

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Слађана Д. Доронтић

**СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИЈА ГРАФЕНСКИХ
КВАНТНИХ ТАЧАКА И ЊИХОВА ПРИМЕНА У
ДЕТЕКЦИЈИ КАТЈОНА Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}**

Докторска дисертација

У Београду, 2023. године

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Sladana D. Dorontić

**SYNTHESIS AND MODIFICATION OF
GRAPHENE QUANTUM DOTS AND THEIR
APPLICATION IN Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} and Fe^{3+}
DETECTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023.

Ментори:

др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор, Универзитет у Београду, Факултет за Физичку хемију

др Светлана Јовановић Вучетић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча”, Институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије:

др Маја Милојевић Ракић, ванредни професор, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Даница Бајук Богдановић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Јована Прекодравац, научни сарадник, Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“, институт од националног значаја за Републику Србију

др Милош Мојовић, редовни професор, Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

др Дејан Кепић, виши научни сарадник, Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке „Винча“, институт од националног значаја за Републику Србију

Датум одбране: _____

Захвалница

Најдубљу и најискренију захвалност дугујем својим менторима др Светлани Јовановић Вучетић вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча” на преносу знања и искуства у области угљеничних наноматеријала, мотивацији, огромном стрпљењу и савесном руковођењу овом докторском дисертацијом, и др Бојани Недић Васиљевић ванредном професору Факултета за физичку хемију и коментору, на огромној мотивацији, подрици, практичним саветима, и усмеравању током израде докторске тезе.

Ова докторска дисертација је урађена у Лабораторији за радијациону хемију и физику 030 Института за нуклеарне науке „Винча”, на Факултету за физичку хемију, Хемијском факултету, Фармацеутском факултету, Институту за молекуларну генетику и генетичко инжењерство Универзитета у Београду, Департману за физику и хемију- Emilio Segre, Универзитета у Палерму, и на Департману за Неуронауке, секција за физику, Универзитет Cattolica Del Sacro Cuore у Риму. Истраживања урађена у оквиру ове докторске дисертације део су истраживачке теме: „Угљенични наноматеријали за примене у електроници, биомедицини и екологији” број 0302202 која се реализује у оквиру Лабораторије за радијациону хемију и физику 030 и чији је руководилац др Биљана Тодоровић Марковић, научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча”. Ова тема је финансирана од стране Министарства науке, технолошког развоја и иновација Републике Србије [grant number 451-03-68/2022-14/200017] и Фонда за науку 7741955 GRANT No, "Are photoactive nanoparticles salvation for global infectonal treath?" - PHOTOGUN4MICROBES. Свима њима се искрено захваљујем!

Захваљујем се члановима комисије др Јовани Прекодравац, др Дејану Кепићу, др Маји Милојевић-Ракић, др Даница Бајук-Богдановић и др Милошу Мојовићу.

Посебну захвалност дугујем др Оливери Марковић, научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију, као и др Татјани Вербић, ванредном професору Хемијског факултета Унверзитета у Београду на сарадњи и огромном доприносу у истраживањима везаним за фотолуминисцентну спектроскопију. Велико хвала!!!

Захваљујем се др Биљани Тодоровић-Марковић, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча” и руководиоцу теме „Угљенични наноматеријали за примене у електроници, биомедицини и екологији”, као и научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча” др Зорану Марковићу на подрици, саветима и усмеравању током израде ове дисертације. Такође, захваљујем се др Драгани Маринковић, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча”, на конструктивним саветима и стручној помоћи на пољу фотолуминисцентне декетције, као и подрици током израде тезе.

Велико хвала колегицима и колегама из Лабораторије 030 на саветима и подрици коју су ми пружили током израде ове дисертације.

Захваљујем се мојој породици и пријатељима на дугогодишњој подрици коју су ми пружили током читавог школовања. Неизмерну захвалност дугујем супругу Владимиру!

Ову дисертацију посвећујем сину Милану, који је био највећи подстицај за њену реализацију!

Синтеза графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}

Сажетак:

Предмет ове докторске дисертације су графенске квантне тачке (ГКТ). За њихову синтезу одабрана је економски приступачна и еколошки прихватљива метода електрохемијске оксидације графитних електрода у дисперзији NaOH у 96% етанолу. Ове тачке имале су у структури графен и различите кисеоничне функционалне групе. Њихова структура је модификована помоћу гама зрачења, користећи различите дозе и средине за зрачење. При различитим дозама зрачења (25, 50 и 200 kGy) у средини која је садржала воду, етилендиамин и изопропил алкохол, у структуру тачака уведен је азот у облику амино група, и постигнута је и хемијска редукција једног дела кисеоничних група. При различитим масеним уделима етилендиамина и зрачењу дозом од 200 kGy, у средини без изопропил алкохола, у структури тачака дошло је до формирања амидних веза, захваљујући амидацији једног дела карбоксилних група. Да би се утврдио утицај гама зрачења при различитим условима испитана је морфологија, површинско наелектрисање, структура и оптичка својства тачака. Методе коришћене у анализи ових својстава су: микроскопија атомских сила, трансмисиона електронска микроскопија, динамичко расејање светлости, мерење зета потенцијала, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ), фотоелектронска спектроскопија X зрацима, ултраљубичаста-видљива спектроскопија и фотолуминисцентна (ФЛ) спектроскопија. ГКТ са амино групама испитане су као сензори за ФЛ детекцију Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} јона, и инсектицида малатиона, док су ГКТ са амидним групама испитиване за ФЛ детекцију инсектицида карбофурана, као и хербицида 3-амино-1,2,4-триазола. Растуће концентрације јона довеле су до смањења интензитета ФЛ тачака („turn-off механизам”), док су растуће концентрације малатиона и карбофурана довеле до његовог повећања („turn-on механизам”). 3-амино-1,2,4-триазол је детектован у оквиру „turn-off/turn-on” механизма, при чему су Pd^{2+} јони довели до смањења интензитета ФЛ. За сваки аналит израчуната је вредност границе детекције, као и опсег концентрације аналита у оквиру ког се интензитет ФЛ мењао линеарно. Морфологија тачака у присуству јона посматрана је помоћу микроскопије атомских сила. Интеракције између графенских тачака и јона метала испитане су помоћу ултраљубичасте-видљиве спектроскопије, док је природа њихове везе са карбофураном и 3-амино-1,2,4-триазолом анализирана помоћу ФТИЦ спектроскопије. Помоћу 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиум бромидног (МТТ) теста и LIVE/DEAD (LD) теста цитотоксичности утврђено је да су ГКТ нецитотоксични материјали. 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил (DPPH) тестом установљена је способност графенских тачака са изопропил алкохомом да гасе радикалске врсте.

Кључне речи: графенске квантне тачке, гама зрачење, амино-функционализација, фотолуминисценција, катјони, пестициди, детекција

Научна област: физичка хемија

Ужа научна област: физичка хемија- хемијска термодинамика, материјали и физичка хемија-контрола и заштита животне средине

УДК број: 544

Synthesis and modification of graphene quantum dots and their application in Cu²⁺, Co²⁺, Pd²⁺ and Fe³⁺ detection

Abstract:

Graphene quantum dots (GQDs) were produced by a low-cost, and ecologically acceptable method of electrochemical oxidation of graphite electrodes using NaOH dispersion in 96% ethanol as electrolyte. Their structure was modified using gamma irradiation at different irradiation doses and mediums. At different irradiation doses (25, 50, and 200 kGy), in a medium consisted of water, ethylenediamine, and isopropyl alcohol, nitrogen was incorporated in GQDs structure in a form of amino groups. Also there was a reduction of part of the oxygen-containing functional groups. At a different weights of ethylenediamine in the samples and irradiation doses of 200 kGy, without isopropyl alcohol in the system, amide groups were introduced in graphene dots due to the amidation of carboxyl groups. To observe the effects of different irradiation conditions on irradiated GQDs, their morphology, surface charge, structure, and optical properties were analysed. Used investigation methods are atomic force microscopy (AFM), transmission electronic microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), zeta-potential measurement, infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-Vis spectroscopy, and photoluminescence (PL) spectroscopy. Graphene quantum dots with amino groups were investigated as PL sensors for Cu²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Fe³⁺, and insecticide malathion detection, while dots with amide groups were tested as probes for PL detection of insecticide carbofuran, and herbicide 3-amino-1,2,4-triazole. Increasing concentrations of ions quench photoluminescence intensity of dots („turn-off mechanism”), while enhance of malathion and carbofuran concentrations led to improve PL intensity („turn-on mechanism”). 3-amino-1,2,4-triazole was detected in „turn-off/ turn-on” mechanism where Pd²⁺ ions were used as quenchers of PL intensity. For each analyte, the limit of detection was determined as well as the concentration range in which the change of PL intensity is linear. Coefficients of determination values were found, also as well. Dot’s morphology in the presence of each ion was observed using atomic AFM. Interactions between graphene quantum dots and metal ions were examined using UV-Vis, while the type of their interactions with carbofuran and 3-amino-1,2,4-triazole was investigated using FTIR spectroscopy. Results obtained by (3-(4,5-dimethyl thiazolyl-2)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide) (MTT) and LIVE/DEAD assays indicated non-cytotoxicity of GQDs. By 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) test radical scavenging activity of GQDs was demonstrated.

Keywords: graphene quantum dots, gamma irradiation, amino-functionalization, photoluminescence, cations, pesticides, detection.

Scientific field: physical chemistry

Scientific discipline: physical chemistry- chemical thermodynamic, materials, and physical chemistry-control and protection of environment.

UDC number: 544

Садржај

1. Увод.....	1
1.1. Структура и својства графена.....	2
1.2. Графенске квантне тачке.....	6
1.2.1. Синтеза графенских квантних тачака.....	7
1.2.2. Оптичка својства графенских квантних тачака.....	11
1.2.3. Постсинтетска модификација ГКТ.....	15
1.3. Примена графенских квантних тачака.....	23
1.3.1. Складиштење и конверзија енергије.....	23
1.3.2. Фотодинамичка и фототермална терапија.....	24
1.3.3. Транспорт лекова.....	24
1.3.4. Биоимицинг.....	25
1.3.5. Детекција.....	25
1.4. Загађујуће супстанце.....	33
1.4.1. Тешки метали.....	34
1.4.2. Пестициди.....	38
1.5. Примена графенских квантних тачака у оптичкој фотолуминисцентној детекцији јона тешких метала и пестицида.....	40
2. Циљ истраживања.....	46
3. Експерименталне методе.....	47
3.1. Синтеза графенских квантних тачака.....	47
3.2. Модификација ГКТ гама зрачењем.....	49
3.3. Методе за карактеризацију графенских квантних тачака.....	50
3.3.1. Микроскопија атомских сила (AFM).....	50
3.3.2. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ).....	52
3.3.3. Динамичко расејање светлости (DLS) и зета потенцијал.....	53
3.3.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ).....	54
3.3.5. Фотоелектронска спектроскопија X - зрацима (XPS).....	56
3.3.6. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија (UV-Vis).....	57
3.3.7. Фотолуминисцентна спектроскопија (ФЛ спектроскопија).....	58

3.4 Фотолуминисцентна детекција катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} и пестицида малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола.....	59
3.5 Испитивање морфологије ГКТ у присуству јона Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}	60
3.6 Испитивање интеракција ГКТ са катјонима Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} помоћу UV-Vis спектроскопије.....	61
3.7. Испитивање интеракција ГКТ са карбофураном и 3-амино-1,2,4-триазолом помоћу ФТИЦ спектроскопије.....	61
3.7 Испитивање цитотоксичности ГКТ.....	61
3.7.1 МТТ тест цитотоксичности.....	61
3.7.2. LD тест цитотоксичности.....	62
3.8. Испитивање антиоксидативне активности ГКТ - DPPH тест.....	63
3.9. Испитивање антимикуробних особина ГКТ - MIC тест.....	64
4. Резултати и дискусија.....	66
4.1. Карактеризација графенских квантних тачака.....	66
4.1.1. AFM анализа.....	66
4.1.2. TEM анализа.....	67
4.1.3. DLS анализа.....	68
4.1.4. ФТИЦ анализа.....	69
4.1.5 XPS анализа.....	72
4.1.7 UV-Vis спектроскопија.....	78
4.1.8. Фотолуминисцентна спектроскопија.....	79
4.2. Фотолуминисцентна детекција катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} и пестицида малатиона и 3-амино-1,2,4-триазола.....	84
4.3. Испитивање морфологије ГКТ у присуству јона Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}	89
4.4. Испитивање интеракција ГКТ са катјонима Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} помоћу UV-Vis спектроскопије.....	90
4.5 Фотолуминисцентна детекција карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола.....	92
4.6 Испитивање механизма детекције карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола помоћу ФТИЦ спектроскопије.....	93
4.7 Испитивање цитотоксичности графенских квантних тачака.....	96
4.6. Испитивање антиоксидативне активности ГКТ – DPPH тест.....	98
4.9. Испитивање антимикуробних особина ГКТ -MIC тест.....	99

5. Закључци.....	101
6. Литература.....	103

1. Увод

Још од самог открића, графенске квантне тачке (ГКТ) привлаче пажњу истраживача из различитих научних области као што су медицина, биологија, екологија, наука о материјалима и друге.

Графенске квантне тачке су веома мали фрагменти графена. Графен је моноатомски слој графита изграђен од sp^2 хибридованих угљеникових атома. Убраја се у дводимензионалне (2D) наноматеријале. Једна од основних карактеристика графена је бесконачан ексцитонски Боров радијус, односно средње растојање између електрона у проводној зони и шупљине у валентној зони настале ексцитацијом датог електрона. Фрагментацијом 2D графена, настају графенске квантне тачке. Оне су 0D наноматеријали, чије су све три димензије мање од 100 nm. Због малих димензија, њихови електрони су заробљени у малом простору тј. њихово кретање је ограничено у све три просторне димензије, а енергије електрона су стога као у атому квантоване. У овом случају електрони заузимају тачно одређена дискретна квантна стања, односно јавља се квантизација енергетских нивоа. Због тога се графенске квантне тачке називају и вештачким атомима.

Поред графена, у структури ГКТ постоје и различите кисеоничне функционалне групе: карбоксилне, карбонилне, хидроксилне, епоксидне и друге. Захваљујући димензијама реда величине нанометра, графенској структури, функционалним групама на површини и ивицама графенског језгра, као и забрањеној зони која је већа од 0 eV, ГКТ поседују изузетна физичко-хемијска својства попут растворљивости у води и поларним органским растварачима, фотолуминисценције, фотостабилности, хемијске инертности, апсорпције ултраљубичасте светлости и широке могућности за структурну модификацију.

Захваљујући фотолуминисценцији, ГКТ се испитују као могући сензори за оптичку детекцију јона, биомолекула, полицикличних ароматичних угљоводоника и у мањој мери пестицида. У присуству ових супстанци долази до промене интензитета фотолуминисценције, при чему се вредности ових промена доводе у везу са њиховом концентрацијом. Зависно од промене интензитета фотолуминисценције, разликују се „turn-on“ и „turn-off“ методе детекције.

