которому они диспергируемы в неполярных средах. Осаждение их на поверхности кристаллов ЦК может привести к ухудшению технологических характеристик порошка. Нами была оценена сыпучесть обработанных порошков и показано, что она снизилась на 5-7 % по сравнению с исходным порошком ЦК.

Следующей задачей, поставленной в работе, была оценка того, какое минимальное количество обработанного КТ порошка необходимо ввести в общий состав, чтобы получить отчетливую картину люминесценции КТ. Для того, чтобы ответить на этот вопрос, были созданы смеси необработанной ЦК и образцов ЦК+КТ-3 и ЦК+КТ-К при разных соотношениях исходного и обработанных образцов.

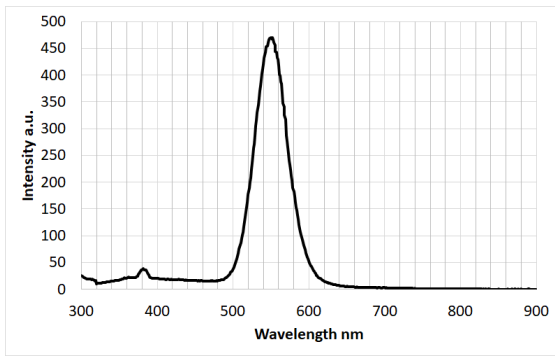


Рис. 2 – Спектр люминесценции циануровой кислоты с нанесенными на поверхность квантовыми точками с зеленым цветом излучения (ЦК+КТ-З)

Fig. 2 – Luminescence spectrum of cyanuric acid with surface applied quantum dots with green emission colour (CA+QD-G)

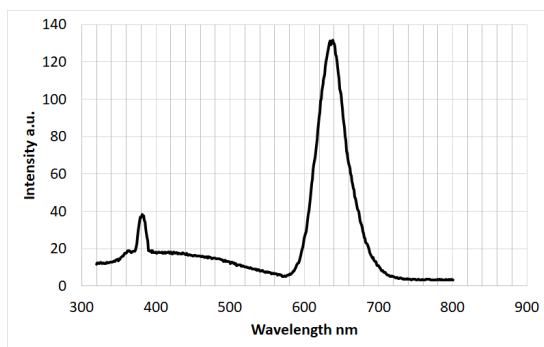


Рис. 3 – Спектр люминесценции циануровой кислоты с нанесенными на поверхность квантовыми точками с красным цветом излучения (ЦК+КТ-К)

Fig. 3 – Luminescence spectrum of cyanuric acid with surface applied quantum dots with red emission colour (CA+QD-R)

Ожидаемо и логично то, что с уменьшением содержания обработанных квантовыми точками порошков в общем составе композиции интенсивность люминесценции снижалась. Начиная с некоторой концентрации пик, обусловленный наличием в составе КТ, становился сопоставимым по интенсивности с пиком, обусловленным люминесценцией самой ЦК, а при дальнейшем снижении доли обработанного порошка в составе становился все менее различимым, пока не исчезал вовсе. Один из спектров приведен для примера на рис. 4.

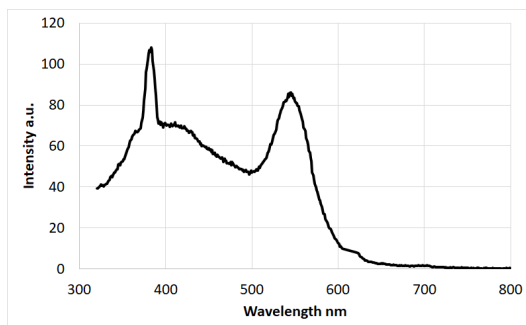


Рис. 4 – Спектр люминесценции композиции с содержанием ЦК+КТ-З, равным 3,125% масс.

Fig. 4 – Luminescence spectrum of the composition with CA+QD-G content equal to 3.125 wt%.

Для составов с «зелеными» КТ люминесценция отчетливо наблюдается начиная примерно 1% масс. обработанного порошка, для составов с «красными» - начиная с 3%.

Введение обработанного КТ порошка сказывается и на сыпучести. При высоком содержании в композиции состава, обработанного КТ сыпучесть несколько снижается. Однако при доле обработанной ЦК, меньшей 3%, сыпучесть порошка не отличается от исходной.

Поскольку интенсивность пиков люминесценции КТ связана с процентным содержанием обработанного КТ порошка, были созданы композиции, содержащие одновременно ЦК+КТ-З и ЦК+КТ-К. Варьировалось соотношение ЦК+КТ-З и ЦК+КТ-К в составе композиций. Состав композиций приведен в табл. 1.