У оквиру ове дисертације испитана је могућност примене графенских квантних тачака у фотолуминисцентној детекцији јона метала Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} . Испитиване су и могућности детекције следећих пестицида: инсектицида малатиона и карбофурана, те хербицида 3-амино-1,2,4-триазола. У првом делу истраживања урађена је синтеза ГКТ „одозго-надоле“ методом електрохемијске оксидације графитних електрода. Након синтезе, структура графенских тачака је модификована коришћењем различитих доза гама зрачења (25, 50 и 200 kGy) и различитих медијума за зрачење. Средине у којима је вршено зрачење биле су смеше воде и етилендиамина, и смеша воде, етилендиамина и изопропил алкохола. Етилендиамин је био извор азота док је изопропил алкохол имао улогу у уклањању кисеоничних радикала насталих радиоллизом воде у току зрачења. Пре излагања гама зрачењу, из смеше је уклоњен кисеоник како би се спречила оксидација тачака. Оваквим одабиром услова постигнуто је уклањање једног дела кисеоничних, као и увођење амино група у структуру тачака. Приликом гама зрачења тачака највишом примењеном дозом, од 200 kGy, испитан је утицај различитих концентрација етилендиамина на структуру и оптичка својства тачака.

Морфологија, структура и оптичка својства ГКТ након третмана гама зрачењем анализирани су различитим микроскопским и спектроскопским техникама. Гама зрачење у присуству извора азота (етилендиамин) довело је до функционализације тачака амино и амидним групама и уочено је значајно повећање интензитета фотолуминисценције као и пораста њеног квантног приноса, што је од суштинског значаја за примену овог наноматеријала у фотолуминисцентној детекцији.

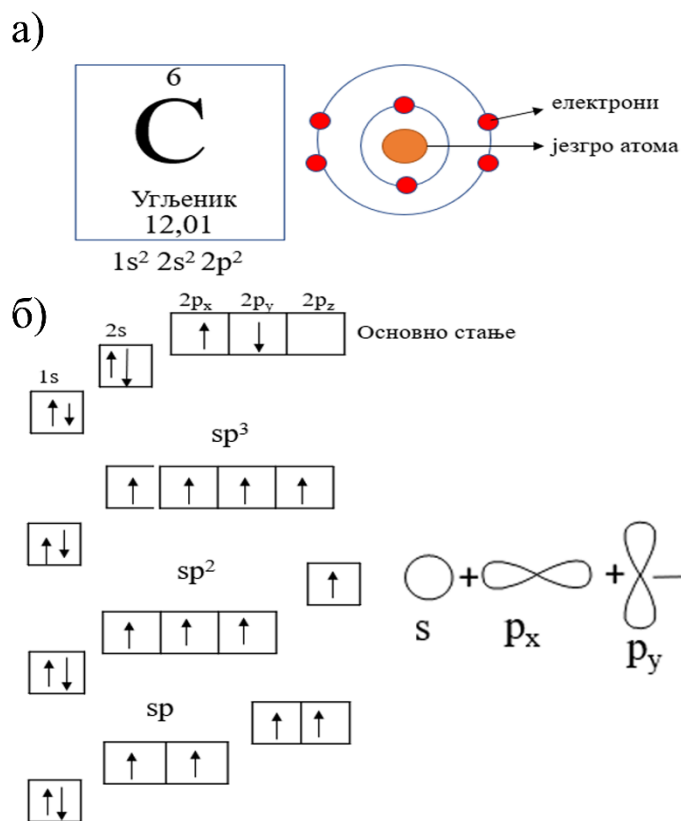
Завршна фаза истраживања обухватила је испитивање могућности примене модификованих ГКТ као фотолуминисцентних проба за детекцију двовалентних јона бакра, кобалта и паладијума и тровалентног јона гвожђа у воденој средини. У води је испитана детекција карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола, док је малатион растворен у етанолу. Помоћу фотолуминисцентне спектроскопије, снимљени су емисиони спектри смеше ГКТ и различитих концентрација ових анализата. Анализирана је функционална зависност између њихове концентрације и интензитета фотолуминисценције квантних тачака. Утврђени су опсеги у којима постоји линеарна веза између концентрације анализата и интензитета фотолуминисценције. Такође, одређене су вредности границе детекције за све испитане супстанце. Природа интеракција између ГКТ и јона анализирана је помоћу микроскопије атомских сила и ултраљубичасте-видљиве спектроскопије, док је природа њихове интеракције са пестицидима испитана ФТИЦ спектроскопијом. Поред тога урађене су анализе цитотоксичности неозрачених и озрачених врста ГКТ на MRC-5 ћелијама (ћелије фибробласти добијени из плућног ткива) као и испитивање њихових антибактеријских и антиоксидативних својстава.

Резултати добијени у оквиру ове дисертације допринеће развијању нових метода у оквиру заштите животне средине на пољу детекције загађујућих супстанци.

1.1. Структура и својства графена

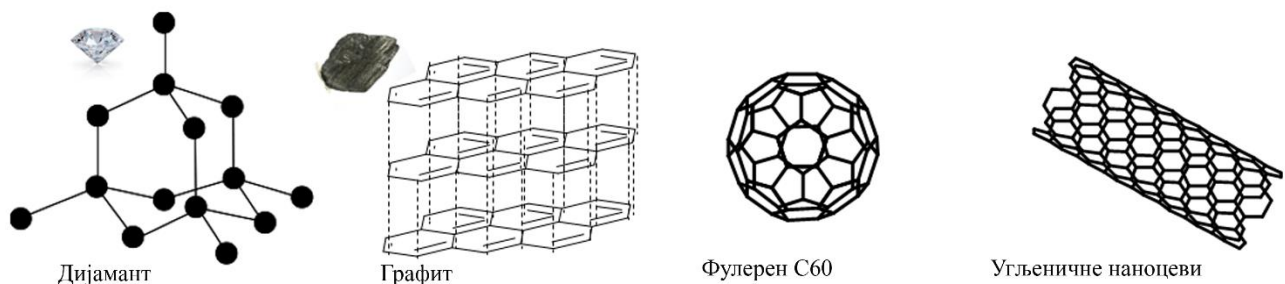
Угљеник (C) представља један од најважнијих елемената у природи. Највећи део угљеника налази се у саставу Земљине коре, при чему се више од 99,5% од укупног угљеника на Земљи налази у стенама и седиментима док је преосталих 0,5% распоређено у атмосфери, биомаси, океанима и фосилним горивима. Размена угљеника између његових резерви одвија се у оквиру глобалног циклуса кружења [1].

Овај хемијски елемент се у Периодном систему елемената налази у другој периоди и IVa групи. Угљеник поседује шест електрона, од којих се два налазе у 1s орбитали на електронском нивоу најближем језгру, док су преостала четири распоређена у валентне орбитале, по два у 2s и у 2p (Слика 1.1.1a). Разлика у енергијама између ових орбитала је мала, што доводи до преласка електрона из s у p орбитале. Мешањем ових орбитала настају нове хибридлизоване орбитале једнаких енергија, а сам процес мешања орбитала се назива хибридизација. У зависности од тога колико електрона учествује у хибридизацији, разликују се три типа: sp где су једна s и једна p орбитала укључене у хибридизацију при чему долази до формирања две хибридне орбитале, sp², где су једна s и две p орбитале укључене у хибридизацију, формирајући три sp² хибридлизоване орбитале, и sp³ хибридизација, при чему су једна s и три p орбитале укључене у хибридизацију формирајући четири sp³ хибридлизоване орбитале (Слика 1.1.1b) [2].



Слика 1.1.1. Позиција у Периодном систему елемената и електронска конфигурација угљеника а) и типови хибридизације угљеника б).

Две најпознатије алотропске модификације угљеника су дијамант (изграђен искључиво из sp^3 угљеника) који гради тродимензионалну мрежу и графит кога чине sp^2 угљеникови атоми који формирају слојевиту структуру у простору [3]. Крајем двадесетог века синтетисане су друге алотропске модификације угљеника - фулерен C_{60} [4] и угљеничне наноцеви [5] (Слика 1.1.2.). Различит начин везивања угљеникових атома условљава различиту морфологију, као и физичка и хемијска својства његових алотропа [3].



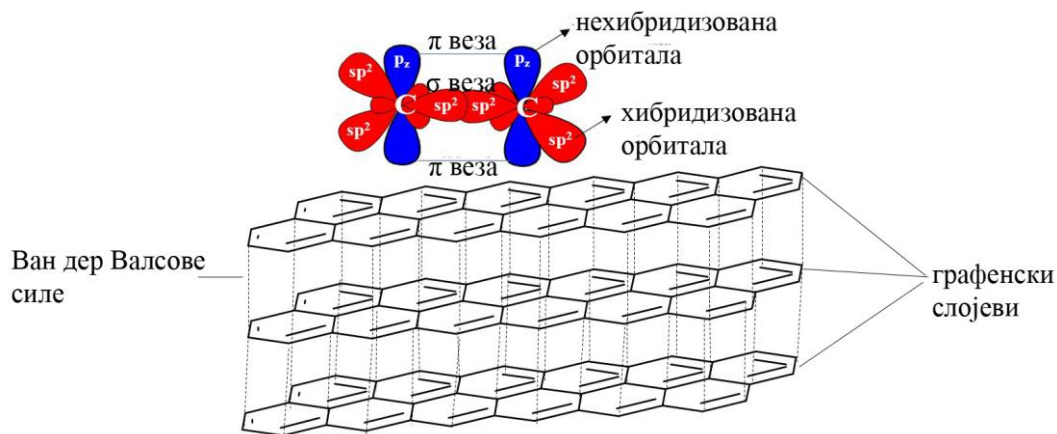
Слика 1.1.2. Алотропске модификације угљеника: дијамант, графит, фулерен, угљеничне наноцеви.

Сви угљеникови атоми у дијаманту су повезани јаким ковалентним везама и организовани у ригидну тродимензионалну тетраедарску кристалну решетку [6]. Оваква организација С атома у његовој структури условљава изузетну тврдоћу и већу густину у односу

на графит (густина дијаманта је $3,514 \text{ g cm}^{-3}$, док код графита износи $2,266 \text{ g cm}^{-3}$). Према Моховој скали, дијамант је означен као најчвршћи познати материјал. Један је од најбољих проводника топлоте, чија је проводност пет пута већа у односу на бакар. Дијамант такође проводи звук, али не и струју. За разлику од графита, он нема делокализованих π електрона који могу учествовати у провођењу струје, па је овај материјал изолатор [7]. Осим тога поседује изузетну хемијску инертност и оптичку пропусност. Дијамант има изузетно висок индекс преламања од 2,3878 [8].

Графит је први пут именован Abraham Gottlob Vener 1789. године и његово име потиче од грчке речи „*grafein*” што значи „*писати*” [9]. Овај материјал поседује изражени црни сјај, одличну електричну и топлотну проводљивост ($3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) као и флексибилност. Графит се састоји од паралелно распоређених слојева (**графенских слојева**) међусобно повезаних слабим Ван дер Валсовим силама које се формирају између нехибридизованих p_z орбитала угљеника (Слика 1.1.3.) [10]. Захваљујући слабој повезаности слојева, они су способни да се померају унутар графита, односно да клизе један преко другог што га чини меким, флексибилним и једноставним за обраду. Због тога се примењује у производњи графитних оловака [11]. Висока електрична и топлотна проводљивост графита потичу од делокализованих π електрона угљеникових атома у графенским слојевима [11].

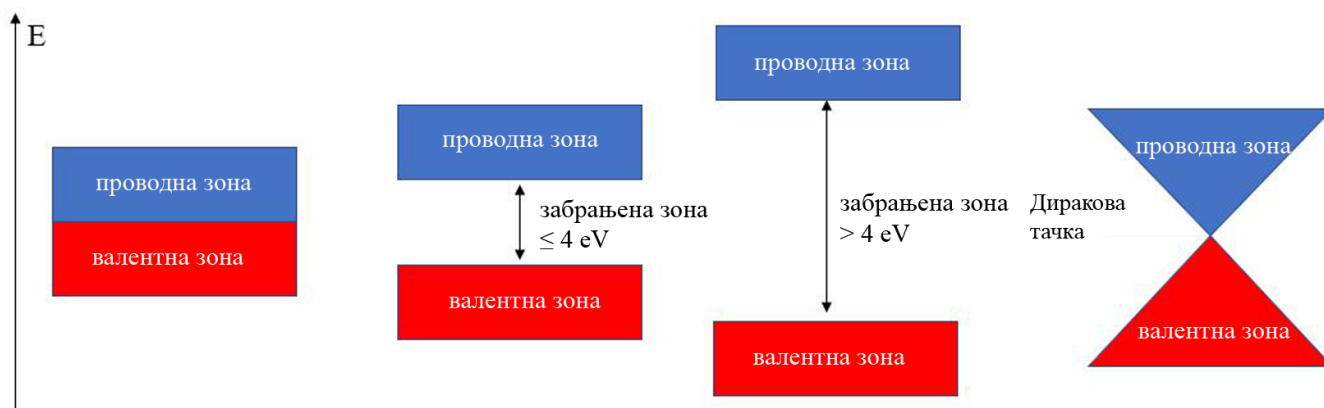
Графен - моноатомски слој графита први пут су изоловали Geim и Novoselov, 2004. године из високо оријентисаног пиролизног графита (енг. *high-oriented pyrolytic graphite-NOPG*) помоћу адхезивне (лепљиве) траке. Овај истраживачки тим 2010. године добио је Нобелову награду из области физике за допринос на пољу истраживања графена [12]. Графен се састоји од sp^2 хибридизованих угљеникових атома организованих у хексагоналну кристалну решетку (Слика 1.1.3.) [10]. Дебљина једног слоја графена износи $0,34 \text{ nm}$, док је растојање између два суседна слоја $0,335 \text{ nm}$. С обзиром да поседује једну димензију мању од 100 nm (висину), графен може да се сврста у **дводимензионалне наноматеријале (2D)**.



Слика 1.1.3. Структура графенског слоја и графита.

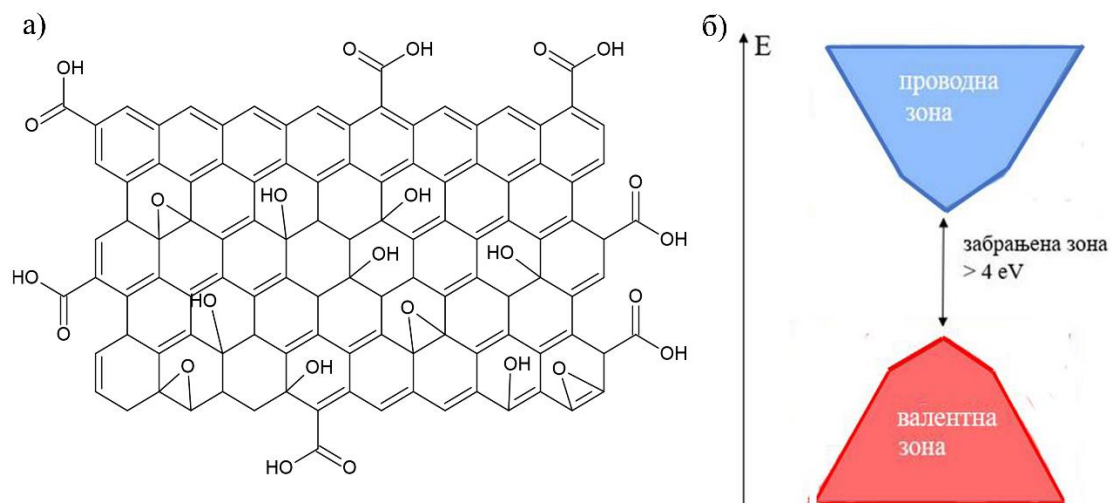
Графен је изузетно јак материјал са вредношћу Јанговог модула $\sim 1 \text{ TPa}$. Оптичка пропусност графена је $\sim 97,7\%$. Осим тога, поседује високу топлотну ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) и електричну проводљивост (10^6 S m^{-1}), високу покретљивост носилаца наелектрисања ($200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), као и велику специфичну површину ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [13]. Захваљујући овим својствима, графен се широко испитује за примене у областима складиштења и конверзије енергије [14] као и ремедијације у циљу заштите животне средине [15].

На основу способности провођења електричне струје, материјали се деле на проводнике, полупроводнике и изолаторе [16]. Код проводника, енергије валентне (највиша попуњена трака) и проводне зоне (најнижа непопуњена трака) се преклапају, тако да електрони лако прелазе из једне зоне у другу (Слика 1.1.4.а). Код полупроводника, између проводне и валентне зоне постоји енергетски процеп који се назива забрањена зона (енг. *band gap*), ширине до 4 eV (Слика 1.1.4.б) [16]. Да би се остварио електронски прелаз између ових зона, потребно је довести одређену количину енергије. Материјали са забрањеном зоном широм од 4 eV означени су као изолатори или диелектрици (Слика 1.1.4.в) [16]. Код ових материјала потребна је значајна количина енергије да би се електрони побудили из валентне зоне и прешли у проводну. Код графена, валентна и проводна зона се додирују у тзв. Дираковим тачкама. Стога се графен назива и семиметал или полупроводник чија је забрањена зона у овим тачкама ширине 0 eV. (енг. *zero band gap*) (Слика 1.1.4.г) [13].



Слика 1.1.4. Дијаграм енергија забрањене зоне код проводника (а), полупроводника (б), изолатора (в) и графена (г).

Услед ниске растворљивости у води, примена графена је у великој мери ограничена. У третману графита хемијским оксидативним агенсима добијен је графен оксид (ГО). Овај материјал први је синтетисао Brodie 1859. године оксидацијом графитних листића уз помоћ KClO_4 и паре HNO_3 [17]. Касније су Hummer и Offeman развили бржи и безбеднији поступак синтезе ГО користећи анхидровану H_2SO_4 , NaNO_3 и KMnO_4 [18]. Оксидацијом графита на његовој површини уведене су поларне кисеоничне функционалне групе. Захваљујући површинској функционализацији повећано је растојање између појединачних графенских слојева [9]. На базалној равни ГО углавном су везане хидроксилне и епоксидне групе, док се на ивицама слоја налазе карбоксилне функционалне групе (Слика 1.1.5.а). Оксидација доводи до промене електронских, механичких и електрохемијских својстава, па се ГО значајно разликује од изворног графена. Графен оксид је типичан изолатор са ширином забрањене зоне у опсегу 4,05 - 4,90 eV (Слика 1.1.5.б). Електрична проводност ГО варира од 10 - 1000 S cm^{-1} у зависности од броја поларних група на његовој површини [19]. Кисеоничне групе доводе до смањења проводљивости, али га чине растворљивим у води и различитим органским растварачима. Растворљивост ГО у води може имати вредности од 7,4 до $\sim 0 \mu\text{g mL}^{-1}$, док дисперзибилност варира од 8 до $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ [20]. Измерена специфична површина раствореног ГО у води припремљеног из графитног праха Hummer-овом методом је $736,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [21]. Ова својства омогућавају потенцијалну употребу ГО у адсорпцији [21], електрохемији и електрокатализи [22]. Отпорност ГО је $10^6 \Omega \cdot \text{m}$ или већа [22]. Осим тога, ГО је један од најчешће коришћених прекурсора у синтези графенских квантних тачака (ГКТ) [23-26].



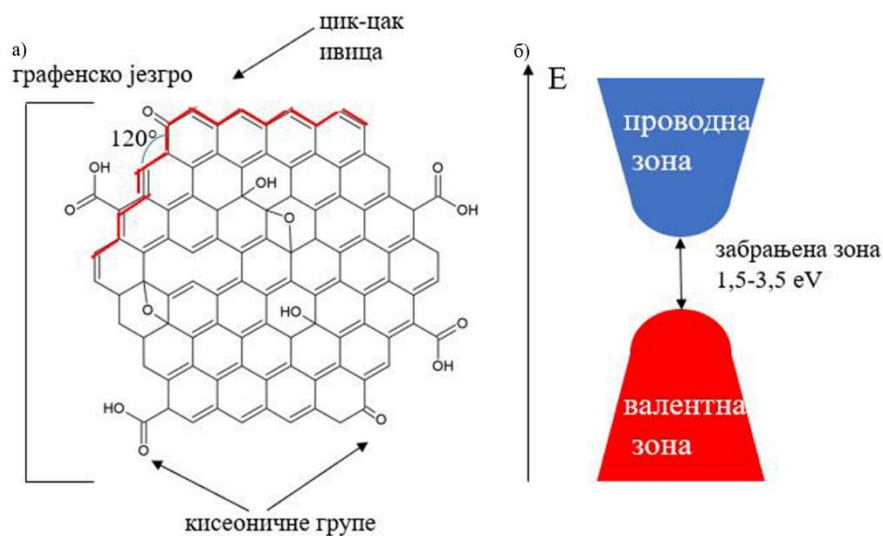
Слика 1.1.5. Структура (а) и дијаграм ширине забрањене зоне (б) код ГО.

1.2. Графенске квантне тачке

Енергетски процеп вредности 0 eV приписује се одсуству дефеката у структури графена [27]. При увођењу дефеката у његову кристалну решетку, мења се његова електронска структура [27]. У том случају, вредности енергетског процера постају различите од нуле (енг. *non-zero band gap*). Ово се може постићи сечењем графена на 0D наночестице чије су све димензије реда величине нанометра. Ропотагенко и Geim су 2008. године синтетисали наночестице оксидативним сечењем графена уз помоћ кисеоничне плазме [28]. Ови наноматеријали названи су **графенске квантне тачке (ГКТ)**. Назив „графенска квантна тачка” најбоље се може објаснити посебним анализирањем сваког од три термина у његовом називу. Основу њихове структуре чини **графенско** језгро, због чега се називају графенске. На ивицама и у средишту тачака налазе се ковалентно везане кисеоничне (хидроксилна, карбоксилна, епоксидна и карбонилна) или друге функционалне групе (Слика 1.1.6а) [29]. Због малих димензија, кретање електрона је ограничено у све три просторне димензије. У овом случају електрони заузимају тачно одређена дискретна квантна стања, односно јавља се **квантизација** енергетских нивоа [30, 31]. Због тога се оне називају квантне тачке.

Говорећи о карактеристикама ГКТ, битно је истаћи појам конформације. Уопштено, конформација је било који просторни распоред атома у молекулу који се може променити ротацијама око једноструких веза. Ивице ГКТ могу имати цик-цак или столицасту конформацију [32]. На ивицама које имају столицасту конформацију формиране су троструке везе између С атома, због чега је оваква структура ивице слична карбиду. С друге стране, на цик-цак ивицама сваки угљеник поседује два слободна електрона, што ову структуру чини сличном карбену. Ивице ГКТ истог типа налазе се једна у односу на другу под углом од 120° (Слика 1.1.6а), док различити типови ивица граде угао од 90° . ГКТ са ивицама истог типа су хексагоналног, док су оне са различитим типовима ивица правоугаоног облика. ГКТ могу бити кружног или овалног облика, уколико ивице током синтезе нису дефинисане [32]. Тип ивица ГКТ је одређен врстом полазног материјала, као и поступком синтезе. Бројна истраживања су показала да се током синтезе ГКТ, полазни материјали попут графен оксида [33], угљеничних влакана [34], и угљеничних нанотуба [35] секу дуж цик-цак правца. Због тога је код ГКТ ова конформација доминантнија у односу на столицасту. Такође, доказано је да се електронска и оптичка својства ГКТ са цик-цак ивицама и столицастим ивицама битно разликују [36]. Код оних са доминантно

цик-цак ивицама ширина забрањене зоне је око 1,27 eV, док је код ГКТ са столичастом конформацијом 2,06 eV [36]. Ове разлике се јављају због различитог положаја функционалних група које су код цик-цак ГКТ позициониране на ивицама, док су код столичастих распоређене на површини графенске равни. Због овога, ГКТ са столичастим ивицама емитују светлост на таласним дужинама опсега од 450 до 678 nm, док је код ГКТ са цик-цак ивицама она забележена у опсегу од 557 до 872 nm. Захваљујући кисеоничним функционалним групама у њиховој структури, ГКТ показују дисперзибилност у води и поларним органским растварачима у врло високим концентрацијама, а које досежу и вредности од 31 mg mL⁻¹ [37]. Услед присуства функционалних група, малих димензија и цик-цак ивица, електронска структура ГКТ се значајно разликује у односу на графен. Стога, код тачака ширина забрањене зоне варира у опсегу од 1,5 до 3,5 eV (Слика 1.1.6б) [38, 39]. Његова вредност обрнуто је пропорционална димензији честице. Са повећањем пречника ГКТ, енергетски процеп се смањује и обрнуто. Ова појава се назива ефекат квантног ограничења (енг. *quantum confinement effect*) и посебно је значајна када је пречник тачке мањи од 10 nm [40]. ГКТ се сврставају у полупроводничке материјале. У породици угљеничних наноматеријала, ГКТ се издвајају по изузетним оптичким својствима као што су: апсорпција из ултраљубичастих дела спектра, способност емисије светлости у видљивом делу спектра електромагнетног зрачења (**фотолуминисценција**) и фотостабилност [36].



Слика 1.1.6. Структура графенске квантне тачке (а) и дијаграм забрањене зоне (б) код ГКТ.

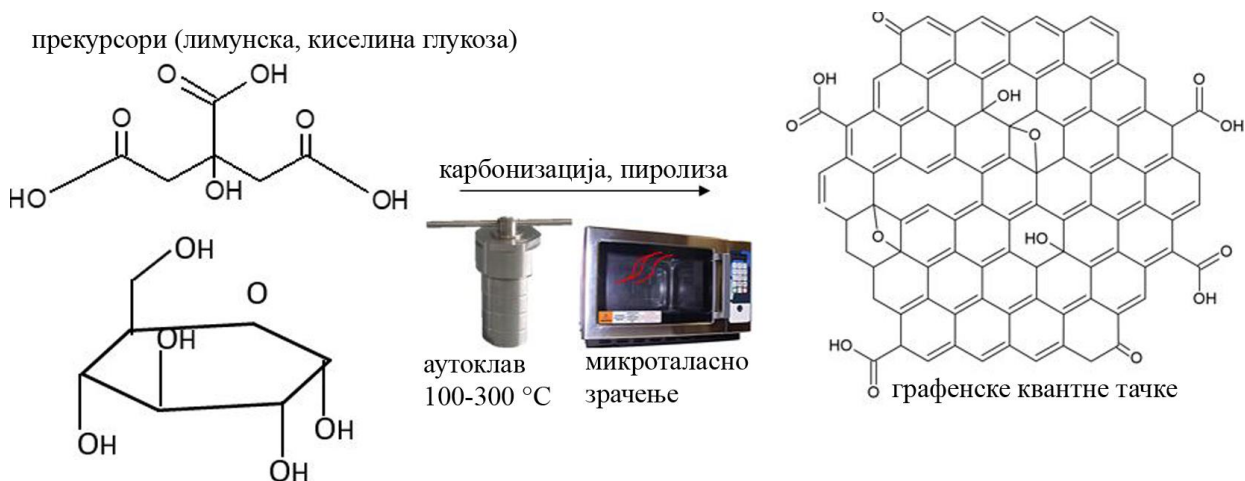
Резултати бројних истраживања су показали да ГКТ поседују изузетно ниску токсичност и да су биокompatibilне [41-43]. Поред тога, доказана је њихова антимикуробна способност [44, 45], као и изражен антиоксидативни капацитет [46, 47]. Захваљујући овим својствима, испитује се могућност примене графенских квантних тачака у различитим областима науке, индустрије и медицине. Примене ГКТ ће детаљније бити дискутоване у *Поглављу 1.3*.

1.2.1. Синтеза графенских квантних тачака

Морфологија ГКТ (облик и димензије), конформација ивица, присуство различитих хетероатома у структури ГКТ, као и њихова оптичка својства зависе у значајној мери од поступка синтезе. Све методе за добијање графенских квантних тачака могу се поделити у две основне групе: „одоздо-нагоре“ (енг. *bottom-up*) и „одозго-надоле“ (енг. *top-down*) [48].

1.2.1.1. „Одоздо-нагоре“ синтеза графенских квантних тачака

„Одоздо-нагоре“ поступци у синтези ГКТ подразумевају коришћење органских молекула мале молекулске масе као прекурсора, при чему се различитим поступцима постиже њихова графитизација (Слика 1.2.1.1.1) [48]. Карбонизација малих молекула при температури већој од њихове тачке топљења доводи до нуклеације при чему се они кондензују формирајући ГКТ [49]. Поред примене високе температуре, карбонизација прекурсора се може постићи и микроталасним зрачењем, што је једноставан и брз поступак који не захтева коришћење скупе лабораторијске опреме [50]. Најчешће примењиван прекурсор у „одоздо-нагоре“ поступцима је лимунска киселина захваљујући биокомпатибилности, економској исплативости и једноставности поступка синтезе [51, 52]. Карбонизација лимунске киселине најчешће се постиже **термалном декомпозицијом** и **пиролизом**. Деу и сарадници синтетисали су ГКТ при температурама у опсегу од 100 до 300 °С, током 40 минута, на атмосферском притиску [53]. Закључено је да са порастом температуре долази до смањења интензитета фотолуминисценције (ФЛ) ГКТ. Пиролизом соли лимунске киселине тринатријум цитрата на 200 °С, у току 4 минута добијене су ГКТ које емитују ФЛ у плавом делу спектра [54]. Термална декомпозиција лимунске киселине потпомогнута **микроталасним зрачењем**, такође је довела до успешног добијања ГКТ [55].



Слика 1.2.1.1.1. „Одоздо-нагоре“ синтеза ГКТ.