За счет того, что длины волн люминесценции у КТ-З, КТ-К и ЦК находятся в достаточно широком диапазоне, максимумы спектров хорошо различимы и не перекрывают друг друга (рис. 5). Соотношение интенсивностей пиков в зелёной (535 нм) и красной (630 нм) области спектра определяется количеством ЦК+КТ-З и ЦК+КТ-К в составе композиции.

Таблица 1 – Составы, содержащие одновременно ЦК+КТ-З и ЦК+КТ-К

Table 1 – Formulations containing CA+QD-G and CA+QD-R simultaneously

Обозначение композиции	Состав, % масс	
	ЦК+КТ-З	ЦК+КТ-К
А	0,23	0,31
Б	0,47	0,23
В	0,15	0,47
Г	0,15	0,78

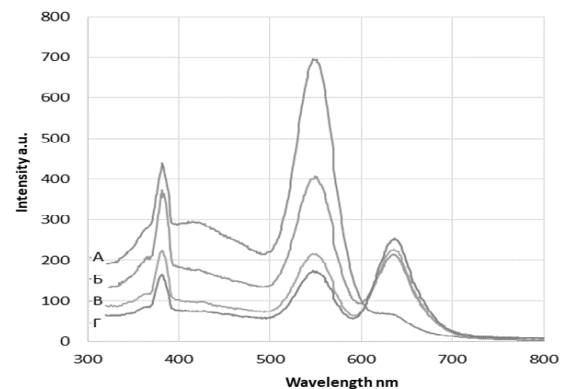


Рис. 5 – Спектры люминесценции композиций (табл.1), содержащих одновременно ЦК+КТ-З и ЦК+КТ-К

Fig. 5 – Luminescence spectra of compositions (Table 1) containing simultaneously CA+QD-G and CA+QD-R

Результаты исследования показывают возможность маркировки сыпучего материала композициями квантовых точек с четко определяемыми монохроматическими полосами излучения люминесценции и различным соотношением интенсивности пиков. Это дает путь к созданию порошковых материалов с невидимыми «отпечатками пальцев», которые определяются в лабораторных условиях.

## Заключение

Исследована растворимость циануровой кислоты в органических растворителях, используемых для синтеза квантовых точек.

Получены образцы порошка циануровой кислоты, маркированного квантовыми точками с разным положением и интенсивностью люминесценции.

Исследованы люминесцентные свойства полученных порошков, проведена оценка минимального количества порошка с нанесенными на поверхность квантовыми точками в общем составе, достаточного для маркировки.

Оценено влияние нанесенных на поверхность квантовых точек на сыпучесть порошка.

Показана возможность направленного изменения соотношения интенсивностей пиков люминесценции.

Выявлены пути маркировки сыпучего материала композициями квантовых точек с четко определяемыми монохроматическими полосами излучения люминесценции для создания невидимого «отпечатка пальцев», который определяется в лабораторных условиях.

**Благодарность:** работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00. Тема исследования «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

## Литература

1. Мишустин утвердил стратегию по борьбе с контрафактом [Электронный ресурс] // URL: <https://pravo.ru/news/229531/>.
2. Т.Г. Афанасьева, Н.И. Акиншина, Е.Н. Махинова *Маркировка фармацевтических товаров: учебно-методическое пособие*, Воронеж, ВГУ, 72 с. (2006).
3. Ю.А. Лазарева *Вопросы российской юстиции. Электронный журнал*. **18**, 218 (2022).
4. Пат. RU2574021C1 (2016).
5. А.А. Искалиева, Д.В. Кутузов *Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии*. **4**, 1-4 (2008).
6. Д.В. Кутузов, А.А. Искалиева, А.Ю. Утешева *Интеграция науки и производства. I Международная научно-практическая конференция* (Тамбов, 19–20 мая 2008). Тамбов, Тамбовпринт, 178–179.
7. В.Е. Ляпичева, К.Н. Шведова. *Технико-криминалистическая экспертиза документов: учебник*. Волгоград, ВА МВД России, 268 с. (2005).
8. Е.А. Меринова, З.Г. Самошин *Вестн. криминалистики*. **3**, 83 – 86 (2009).
9. Пат. RU 2253665 C1 (2005).
10. О.А. Александрова, Д.М. Галиева, А.О. Дробинцева, И.М. Кветной, Ю.С. Крылова, Д.С. Мазинг, Л.Б. Матюшкин,