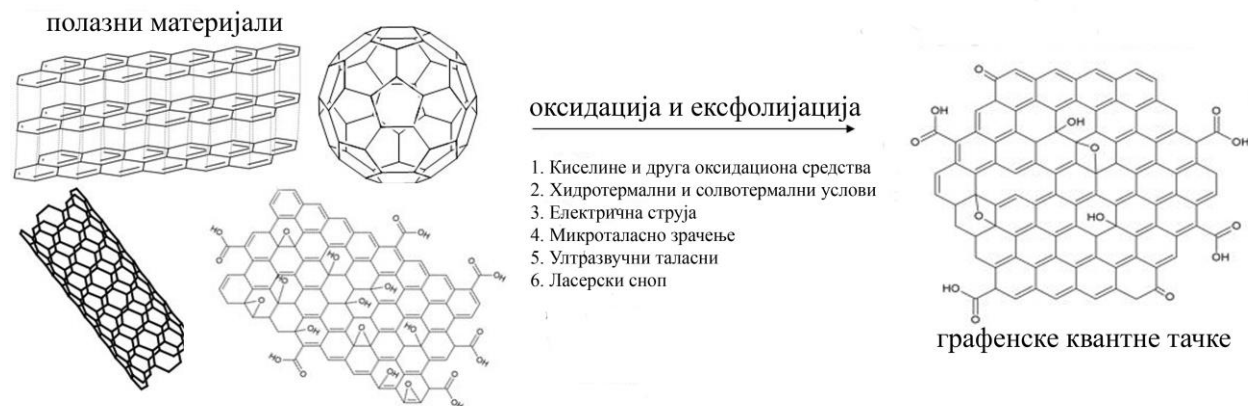
Угљени хидрати, попут глюкозе [56], фруктозе [57], и сахарозе [58], су такође тестирани као прекурсори за синтезу ГКТ. Карбонизацијом глюкозе на 250 °С синтетисане су ГКТ које су емитовале ФЛ у плавом делу спектра [59]. Пиролизом глюкозе на 180 °С произведене су ГКТ средњег пречника (14 ± 5 nm) [60].

Применом „одоздо-нагоре“ метода, синтетисане су ГКТ које су у свом саставу поред кисеоничних функционалних група имају и различите атоме попут N, S, P, B, K или F [48]. Ови елементи се називају хетероатоми, а тачке које их садрже се сматрају допираним. Азот је најчешће коришћен елемент у допирању тачака захваљујући сличности његовог атомског радијуса ($0,70 \text{ \AA}$) са угљениковим ($0,77 \text{ \AA}$), као и малој разлици у електронегативности - $\chi_N = 3,04$ и $\chi_C = 2,55$. Ово омогућава једноставну уградњу азотовог атома у графенску структуру тачака. Увођење N атома доводи до побољшања оптичких особина ГКТ, као што су интензитет и квантни принос фотолуминисценције (енг. *photoluminescence quantum yield - PL QY*) [61]. Као прекурсори за синтезу N-допираних тачака употребљени су 1,3,6-тринитропирен [62], уреа [63], етилендиамин (ЕДА) [64], L-глутаминска киселина [65], уринска киселина [66] и други. Ови

прекурсори могу бити извор С и N атома истовремено, или служе као извор N атома комбинујући се са другим изворима С атома. Поред N, и други елементи попут S [67], P [68], В, и Cl су коришћени за допирање ГКТ [48]. За синтезу допираних ГКТ се углавном примењују реакције на повишеном притиску, где се графитизација прекурсора постиже у **хидротермалним** или **солвотермалним** условима при температурама до 300 °C [48].

1.2.1.2. „Одозго-надоле” синтеза графенских квантних тачака

Основу „одозго-надоле” поступака у синтези ГКТ представља оксидативно сечење 3D или 2D угљеничних материјала као што су: графит [69], графен и његови деривати [70, 71], угљеничне наноцеви [72], угљенична влакна [73], угаљ [74] или других 0D материјала као што је фулерен [71] (Слика 1.2.1.2.1.). Општи механизам ових поступака је заснован на оксидацији и ексфолијацији одређеног угљеничног материјала коришћењем концентрованих киселина или јаким оксидационим средстава [75], високе температуре [33], електричне струје [76], микроталасног зрачења [77], ултразвучних таласа [78] или ласерског снопа [79]. „Одозго-надоле” методе могу се поделити у неколико група: хемијска оксидација и ексфолијација [75], хидротермална и солвотермална оксидација [33], електрохемијска оксидација [76], оксидација потпомогнута микроталасним зрачењем [77], оксидација потпомогнута ултразвучним таласима [78] и ласерска аблација [48]. Друге „одозго-надоле” методе попут фото-Фентонове реакције, метал-графит интеркалације и нанолитографије се ређе користе [49, 80, 81].



Слика 1.2.1.2.1. „Одозго-надоле” синтеза ГКТ

Хемијска оксидација и ексфолијација је једна од првих метода које су употребљене у синтези ГКТ [75]. Овим поступком ГКТ су први пут синтетисане из угљеничних влакана 2012. године [34]. Током овог поступка, угљенични материјали су третирани јаким концентрованим киселинама попут H_2SO_4 и HNO_3 , или јаким оксидационим средствима као што су KMnO_4 и NaNO_3 да би се постигла њихова оксидација и раскидање веза између атома угљеника. Последица раскидања веза хемијском оксидацијом је уградња кисеоничних функционалних група у графенску структуру при чему она постаје подложнија сечењу. Везе између С атома у угљеничним наноматеријалима се углавном раскидају дуж цик-цак правца, због чега ивице ГКТ имају цик-цак конформацију, а ови С атоми се оксидују и за њих се везују кисеоничне групе [34]. Хемијском оксидацијом ГКТ су синтетисане из ГО [82], угљеничних нановлакна [34], угља [83], и других материјала.

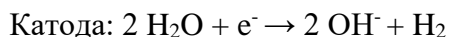
Хемијска оксидација полазног материјала може се одиграти у **хидротермалним условима** при температурама од 150 до 200 °C, и на притиску већем од атмосферског, у

затвореној средини аутоклава [80, 82]. При овим поступцима, средина у којој се одвија реакција је вода. Рап и сарадници су први пут синтетисали ГКТ хидротермалним поступком из ГО [33]. Након оксидације ГО концентрованим киселинама, H_2SO_4 и HNO_3 , ГО је постао крхкији чиме је олакшана његова ексфолијација под дејством високе температуре и притиска молекула воде у гасовитом стању. Последњих година, истраживања на овом пољу била су усмерена ка избегавању употребе концентрованих киселина у оквиру хидротермалног поступка. Уместо њих коришћена су друга средства за оксидацију полазног материјала, попут H_2O_2 [24] и калијум-натријум-тартарата [84]. Због тога, данас синтеза у хидротермалним условима представља нетоксичан, еколошки, а уједно и економски приступачан начин добијања ГКТ.

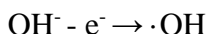
Често коришћене у синтези ГКТ су и **електрохемијске методе** [76]. Оксидација и ексфолијација полазног угљеничног материјала одвијају се под дејством јона насталих електролизом раствора електролита [80]. Полазни материјал за синтезу тачака овим поступком могу бити графитне електроде [85], угљеничне наноцеви [86], угљенична влакна, угљенична паста [87] и други. Средина у којој је диспергован електролит може бити вода [76], органски растварач [88] или смеша растварача [89]. Такође, електрохемијска оксидација полазног материјала може се одвијати и у јонским течностима [90]. Електроде могу бити израђене од различитих материјала. Сами полазни угљенични материјали могу бити коришћени као анода - електрода на којој се одвија оксидација и катода - електрода на којој се одвија редукција у току електрохемијске реакције. Радне електроде могу бити и од платине, и у том случају полазни материјал се налази диспергован у реакционом медијуму [70]. Минимални потенцијал који је коришћен при електрохемијској синтези ГКТ је 1,5 V [82]. Врста електроде, електролита, као и јачина редокс потенцијала коришћених при синтези одређују структуру и оптичка својства синтетисаних тачака [80]. У случају да је електролит водени раствор, средина може бити база, кисела или неутрална, при чему се јони растворених киселина, база или соли интеркалирају у полазне угљеничне материјале, олакшавајући њихово раслојавање [76]. Да би се избегло стварање структурних дефеката код ГКТ у већој мери, углавном се користе слабо базни или слабо кисели електролити [76]. У овом случају улога воде није само растварање, већ и стварање реактивних, оксидативних врста које учествују у сечењу полазног материјала [80].

Механизам електрохемијске синтезе ГКТ у воденој средини може се поделити на два главна корака [88]:

1) Електролиза молекула воде на катоди и аноди у воденом раствору електролита при чему се стварају молекули гасова:



2) Међупроизвод реакције је хидрокси-радикал ($\cdot\text{OH}$), изузетно снажан оксидациони агенс који врши оксидацију полазног материјала и тада долази до његовог сечења у графенске квантне тачке.



Графенске тачке успешно су синтетисане електрохемијском оксидацијом ГО у води [76] и из графита у воденом раствору $K_2S_2O_8$ [91].

У односу на синтезу у воденом раствору, неводена средина или комбинација органских растварача и воде обезбеђује ефикасније сечење полазног материјала и смањује удео дефеката у

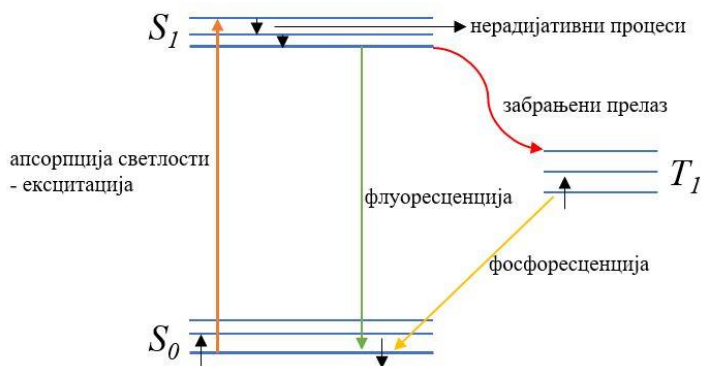
структури тачака [81]. Неки органски растварачи који се користе у овим поступцима су пропиленкарбонат [70] и ацетонитрил [92]. Код неких растварача, као што је пропилен карбонат ограничавајући фактор може да буде висока тачка кључања (242 °C), што отежава његово уклањање из синтетисаног материјала. Један од растварача који је испитан за електрохемијску синтезу тачака је етанол [93]. У оквиру ове дисертације, за синтезу ГКТ коришћена је електрохемијска оксидација графитних електрода, а као електролит коришћена је дисперзија NaOH у 96% етанолу. Поступак синтезе биће детаљније описан у *Поглављу 3. Експерименталне методе*.

Трајање неких од претходно описаних метода довело је до развоја алтернативних поступака које значајно скраћују време синтезе. Такве методе су потпомогнуте **микроталасима** [77] или **ултразвуком** [78]. У поређењу са хемијским или хидротермалним поступцима синтеза потпомогнута микроталасним зрачењем одвија се знатно брже. Ноанг и сарадници синтетисали су ГКТ у хидротермалном поступку потпомогнутом микроталасним зрачењем снаге 700 W из ГО за 10 минута захваљујући брзом и уједначеном загревању реакционе смеше [94]. Са друге стране, ултразвучни таласи стварају мале мехуриће ослобађајући велику количину енергије у систем [95]. На тај начин омогућава се лакше раскидање C-C веза у графенским слојевима полазног материјала [95].

1.2.2. Оптичка својства графенских квантних тачака

1.2.2.1. Фотолуминисценција

Фотолуминисценција је појава емисије светлости одређених таласних дужина од стране материјала након апсорпције фотона из UV или видљивог дела спектра [96]. Већина органских молекула има основну електронску конфигурацију са спареним електронима. Укупан спин молекула у основном стању је једнак нули. Основно стање је непобуђено стање (S_0). Када молекул, у основном, непобуђеном стању, апсорбује фотон чија је таласна дужина из UV или видљивог дела спектра а чија енергија одговара разлици између основног и побуђеног нивоа, електрони молекула прелазе из највише попуњене молекулске орбитале у најнижу упражњену молекулску орбиталу [96]. Тако молекул из основног прелази у побуђено стање обележено на Слици 1.2.2.1.1. са S_1 . Из овог стања молекул се врло брзо враћа у основно тако што вишак енергије одаје путем емисије фотона или нерадијативним процесима [96]. Прелаз између синглетних стања назива се дозвољени прелаз и доводи до настанка флуоресценције. Прелаз електрона из побуђеног синглетног стања у триплетно стање (T_1) назива се забрањени прелаз и доводи до настанка фосфоресценције (Слика 1.2.2.1.1.) [96].



Слика 1.2.2.1.1. Механизам настајања фотолуминисценције.

У породици угљеничних наноматеријала, ГКТ се издвајају по изузетно израженој флуоресценцији, за разлику од фулерена који имају низак квантни приснос ФЛ и графена који нема флуоресценцију [97]. Флуоресценција ГО зависи од поступка синтезе и углавном се приписује локализованим електронима карбоксилне групе на површини ГО. Угљеничне наноцеви емитују светлост само ако се налазе у раственом облику, док у чврстом стању не показују емисију. У раствору наноцеви могу бити полупроводне или потпуно проводне. ФЛ је забележена само код полупроводних наноцеви, док ковалентна модификација побољшава њихова оптичка својства [97].

У литератури се често флуоресценција ГКТ означава општијим појмом фотолуминисценција, па ће тако бити означена и у овој дисертацији. Захваљујући енергетском процепу (забрањеној зони) односно енергији коју електрони морају да приме да би прешли из валентне у проводну зону, ГКТ поседују способност емитовања светлости у видљивом делу спектра од ултраљубичасте до блиске инфрацрвене [36]. Као што је већ поменуто, ова зона код тачака има вредности од 1,5 до 3,5 eV [38, 39]. Како према ефекту квантног ограничења (*deo I.2.*) опсег забрањене зоне зависи од димензија честице, од ње ће зависити и таласна дужина емитоване светлости [40]. Са повећањем димензије честице, забрањена зона се смањује због делокализације π -електрона [36]. Сужавање забрањене зоне помера емисију светлости ка већим таласним дужинама. Тако на пример код ГКТ пречника 0,79 до 1,80 nm примећена је промена максимума емисије светлости од 400 до 770 nm [36]. Међутим, ова појава није присутна у свим случајевима. Тачке пречника ~ 60 nm емитују светлост у плавом делу спектра са максимумом емисије на 430 nm [98], док је за ГКТ пречника од 1,5 до 5 nm установљена емисија зелене светлости са максимумом емисионог пика на 500 nm [99]. Из овога се може закључити да је ефекат квантног ограничења у већој мери изражен код ГКТ малих димензија. Ова појава је код већих тачака слабије заступљена јер на ширину забрањене зоне утичу и други фактори попут конформације ивица, функционалних група, дефекти као што су рупе у графенској решетки и други [99]. Како структура тачака директно зависи од избора методе за њихову синтезу, и фотолуминисценција такође зависи од њих.

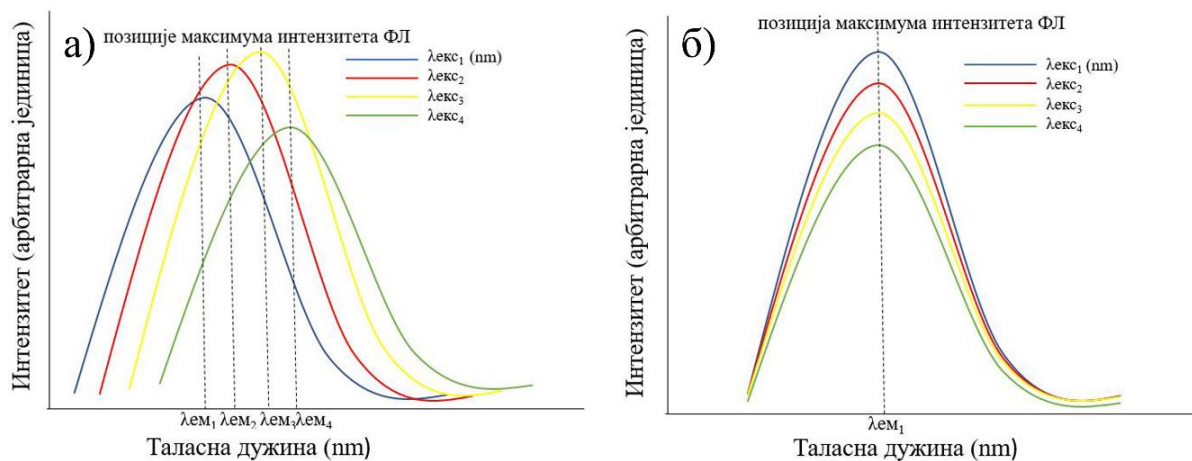
ФЛ ГКТ је још увек недовољно истражена појава и њено порекло представља предмет дебате великог броја истраживача [36, 40, 100, 101]. На основу свих до данас познатих фактора који утичу на њено настајање, ФЛ ГКТ може се поделити у две групе [102]:

- фотолуминисценција која потиче од унутрашњих фактора - графенског језгра, цик-цак ивица, или је индукована рекомбинацијом локализованих парова електрон-шупљина.
- фотолуминисценција која потиче од дефеката у графенској кристалној решетки као што су нпр. различити атоми или функционалне групе.

ФЛ тачака синтетисаних једном методом може потицати од више различитих фактора истовремено [100]. Уколико су функционалне групе на површини ГКТ заступљене у мањој мери, доминантан фактор настанка ФЛ је **графенско језгро** [100]. Утицај димензије ГКТ на ФЛ, односно ефекат квантног ограничења представљен је примерима у тексту изнад. Конформација ивица ГКТ је још један о кључних фактора настанка ФЛ. Lingam и сарадници доказали су да ФЛ ГКТ потиче од **цик-цак ивица** [100]. Такође, закључили су да је ФЛ која води порекло од цик-цак ивица зависна од рН средине [100]. Уколико су ивице ГКТ протоноване, ФЛ је нижег интензитета у односу на интензитет у случају депронованих ивица [103]. Допирањем различитим **атомима** или увођењем **функционалних група** у структуру ГКТ долази до преноса наелектрисања због чега се мењају интензитет, квантни принос ФЛ као и боја емитоване светлости [104].

ГКТ се најчешће допирају атомима неметала као што су N, S, P и B због лакоће њиховог везивања за угљеник и ниске електронегативности [105-108]. Доказано је да N-допирањем интензитет ФЛ графенских тачака може значајно да се повећа као и квантни принос [109]. Van Tam и сарадници синтетисали су N-допиране ГКТ чији је интензитет ФЛ био 1,5 пута већи у односу на недопиране [109]. Такође, након допирања квантни принос ФЛ је био повећан са 4,5 на 30,7 %. Азот се у структури графенских квантних тачака јавља у форми графитизираниог (везан за базалну раван графенског језгра), пиролског (у оквиру петочланог прстена), пиридинског (у оквиру шесточланог прстена) [110] и аминоксидног (везаног за C у облику аминоксидне групе). Код ГКТ које у свом саставу имају аминоксидне групе, такође је забележен пораст квантног приноса као и интензитета ФЛ [111].

Положај центара емисије ГКТ се може мењати у зависности од промене таласне дужине ексцитоване светлости или остати исти без обзира на промену [104, 112]. Ова два случаја у литератури су означена као „фотолуминисценција зависна од ексцитације“ (Слика 1.2.2.1.1.2.а) и „фотолуминисценција независна од ексцитације“ (Слика 1.2.2.1.1.2.б) [104, 112]. Зависност од таласне дужине ексцитације је чешћа појава и приписује се углавном разлици у димензијама и неуједначеном хемијском саставу честица у једном узорку [48]. Овакве ГКТ са различитом расподелом пречника као и разноликим саставом углавном се добијају „одозго-надоле“ методама синтезе код којих је тешко успоставити контролу над морфологијом и структуром [113]. Са друге стране, независност положаја центра емисионог пика ФЛ од таласне дужине ексцитације је ређе заступљена појава и углавном је присутна код ГКТ које су добијене само одређеним „одоздо-нагоре“ методама у реакцијама кондензације малих молекула као што су полиароматични угљоводоници [114]. Ове тачке поседују униформну расподелу пречника, као и уједначен хемијски састав.

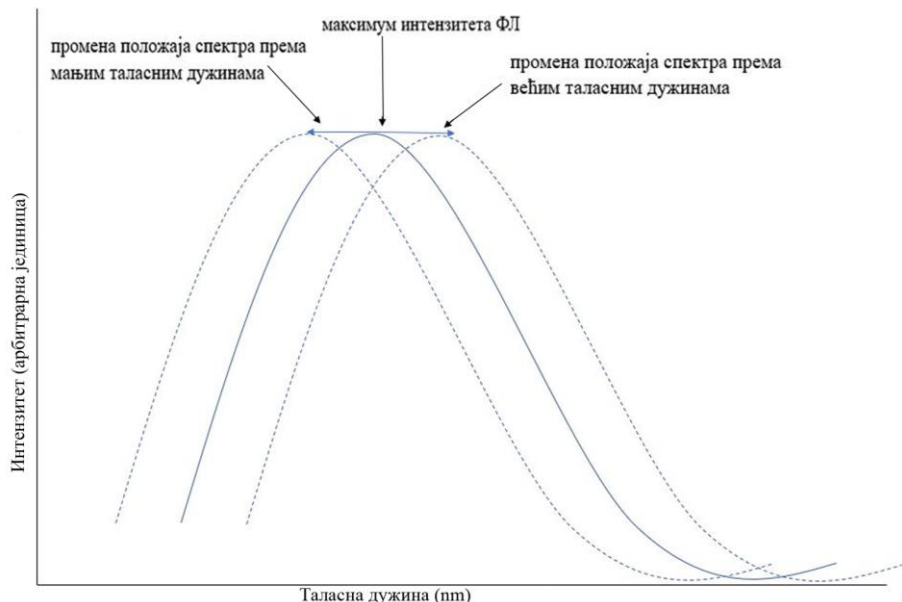


Слика 1.2.2.1.1.2. Фотолуминисценција зависна (а) и независна (б) од таласне дужине ексцитационе светлости.

Фотолуминисценција се код ГКТ анализира помоћу фотолуминисцентне спектроскопије. Графички приказ добијен мерењем фотолуминисценције назива се емисиони спектар и представља зависност интензитета ФЛ од таласне дужине емитоване светлости (Слика 1.2.2.1.3.).

Помоћу емисионог спектра могу се пратити следећи параметри ФЛ [96]:

- интензитет ФЛ,
- положај центра емисионог пика - таласна дужина (боја) светлости коју материјал емитује при одређеној таласној дужини светлости која се користи за побуду/ексцитацију,
- ширина пика на половини интензитета (енг. *full width at half-maximum*).

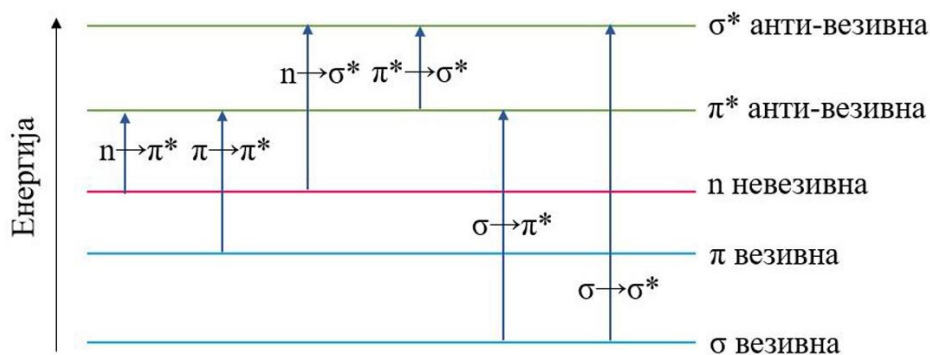


Слика 1.2.2.1.3. Емисиони спектар.

Осим ових параметара, велики значај у анализи ФЛ ГКТ има одређивање квантног приноса ФЛ (PL QY), дефинисан као однос између броја апсорбованих и емитованих фотона од стране испитиваног материјала [115]. Постоје апсолутне и релативне методе које се користе у мерењу квантног приноса. Релативна метода заснована је на поређењу интензитета ФЛ испитиваног узорка са раствором познатог интензитета тј. стандарда као што су родамин Б [116] или кинин-сулфат [117], чији QY има вредности од 0 до 1, а може се изразити у процентима. Осим ове методе, примењује се и директно мерење односа између апсорбованог и емитованог зрачења. Мада директна метода има одређене предности као што је краће време које је потребно за добијање резултата, релативна метода се примењује у већој мери јер не захтева коришћење специфичне опреме [115].

1.2.2.2. Оптичка апсорпција

Поред ФЛ, ГКТ показују апсорпцију зрачења у ултраљубичастом делу спектра [36]. Функционалне групе у структури ГКТ које су одговорне за појаву оптичке апсорпције називају се хромофоре [118]. На Слици 1.2.2.1.4. су приказани електронски прелази локализовани на хромофорима. Сваком прелазу одговара једна апсорпциона трака са карактеристичним максимумом и чији положај зависи од природе атома који формирају везу [118]. На UV-Vis спектру ГКТ уочавају се апсорпционе траке на око 200 и 320 nm [119]. Траке потичу од π - π^* прелаза у ароматичним C=C доменима (прелаз електрона из π везивне у π^* антивезивну орбиталу при апсорпцији светлости) и n - π^* прелаза у карбонилној C=O групи (ексцитација неспареног електрона у антивезивну π^* орбиталу).



Слика 1.2.2.2.1. Схема електронских прелаза.

Допирањем или функционализацијом ГКТ, мења се ширина забрањене зоне што доводи до померања ових апсорпционих трака према мањим или већим таласним дужинама [24]. Тако је на пример, функционализација различитим аминима попут *m*-фенилендиамином, етилендиамином, *o*-фенилендиамином и *p*-фенилендиамином код ГКТ довела до промене ширине забрањене зоне од 3,06 до 2,05 eV, као и до померања позиције апсорпционе траке са 303 на 280 nm [24]. Такође, модификација структуре је довела до појаве нове апсорпционе траке од 381 до 580 nm у зависности од врсте амина употребљеног за функционализацију. Може да се закључи да се увођењем нових функционалних група у структуру ГКТ може повећати оптичка апсорпција ГКТ.

1.2.2.3. Хемилуминисценција

Иако су ФЛ и апсорпција ултраљубичасте светлости најупечатљивија оптичка својства ГКТ, треба поменути њихово својство хемилуминисценције. Хемилуминисценција ГКТ настаје као резултат њихове интеракције са оксидансима као што су Се (IV), хипохлорити и KMnO_4 [120, 121]. У контакту оксиданата са ГКТ, долази до појаве шупљина у њиховој структури. Побуђени електрони анахилирају са шупљинама. У овом процесу се ослобађа енергија у виду хемилуминисценције [122].

1.2.3. Постсинтетска модификација ГКТ

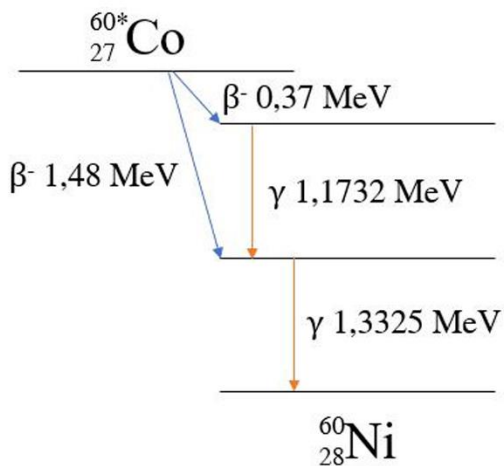
За модификацију структуре, као и физичко-хемијских и оптичких својстава ГКТ након синтезе примењују се различити поступци [123]. Постсинтетска модификација је веома значајан корак у оквиру ког се ковалентним и нековалентним интеракцијама уведе хетероатоми и функционалне групе у структуру ГКТ [123]. У претходним поглављима (1.2.1. Синтеза графенских квантних тачака и 1.2.2. Оптичка својства графенских квантних тачака) објашњен је значај функционализације ГКТ различитим хетероатомима и функционалним групама у сврху побољшања њихових физичко-хемијских и оптичких својстава. Посебно су истакнуте ГКТ у чијем саставу је азот у различитим облицима: пиролски, пиридински, или у оквиру аминок и амидних група. Азот се након синтезе ГКТ може увести у њихову структуру различитим поступцима. На пример, загревањем дисперзије ГКТ у присуству амонијака, уведен је азот у пиролском и пиридинском облику, као и аминок и амидне групе на ивицама [124]. У другом истраживању, помоћу исте методе загревањем смеше амонијака, воде и ГКТ на 180 °C уведен је азот у структуру ГКТ у пиридинском облику [125]. Новија истраживања усмерена су ка употреби мање токсичних и бржих поступака за постсинтетско увођење азота у структуру ГКТ. Тако су на пример Луо и сарадници уз помоћ микроталасног озрачивања смеше водене дисперзије ГКТ и аденина, у периоду 12 сати успешно увели амидне групе у структуру ГКТ [126]. Такође, дошло је до развоја метода заснованих на примени електрона високих енергија

[127], јонског бомбардовања [128], као и гама зрачења [129] у сврху структурне модификације и функционализације ГКТ. У наредном поглављу 1.2.3.1. Гама зрачење биће описани основни појмови везани за гама зрачење, као и његова улога у модификацији особина угљеничних наноматеријала са посебним освртом на ГКТ.

1.2.3.1. Гама зрачење

Гама (γ) зрачење је електромагнетно зрачење која настаје као резултат радиоактивних, нуклеарних или субатомских процеса као што су радиоактивни распад и електрон-позитрон анихилација [130]. Гама зраке је 1900. године открио француски хемичар и физичар Paul Villard, проучавајући емитовање зрачења радијума, полонијума и уранијума [130]. 1914. године Ernest Rutherford и Edward Andrade помоћу кристалне дифракције доказали су електромагнетну природу гама зрачења [130]. Таласне дужине гама зрака су врло кратке ($1 \cdot 10^{-6}$ nm). Rutherford је ове зраке први назвао гама зрацима. Гама зрачење се стврстава у јонизујућа зрачења [130].

Ови зраци се одликују великим енергијама, око 100 keV, фреквенцијом обично већом од 10^{19} Hz, док је њихова таласна дужина мања од 10 pm, што је мање од пречника атома [130]. Као високофреквентни и краткоталасни, гама зраци имају велику продорну моћ (пролазе кроз различите врсте тканина, алуминијум, олово, као и кроз ткива биолошких система) [130]. Гама зраци настају у току гама распада радиоизотопа присутних у природи као што је ^{40}K или у интеракцијама атмосфере са космичким честицама [130]. Поред тога, гама зрачење настаје у процесима нуклеарне фисије и фузије у нуклеарним реакторима [130]. Један од најчешће коришћених извора гама зрачења у нуклеарној медицини и индустрији је радиоизотоп кобалта- ^{60}Co [131]. Овај радиоактивни изотоп подлеже бета распаду, при ком се неутрон вишка у језгру трансформише у протон и електрон (β^- честица) који се емитује заједно са антинеутрином. Потомак (ексцитовани ^{60}Ni) прелази у основно стање емисијом два гама фотона енергија 1,17 и 1,33 MeV [131] (Слика 1.2.3.1.1).