- В.А. Мошников, С.Ф. Мусихин, В.О. Полякова, О.А. Рыжов, А.А. Щеглова *Коллоидные квантовые точки. Ч.1 Наночастицы, наносистемы и их применение*. Уфа, Аэтерна, 236с. (2015).
11. Д.О. Сагдеев, А.В. Егорова, Ю.Г. Галяметдинов *Вестник Технологического университета*. **25**. 6. 19-22 (2022).
12. М.С. Истомина, Н.А. Печникова, Д.В. Королев, Е.И. Почкаева, Д.С. Мазинг, М.М. Галагудза, В.А. Мошников, Е.В. Шляхто *Вестник РГМУ*. **6**. 103-106 (2018).
13. А.И. Галеева, А.Н. Безруков, А.С. Крупин, Ю.Г. Галяметдинов *Жидк. крист. и их практич. использ.* **24**. 2. 32-42 (2024).
14. Пат. РФ 2059625 (1990).
15. Д.О.Сагдеев, Р.Р. Шамилов, В.К. Воронкова, А.А. Суханов, Ю.Г. Галяметдинов *Изв. АН. Сер. хим.* **9**. 1749-1754 (2020).

## References

1. Mishustin approved the strategy to combat counterfeiting [Electronic resource] // URL: <https://pravo.ru/news/229531/>.
2. T.G. Afanasyeva, N.I. Akinshina, E.N. Makhinova *Labelling of pharmaceutical products: educational and methodological manual*, Voronezh. Makhinova *Labelling of pharmaceutical goods: educational and methodical manual*, Voronezh, Voronezh State University, 72 p. (2006).
3. Yu.A. Lazareva *Voprosy russkoy justicheskoy voprosy [Issues of Russian Justice]. Electronic journal*. **18**, 218 (2022).
4. Pat. RU2574021C1 (2016).
5. А.А. Iskalieva, D.V. Kutuzov *Caspian Journal: management and high technologies*. **4**, 1-4 (2008).
6. D.V. Kutuzov, A.A. Iskalieva, A.Yu. Utesheva *Integration of science and production. I International Scientific and Practical Conference*(Tambov, 19-20 May 2008). Tambov, Tambovprint, 178-179.
7. V.E. Lyapicheva, K.N. Shvedova. *Technical and forensic examination of documents: textbook*. Volgograd, VA MVD of Russia, 268 p. (2005).
8. E.A. Merinova, Z.G. Samoshin *Vestn. kriminalistika*. **3**, 83 - 86 (2009).
9. Pat. RU 2253665 C1 (2005).
10. О.А. Aleksandrova, D.M. Galieva, А.О. Drobintseva, I.M. Kvetnoy, Y.S. Krylova, D.S. Mazing, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov, S.F. Musikhin, V.O. Polyakova, O.A. Ryzhov, A.A. Shcheglova *Colloidal quantum dots. Part 1 Nanoparticles, nanosystems and their applications*. Ufa, Aeterna, 236 pp. (2015).
11. D.O. Sagdeev, A.V. Egorova, Y.G. Galyametdinov *Bulletin of Technological University*. **25**. 6. 19-22 (2022).
12. M.S. Istomina, N.A. Pechnikova, D.V. Korolev, E.I. Pochkaeva, D.S. Mazing, M.M. Galagudza, V.A. Moshnikov, E.V. Shlyakhto *Bulletin of Russian State Medical University*. **6**. 103-106 (2018).
13. A.I. Galeeva, A.N. Bezrukov, A.S. Krupin, Y.G. Galyametdinov *Zhidk. crist. and their practical use*. **24**. 2. 32-42 (2024).
14. Pat. RF 2059625 (1990).
15. D.O. Sagdeev, R.R. Shamilov, V.K. Voronkova, A.A. Sukhanov, Y.G. Galyametdinov *Izv. of Sci. Ser. chem* . **9**. 1749-1754 (2020).

© **Г. В. Булидорова** – к.х.н., проф. каф. Физической и коллоидной химии (ФКХ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, [BulidorovaGV@corp.knrту.ru](mailto:BulidorovaGV@corp.knrту.ru); **Д. О. Сагдеев** – к.х.н., доц. каф. ФКХ, КНИТУ, [SagdeevDO@corp.knrту.ru](mailto:SagdeevDO@corp.knrту.ru); **Ю. Г. Галяметдинов** – д.х.н., проф., зав. каф. ФКХ, КНИТУ, [GalyametdinovYuG@corp.knrту.ru](mailto:GalyametdinovYuG@corp.knrту.ru).

© **G. V. Bulidorova** – PhD (Chemical Sci.), Professor of the department of Physical and Colloid Chemistry (PCC), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, [BulidorovaGV@corp.knrту.ru](mailto:BulidorovaGV@corp.knrту.ru); **D. O. Sagdeev** – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, the PCC department, KNRTU, [SagdeevDO@corp.knrту.ru](mailto:SagdeevDO@corp.knrту.ru); **Yu. G. Galyametdinov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Head of the PCC department, KNRTU, [GalyametdinovYuG@corp.knrту.ru](mailto:GalyametdinovYuG@corp.knrту.ru).