Слика 1.2.3.1.1. Шематски приказ распада радиоактивног изотопа кобалта - ^{60}Co .

1.2.3.1.1. Интеракција гама зрачења са материјом

Проласком гама зрака кроз материју, вероватноћа његове апсорпције пропорционална је дебљини, густини и апсорпционом пресеку материјала [130]. Према једначини 1.2.3.1.1.1., укупна апсорпција дефинисана је као експоненцијални пад интензитета зрачења са удаљеношћу од одређене површине:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (1.2.3.1.1.1.)$$

где је:

I - интензитет зрачења на удаљености x од површине,

I_0 - првобитни интензитет зрачења,

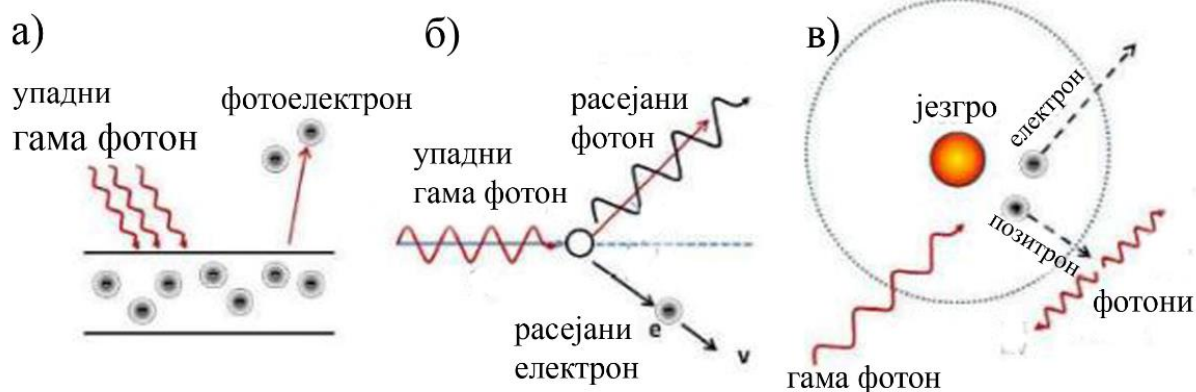
X – удаљеност од површине, $\mu = n \cdot \sigma$, апсорпциони коефицијент изражен у cm^{-1} , n број атома у материјалу по cm^2 (атомска густина), и σ апсорпциони пресек изражен у cm^2 [130].

У контакту гама зрачења са одређеним материјалом, његова јонизација се може одвијати у три различита процеса:

- фотоелектрични ефекат,
- Комптоново расејање,
- стварање парова електрон-позитрон.

Фотоелектрични ефекат (Слика 1.2.3.1.1а) је врста интеракције у којој гама фотон у контакту са материјалом врши трансфер енергије на електрон при чему долази до његовог избијања из атома [130]. Резултујућа кинетичка енергија насталог фотоелектрона је једнака разлици енергије првобитног гама фотона и енергији везе електрона у атому. Овај ефекат представља доминантан механизам преноса енергије код гама фотона енергије испод 50 eV [130].

Комптоново расејање (Слика 1.2.3.1.1б) представља процес у ком упадни гама фотон нема довољно енергије да избаци електрон из атома, већ долази до његовог расејања [132]. Остатак енергије се емитује у виду новог гама фотона ниже енергије. Новонастали гама фотон има различит правац од упадног, због чега је овај ефекат и описан као расејање. Вероватноћа Комптоновог ефекта опада са порастом енергије фотона. Овај ефекат представља доминантан механизам апсорпције гама зрачења енергије у опсегу од 100 keV до 10 MeV [132].



Слика 1.2.3.1.1. Различите интеракције гама зрачења са материјом: фотоелектрични ефекат (а), Комптонов ефекат (б), формирање електрон-позитрон парова (1.2.3.1.в). Слика преузета и адаптирана из референце [132]. Copyright 2012, Licensee IntechOpen.

У контакту са електричним пољем језгра атома, енергија упадног гама фотона може бити утрошена на формирање електрон-позитрон парова (Слика 1.2.3.1.1в) [130]. При овом процесу енергија фотона снопа гама зрачења се конвертује у масу електрон-позитрон пара. Минимална енергија гама зрачења потребна за одигравање овог процеса је 1,02 MeV, док при енергијама већим од 5 MeV, овај процес постаје доминантан механизам интеракције гама зрачења са материјом [130]. Свака енергија гама фотона већа од остатка масе две честице (1,02 MeV) представља кинетичку енергију пара. На самом крају процеса, електрон и позитрон међусобно реагују при чему долази до анихилације. Маса електрон-позитрон пара се потом претвара у два гама фотона од којих је сваки енергије 0,51 MeV, или више у зависности од кинетичке енергије анахилираних честица [130].

Гама фотони високих енергија, такође могу ступити у реакцију са језгром атома што доводи до избијања честица (фотодезинтеграција) или у неким случајевима до нуклеарне фисије (фотофисија) [130].

1.2.3.2. Примена гама зрачења у структурној модификацији угљеничних наноматеријала

Примена угљеничних материјала у различите сврхе углавном захтева модификацију структуре како би се побољшала њихова електрична или оптичка својства. У претходним поглављима 1.2.1. *Синтеза графенских квантних тачака*, 1.2.2. *Оптичка својства графенских квантних тачака* и 1.2.3. *Постсинтетичка модификација* је већ напоменуто да се ова својства могу мењати допирањем различитим атомима или увођењем функционалних група у структуру материјала. Модификација често захтева употребу агресивних оксидативних средстава или токсичних реагенса. Уклањање или неутрализација заосталих реагенса или јаких киселина након реакције може бити дуготрајан и скуп процес, као и њихово одлагање и чување [130]. Употреба гама зрачења омогућила је избегавање употребе реактивних, токсичних и опасних реагенса који се примењују у класичним хемијским поступцима структурне модификације материјала. Додатно, изостаје стварање резидуалних, нестабилних споредних производа хемијске реакције, који захтевају посебно складиштење и опасни су по здравље људи и животну средину.

До сада су испитани ефекти гама зрачења на различитим врстама угљеничних наноматеријала: графен, графен оксид [133], угљеничне наноцеве [134], фулерен [2] и графенске квантне тачке [38].

Најранија истраживања везана за структурну модификацију угљеничних материјала помоћу гама зрачења рађена су на угљеничним наноцевима [135, 136]. Skakalova и сарадници су 2004. године утврдили да гама зрачење доводи до стварања дефеката и умрежавања наноцеви [136]. Нешто касније, Guo и сарадници су 2005. године утврдили да је након гама озрачивања вишеслојних наноцеви при дозама 50-250 kGy, повећана њихова растворљивост у органским растварачима [135]. Око 2008. године почела су истраживања на пољу функционализације наноцеви када су оне стабилизване полимером и адсорбованим наночестицама сребра [137]. Након тога, Јовановић и сарадници стабилизовали су једнослојне наноцеве молекулима једноланчане дезоксирибонуклеинске киселине (ДНК), користећи гама зрачење у њиховом претретману у 30 % раствору амонијака [134]. Радиолитом воде настале су реактивне кисеоничне врсте (Слика 1.2.3.2.1), док су радиолитом амонијака формирану NH_4N_3 , N_2H_4 , NH_2^- N_3^- . Радијалске врсте довеле су до оксидације и аминације наноцеви, па су у њихову структуру уведене карбоксилне и аминокне групе. Реактивне групе једноланчаних ДНК оствариле су интеракције са поларним групама наноцеви, док су угљени хидрати ДНК везани π - π интеракцијама са њиховом површином.

Ефекте гама зрачења на графен оксид први пут су описали Chen и сарадници 2012. године [133]. У оквиру овог истраживања смеша воде, ГО и изопропил алкохола (ИПА) је изложена гама зрачењу коришћењем изотопа кобалта ^{60}Co ($1,11 \cdot 10^{15}$ Вq) као извора зрачења. Молекулски кисеоник је уклоњен пре зрачења. Током излагања ГО гама зрачењу установљена су два кључна процеса:

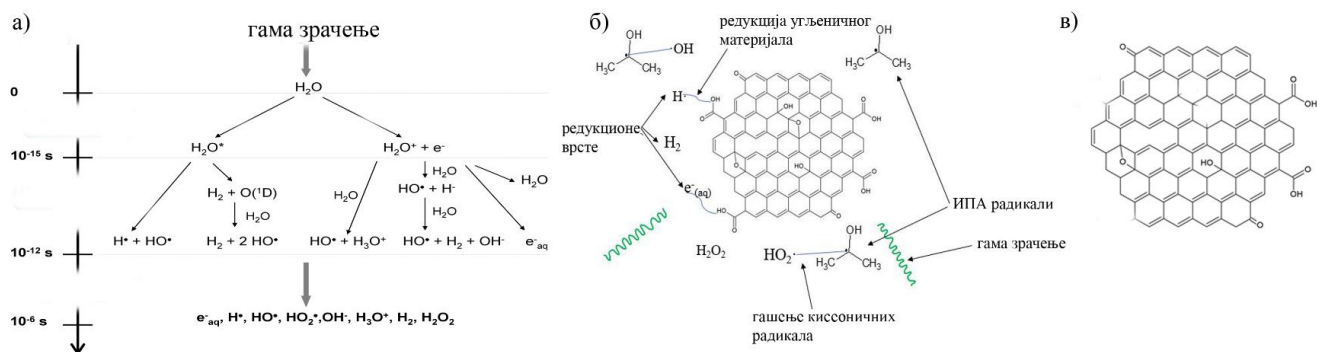
- радиолита воде при којој долази до стварања радикалских врста
- радиолита изопропил алкохола

Под дејством гама зрачења молекули воде су ексцитовани, а потом и јонизовани (Слика 1.2.3.2.1.а). Ови почетни процеси означени су као **физичка фаза**. Захваљујући сударима молекула воде са гама фотонима, молекули воде подлежу разлагању. Судар доводи до стварања ексцитованих H_2O^* и јонизованих H_2O^+ врста. Ови нестабилни и реактивни молекули се у следећој **физикохемијској** фази даље разлажу доводећи до формирања радикала, јона и молекула као што су: $\text{H}\cdot$, H_2 , $\cdot\text{OH}$, OH^- , H_3O^+ , $\text{e}_{(\text{aq})}^-$. У завршној **хемијској** фази, ове врсте реагују међусобно и ступају у реакцију са диспергованим угљеничним материјалом. Радиолитички принос (G фактор, изрежен у $\mu\text{mol J}^{-1}$) реактивних врста у воденом раствору је: 0,28 ($\text{e}_{(\text{aq})}^-$), 0,28 ($\cdot\text{OH}$), 0,06 ($\text{H}\cdot$), 0,047 (H_2), 0,073 (H_2O_2) и 0,0027 ($\text{HO}_2\cdot$) [138].

У присуству ИПА, $\text{H}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$ радикали настали радиолитом воде, реагују са секундарним алкохомом при чему долази до формирања секундарних изопропил радикала према реакцијама 1 и 2 [138]:

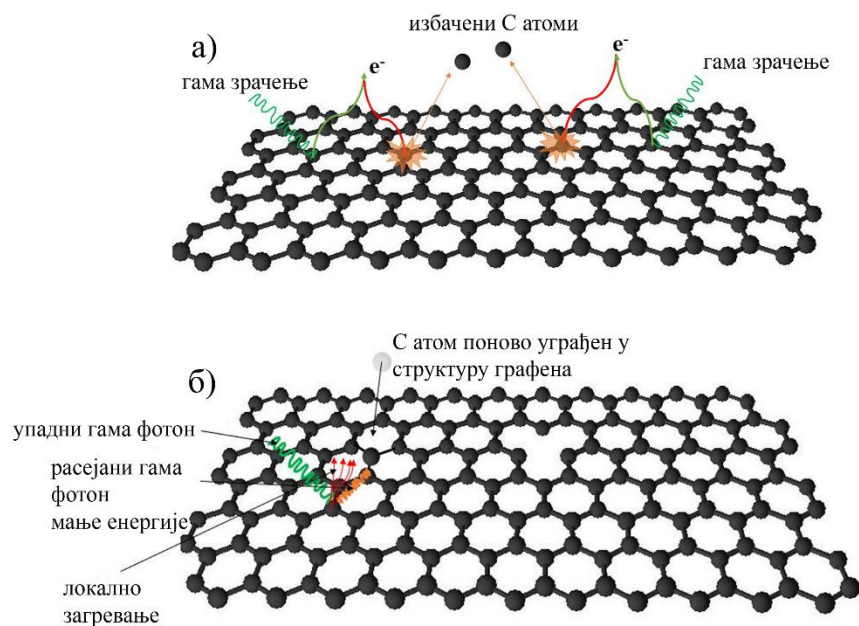
- реакција 1: $\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{-}\cdot\text{COH-CH}_3$
- реакција 2: $\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{-}\cdot\text{COH-CH}_3$

У даљим испитивањима утицаја гама зрачења на структуру и оптичка својства графенских материјала у присуству ИПА, Јовановић и сарадници су закључили да овај алкохол и његови секундарни радикали имају способност везивања реактивних врста насталих радиолитом воде као што су: $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 и $\text{HO}_2\cdot$ [38]. Као резултат уклањања ових радикала, у медијуму остају $\text{e}_{(\text{aq})}^-$, $\text{H}\cdot$ и H_2 (Слика 1.2.3.2.1.б) које доводе до редукције угљеничног материјала (Слика 1.2.3.2.1.в). Из овог може да се закључи да присуство ИПА у смеси изложеној гама зрачењу доводи до формирања редукционе средине.



Слика 1.2.3.2.1. Радиолита воде (а) слика преузета и адаптирана из референце [138] Copyright 2022, MDPI AG, гама зрачење угљеничних материјала у присуству ИПА (б), редукван угљенични материјал након зрачења (в)

Wang и сарадници доказали су да је доминантан директни механизам интеракције гама фотона са графенским материјалима **Комптонов ефекат** [139]. При излагању дозама зрачења од 150 до 3000 kGy примећено је да мање дозе зрачења изазивају структурне дефекте у графенској решетки у виду шупљина. На већим дозама, I_D/I_G однос (однос између површина испод D и G пикова на Раманском спектру озраченог узорка графена који даје информацију о дефектима у материјалу) био је 0,89 што је приближно вредношћу добијеној за неозрачени графен. Ова појава приписана је Комптоновом расејању у коме учествује гама фотон. Када гама фотон енергије 1,25 MeV дође у контакт са електроном С атома графена, део енергије фотона се преноси на електрон, при чему он бива избијен из атома. Тај електрон може да се судара са другим С атомом, преносећи му енергију. Уколико је та енергија већа од енергије веза С атома, односно оне енергије која је потребна да се везе између њих раскину, ова појава може бити праћена избијањем С атома из кристалне решетке графена. Место које је заузимао С атом постаје шупљина. Каскадним сударима електрона са угљениковим атомима ствара се све већи број шупљина при чему се нарушава уређеност графенске структуре (Слика 1.2.3.2.2.a). У одређеном моменту неуређеност достиже zasiћење, након чега угљеникови атоми поново попуњавају шупљине успостављајући уређеност. Ова појава је последица ефекта загревања у току зрачења. Уколико је енергија судара електрона са С атомом мања од енергије веза С атома, не долази до избијања атома већ они вибрирају. При вибрацијама, вишак енергије се ослобађа у виду топлоте, која узрокује локално загревање материјала. Повећање температуре у систему доводи до поновног везивања С атома у дефектима графенске решетки и обнављања структуре графена (Слика 1.2.3.2.2.б).



Слика 1.2.3.2.2. Директан утицај гама зрачења на графен: избијање С атома из решетки (a), репарација решетки услед Комптоновог ефекта (б).

Осим тога утврђено је да при излагању ГО температурама 500-1300 °C у присуству извора атома азота и гама озрачивања дозом од 100 kGy, долази до његове редукције и појаве агрегације [140]. Стварање агрегата у току гама зрачења последица је формирања ковалентних веза између С атома различитих графенских слојева.

Гама зрачење је успешно употребљено у функционализацији ГО. ГО функционализован је аминок групама, користећи ЕДА као извор азота у присуству гама зрачења при дозама од 5,3 до 35,3 kGy. Такође, гама зрачење је довело до његове редукције [141]. Сумирани ефекти гама зрачења на структуру појединих угљеничних наноматеријала представљени су у Табели 1.2.3.2.1.

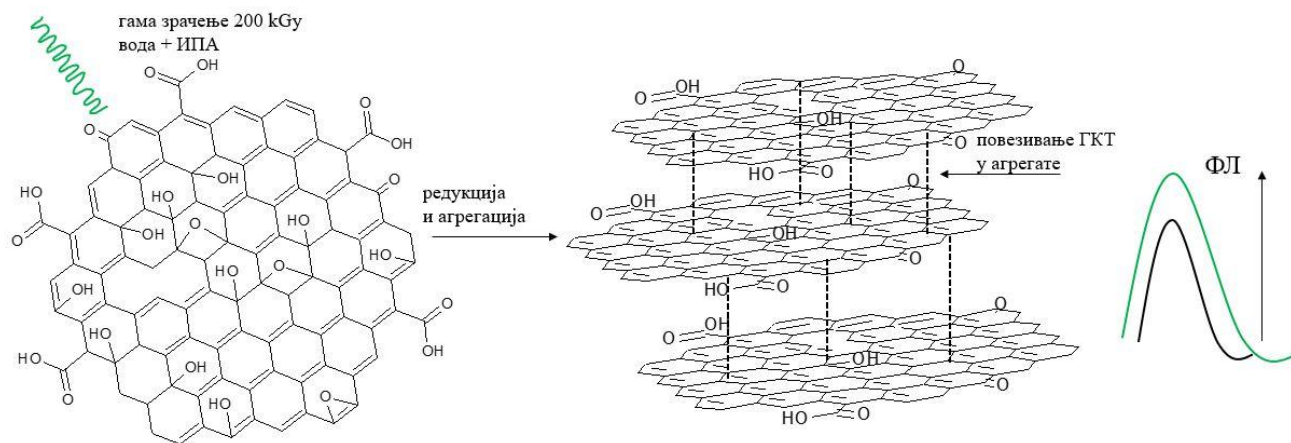
Табела 1.2.3.2.1. Преглед ефеката гама зрачења на структуру појединих угљеничних наноматеријала.

Материјал	Услови гама зрачења (средина, дозе)	Ефекти на структуру материјала
једнослојне угљеничне наноцеви [136]	170 kGy	умрежавање појединачних наноцеви
вишеслојне угљеничне наноцеви [135]	50-250 kGy	нарушавање sp^2 структуре, функционализација уз помоћ тионил-хлорида и дециламина.
једнослојне угљеничне наноцеви [134]	H ₂ O, 30% раствор амонијака, ваздух, 50 kGy	увођење хидроксилних и амино група у структуру наноцеви, слабљење хидрофобних интеракција између наноцеви, њихова изолација и стабилизација
ГО [133]	H ₂ O, ИПА, N ₂ , ⁶⁰ Co, $1,11 \times 10^{15}$ Bq, 80 Gy min ⁻¹	редукција
вишеслојни графен [139]	150 kGy-3000 MGy	нарушавање и поновно обнављање кристалне решетке са повећањем дозе зрачења
графен [140]	100 kGy	агрегација
ГО [142]	35,3 kGy, метанол/ H ₂ O, етанол/H ₂ O, ИПА/ H ₂ O, гликол, терц-бутил- алкохол/H ₂ O, N ₂	редукција
ГО [141]	H ₂ O, ЕДА, 0, 5,3, 15, 20 и 35,3 kGy	уградња N атома у структуру ГО, редукција, декарбоксилација
ГО [143]	H ₂ O, ЕДА, 1:0, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50	уградња N атома у структуру ГО у облику амидних група, уклањање дела кисеоничних група, повећање удела sp^3 угљеника у односу на sp^2

На основу представљених примера може се закључити да гама зрачење има различите ефекте на структуру угљеничних материјала у зависности од средине у којој се зрачење дешава.

1.2.3.3. Примена гама зрачења у структурној модификацији графенских квантних тачака

Структурну модификацију ГКТ применом гама зрачења први пут су урадили Јовановић и сарадници 2015. године [38]. Тада је смеша ГКТ, воде, ИПА изложена гама зрачењу у четири различите дозе: 20, 50, 100 и 200 kGy. Анализом помоћу микроскопије атомских сила утврђене су значајне промене у морфологији озрачених тачака у односу на неозрачене. Висина озрачених ГКТ била је 3 nm, док је код неозрачених измерена висина од 1 nm. Ови резултати указују на међусобно повезивање графенских слојева у случају озрачених ГКТ. Осим тога, помоћу ФТИЦ и XPS спектроскопија, забележен је нижи удео кисеоничних функционалних група, што јасно указује на хемијску редукцију. Такође, дошло је до значајних промена оптичких својстава (Слика 1.2.3.3.1.). Структурне промене условиле су повећање интензита ФЛ и до пет пута у односу на немодификоване тачке, као и повећање ФЛ квантног приноса са 1 на 6 %. Гама озрачене тачке показале су изузетну способност продукције синглетног кисеоника под утицајем светлости, што је значајно за испитивање могућности њихове примене у фотодинамичкој терапији.



Слика 1.2.3.3.1. Формирање агрегата ГКТ под дејством гама зрачења,

Утицај гама зрачења на структуру и оптичка својства ГКТ испитали су и Wang и сарадници [144]. ГКТ са хидроксилним и аминокиселинским групама изложене су дозама гама зрачења 0-500 kGy у води и у смеси етанола и воде. Квантни принос ФЛ након зрачења тачака у смеси етанол/вода повећан је са 13 на 53 %, док је код ГКТ озрачених у води ова вредност смањена на 2%. Осим тога однос кисеоника и угљеника (O/C) у узорцима зраченим у смеси повећан је са 0,22 на 0,58, што је резултат редукције. Такође, код ових ГКТ забележен је пораст интензитета ФЛ.

Гама зрачење је такође употребљено и за функционализацију ГКТ. Миленковић и сарадници су успешно увели N и S у структуру ГКТ њиховим гама озрачивањем у дозама од 20, 50 и 200 kGy у присуству аминокиселине L-цистеин као извора хетероатома [145]. Помоћу ФТИЦ спектроскопије доказано је присуство амидних (-NH-CO-) и тиокарбонилних (C=S) група у структури ГКТ. ГКТ озрачене на 25 kGy показале су способност производње синглетног кисеоника као и значајан потенцијал за примену у биоимунитету.

Из наведених примера може се закључити да гама зрачење представља ефикасну методу у модификацији структурних и оптичких особина графенских квантних тачака.

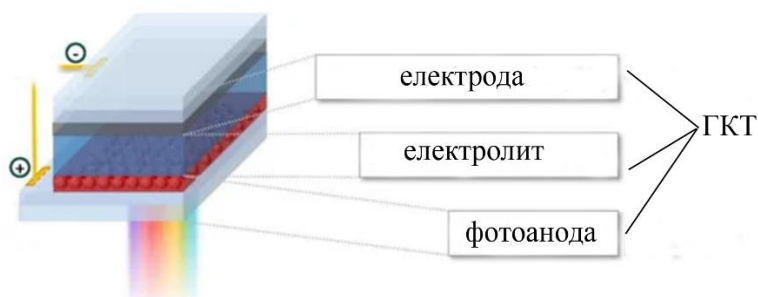
1.3. Примена графенских квантних тачака

Откриће ГКТ отворило је могућности испитивања употребе у различитим областима у којима је примена других наноматеријала била ограничена због њихове слабе растворљивости, лоших оптичких својстава, слабе биокompatibilности, или потенцијалне токсичности [146]. Фотолуминисценција, фотостабилност, ниска токсичност, биокompatibilност, као и растворљивост у води и поларним растварачима чине ГКТ погодним материјалом за испитивање могућности примене у складиштењу и конверзији енергије, фотодинамичкој и фототермалној терапији, транспорту лекова, биоимицингу и детекцији (Слика 1.3.1.) [146]. У овом поглављу биће представљен преглед различитих могућности примена ГКТ са фокусом на испитивање њихове примене у оптичкој детекцији различитих анализата.

1.3.1. Складиштење и конверзија енергије

Као уређаји за складиштење енергије, **суперкондензатори** и **микросуперкондензатори** привукли су пажњу многих истраживача захваљујући њиховој високој снази, малим димензијама, кратком времену пуњења и дугом животном веку [147]. Ови уређаји се на основу механизма складиштења енергије могу поделити на електрохемијске двослојне кондензаторе и псевдокондензаторе. Уређаји у чијем се саставу налазе ГКТ као електродни материјал сврставају се у електрохемијске двослојне кондензаторе. Механизам њиховог деловања је апсорпција наелектрисања на површини електроде [147]. Хи и сарадници су депоновали ГКТ на златној електроди [148]. Добијени микросуперкондензатор показао је 97 % од почетне специфичне капацитивности ($534,7 \mu\text{F cm}^{-2}$) након 5000 циклуса и учинак од 1000 V s^{-1} .

Уградња ГКТ у саставне делове **соларних ћелија** (Слика 1.3.1.1.) побољшала је проток носилаца наелектрисања и на тај начин довела до њихове веће ефикасности [147]. Могућност промене ширине забрањене зоне, велика специфична површина, висока мобилност електрона, способност апсорбовања ултраљубичасте светлости и њене конверзије у видљиву, као и економска исплативост омогућили су испитивање примене ГКТ у уређајима као што су перовскитне и органске и неорганске хибридне соларне ћелије [48]. У оквиру ових уређаја ГКТ се тестирају као сензибилизатори, транспортни слојеви, или као помоћни слојеви.



Слика 1.3.1.1. Потенцијална примена ГКТ као саставних делова соларних ћелија. Слика преузета и адаптирана из референце [48]. Copyright 2022 MDPI AG.

Такође, ГКТ се интензивно испитују као анодни материјал за **Li^+/Na^+ јонске батерије** [149]. Fan и сарадници су 2015. године први пут публиковали резултате истраживања на тему могућности примене ГКТ као аноде у оквиру ($\text{VO}_2@\text{GQD}$) батерије [150]. У овом уређају, ГКТ су прекривајући површину VO_2 служиле као површински сензибилизатор и стабилизатор. Осим тога омогућиле су раздвајање слојева VO_2 спречавајући њихову агломерацију.

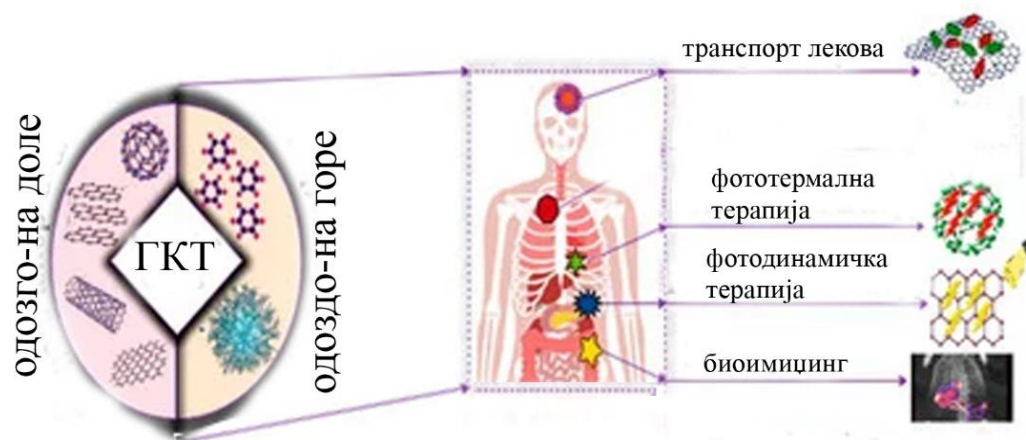
Додатно, ГКТ су се показале одличним кандидатом за проучавање примене у **LED** (енг. *light emitting diodes*) системима. Принцип рада ових система је ексцитација наелектрисања у систему од стране спољашњег електричног поља, при чему долази до емитовања светлости. У оквиру LED система, ГКТ играју улогу електролуминисцентог фосфора, донора, материјала који мења енергетски процес система или претварача боја [147]. Kim и сарадници произвели су LED систем базиран на ГКТ функционализованих октадециламином. Ефикасност ових система била је $6,51 \text{ d A}^{-1}$, што је до тада била највећа забележена вредност [151].

1.3.2. Фотодинамичка и фототермална терапија

Оптичка својства ГКТ, а пре свега фотостабилност, омогућиле су испитивање њихове примене у фототерапији малигних обољења [152]. Ова врста терапије је заснована на производњи цитотоксичних реактивних кисеоничних врста или топлоте при излагању материјала светлости одређених таласних дужина [152]. У зависности од тога да ли материјал ствара реактивне врсте или топлоту, терапија може бити фотодинамичка или фототермална. Одабир таласних дужина светлости омогућава селективно дејство само на циљана малигна ткива, спречавајући оштећења здравих [152]. Овим се превазилази недостатак агенаса за селективно уништавање малигних региона у ткивима. Марковић и сарадници употребили су ГКТ у фотодинамичкој терапији ћелија хуманог глиома [153]. Доказано је да третман ћелија U251 линије хуманог глиома са ГКТ и плавом светлошћу (таласне дужине 405 nm) изазива оксидативни стрес узрокујући апоптозу и аутофагију. Степен смртности ћелија био је зависан од концентрације ГКТ и времена изложености светлошћу, док су појединачно третман ћелија са ГКТ и третман ћелија са плавом светлошћу били нетоксични за ове ћелије. ГКТ су такође испитане као фототермални агенси [154]. Wang и сарадници су показали да водена дисперзија ГКТ, чија је температура након осветљавања светлошћу таласне дужине од 808 nm повећана са 3 на 26 °C, има способност уништавања малигних ћелија С6 глиома код мишева.

1.3.3. Транспорт лекова

Мале димензије, велика специфична површина у односу на запремину, и површинска функционализација подстакле су истраживаче да испитају могућност примене ГКТ као платформе за транспорт лекова у организму [155]. Захваљујући планарној структури и великој површини ГКТ су способне да вежу, транспортују и отпуштају различите фармацеутски активне супстанце. π -коњугован систем графенског језгра омогућава везивање ароматичних лекова преко нековалентних π - π интеракција, без успостављања ковалентних веза [155]. ГКТ транспортују лекове до ћелија циљног ткива, где они десорпцијом са њихове површине и дифузијом доспевају у цитоплазму. У овом процесу веома су важне мале димензије транспортера. ГКТ димензија мањих од 50 nm способне су да несметано пролазе кроз биолошке баријере као што је нпр. крвно-мозгана баријера [155]. Ово може да буде значајно у потенцијалном спречавању α -синуклеинопатије код пацијената са Паркинсоновом болешћу [156].



Слика 1.3.3.1. Примене графенских квантних тачака. Слика адаптирана и преузета из референце [157] Copyright 2022 MDPI AG.

1.3.4. Биоимицинг

Још једна од могућности примене ГКТ која се широко испитује је **биоимицинг** (енг. *bioimaging*) [41]. Највећи број научних радова из ове области је засновано на флуоресцентном снимању, међутим ГКТ су испитане и у двофотонском, магнетно-резонантном и дуално-модалном снимању [41]. Li и сарадници су развили флуоресцентну пробу за праћење нивоа H_2S у ћелијама [158]. Функционализација ГКТ са динитрофенилом изазива смањење интензитета њихове ФЛ, захваљујући електрон трансферу. H_2S разлаже динитрофенил и на овај начин долази до регенерације ФЛ тачака. Доказано је да постоји позитивна корелација између интензитета ФЛ и нивоа H_2S у ћелијама. На овај начин развијена је „turn-on“ стратегија за селективну детерминацију интрацелуларног H_2S .

1.3.5. Детекција

Детекција различитих биомолекула, фармацеутских производа или загађујућих супстанци у биолошким узорцима, храни, води за пиће, узорцима из животне средине (води, ваздуху и земљишту) као и у живим организмима веома је значајна у мониторингу животне средине, биомедицини, дијагностици и другим областима. Због тога се појавила све већа потреба за ефикасним **сензорима** који ће омогућити одређивање нивоа ових супстанци.

Не постоји јединствена дефиниција сензора, већ су они углавном дефинисани са тачке гледишта области у којој се примењују. Према Fradenu сензор је дефинисан као:

„Уређај који прима стимулус и одговара електричним сигналом“ [159].

док је са аспекта науке и биомедицине извршена подела на основу природе сигнала. Jones описује сензор као:

„Уређај који одговара на присуство улазног стимуланса од интереса, са функционално повезаним оптичким или електричним излазним сигналом који се може детектовати“ [160].

Још једна уобичајена варијанта дефиниције описује сензор на следећи начин:

„Сензор је уређај који претвара физичку меру у сигнал који читава посматрач или мерни инструмент“ [161].

Сензори се могу поделити на основу различитих критеријума. Основна подела сензора је на пасивне и активне. Пасивни сензори не захтевају додатни извор енергије, већ директно генеришу сигнал као одговор на спољни стимулус. Са друге стране, активним сензорима за рад је потребна спољна енергија која се назива ексцитациони сигнал. Овај сигнал се трансформише од стране сензора да би се произвео излазни сигнал. Као одговор на присуство спољашњег стимулуса, излазни сигнал (одређено својство) активног сензора се мења. Ова промена се детектује помоћу мерних инструмената, и даје информације о спољашњем стимулусу који се испитује [162].

Графенске квантне тачке синтетисане у оквиру ове дисертације према конверзији енергије могу да се сврстају у хемијске сензоре, па ће у наредном делу поглавља они бити детаљније обрађени.

Хемијски сензори су они сензори који претварају хемијску информацију у аналитички користан сигнал. Хемијска информација може потицати од хемијске реакције сензора са анализом, или физичког својства испитиваног система [163]. Две најважније функционалне јединице хемијског сензора су: рецептор и претварач. Рецептор је део сензора који хемијску информацију претвара у одређен облик енергије који може бити измерен од стране претварача. Претварач је уређај који енергију која носи информацију о хемијској промени у систему трансформише у аналитички сигнал. Рецептор хемијског сензора може бити [163]:

- физички – не детектује промене настале хемијском реакцијом, већ је базиран на мерењу апсорбанце, рефрактивног индекса, поводљивости, температуре или промене масе,
- хемијски – промене настале при хемијској реакцији са анализом претвара у аналитички сигнал,
- биохемијски – онај који промене настале у биохемијском процесу преводи у сигнал.

Неки од примера су микробиолошки потенциометријски сензори и имуно сензори. Они се још називају и биосензори.

Хемијски сензори класификовани су на основу оперативног дејства претварача на [163]:

1. оптичке - они који детектују промене оптичких особина настале као последица интеракције анализата са рецептором. Ови сензори се на основу оптичког својства чија се промена мери могу поделити на оне који мере:

- апсорпцију
- рефлексију
- луминисценцију
- флуоресценцију
- рефрактивни индекс
- оптогермални ефекат
- расејање светлости

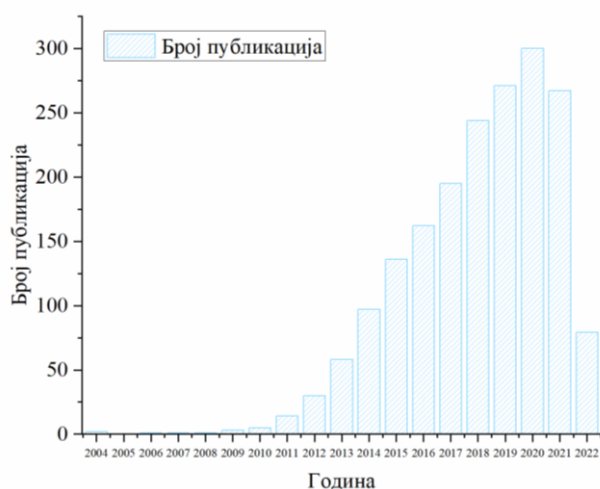
2. електрохемијске
3. електричне
4. масено-осетљиве
5. магнетне

6. термометријске

У оквиру ове дисертације графенске квантне тачке су испитане као потенцијални оптички сензори код којих се мери промена параметара флуоресценције у присуству различитих анализата. У овој тези оне ће бити означене као **оптичке фотолуминисцентне пробе**.

1.3.5.1. Примена графенских квантних тачака у оптичкој фотолуминисцентној детекцији

Сва претходно наведена физичко-хемијска, оптичка и електрична својства графенских квантних тачака, довеле су до њиховог испитивања као потенцијалних оптичких сензора за примене у различитим областима. Иако се ГКТ испитују за употребу на пољу оптичке детекције тек у последњих десет година, ова истраживања из године у годину постају све учесталија. Анализом броја публикација на годишњем нивоу за кључне речи, наслове и апстрактне „*graphene quantum dots*“ и „*detection*“ на бази научних радова Scopus, утврђен је значајан пораст броја публикација у периоду од 2004-2022. године (Слика 1.3.5.1.1.).



Слика 1.3.5.1.1. Приказ броја публикација које у свом наслову, апстрактну или кључним речима садрже термине „*graphene quantum dots*“ и „*detection*“. (Scopus база, претрага урађена у марту 2022).

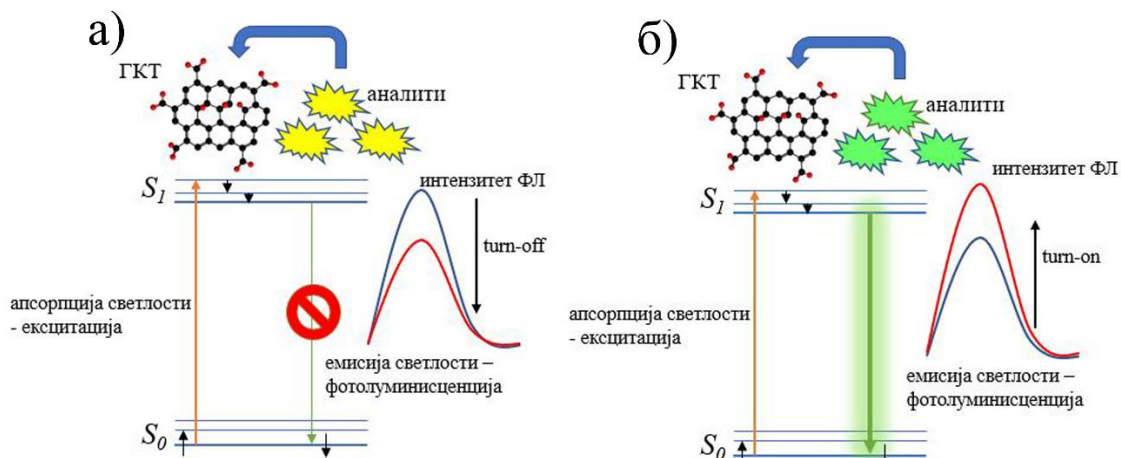
Неке од првих супстанци које су тестиране у ФЛ детекцији биле су органске боје као што је метиленско плаво или родамин Б као и неорганске полупроводничке квантне тачке [164-166]. Међутим, органске боје су показале оптичку нестабилност, а полупроводничке тачке изузетну токсичност и нерастворљивост у води што је значајно ограничавало њихову потенцијалну примену [24]. Предност ГКТ у односу на друге материјале је њихова структура са цик-цак ивицама која омогућава једноставну функционализацију. На овај начин се стварају места за једноставно везивање различитих анализата попут јона и биомолекула. Такође, π електрони sp^2 хибризованих С атома у графенском језгру могу остварити π - π везе са молекулима сличне структуре. Последица међусобних интеракција ГКТ са анализатом је промена интензитета ФЛ, која се може једноставно пратити помоћу фотолуминисцентне спектроскопије. Битна предност ГКТ је и њихова растворљивост у води и поларним растварачима, што омогућава испитивање у различитим узорцима или на пољу *in vivo* детекције. Овоме доприносе нетоксичност и биокompatibilност [167].

У овој области, ГКТ су први пут испитане 2012. године као ФЛ сензори за детекцију тровалентног јона гвожђа (Fe^{3+}) [168]. Након тога, 2013. испитана је детекција Hg^{2+} и Pb^{2+} јона

[169, 170]. Поље истраживања проширено је и на биомолекуле [171], полицикличне ароматичне угљоводонике [172], пестициде [173] и антибиотике [174].

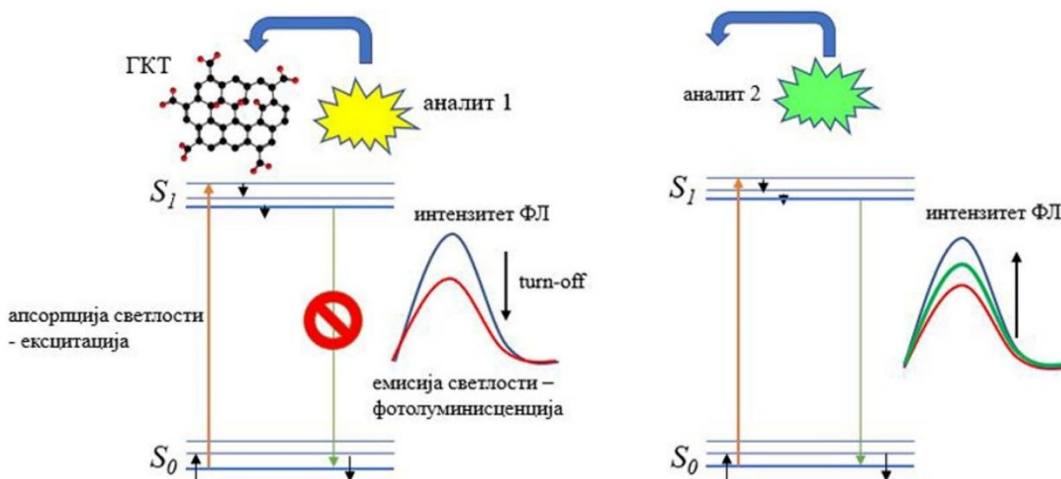
1.3.5.2 Механизми ФЛ детекције

Као што је већ поменуто, основа ФЛ детекције је праћење промене интензитета ФЛ сензора у присуству анализата. У зависности од тога да ли се вредност интензитета ФЛ смањује (квенчује, енгл. “quenching”) или повећава, механизми детекције ФЛ могу се поделити на „turn-off” (Слика 1.3.5.2.1.а) и „turn-on” (Слика 1.3.5.2.1.б) [175].



Слика 1.3.5.2.1. „Turn-off” (а) и „turn-on” (б) механизми детекције.

Такође, може се издвојити још једна врста механизма детекције при којој једна супстанца доводи до смањења интензитета, а друга супстанца додата у смешу остварује интеракцију са првом, при чему се интензитет ФЛ регенерише (Слика 1.3.5.2.2.). Ово се означава као „turn-off/turn-on” или „on-off-on” механизам детекције [176].



Слика 1.3.5.2.2. Turn-off/turn-on механизам детекције.

Истраживачи су промене интензитета ФЛ сензора довели у везу са концентрацијом анализата још почетком 20. века. Раст концентрације анализата може довести до линеарног или нелинеарног смањења односно повећавања интензитета. Везу између промене интензитета ФЛ сензора и концентрације анализата, први пут су уочили Otto Stern и Max Volmer 1919. године и приказали једначину којом се објашњава веза између интензитета ФЛ флуорофоре и

концентрације анализираних супстанци. Према њиховој теорији промене у вредностима квантног приноса и времена живота ФЛ представљају функцију концентрације анализата [177].

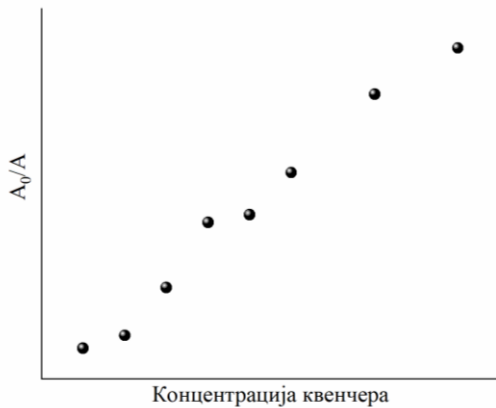
У случају опадања ФЛ, време живота ФЛ (τ_0) и квантни принос ϕ_0 ФЛ у одсуству испитиваног анализата повезани су са временом живота τ_0 и квантним приносом ϕ_0 ФЛ у присуству анализата Q, помоћу Стерн-Волмерове једначине [177]:

$$\phi_0/\phi = \tau_0/\tau = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (1.3.5.2.1.)$$

где је k_q бимолекулска константа просеца гашења. С обзиром да је квантни принос ФЛ пропорционалан њеном интензитету, ова једначина представља се у облику:

$$A_0/A = 1 + K_{Sv}[Q] \quad (1.3.5.2.2.)$$

где су A_0 и A , вредности интеграла површине испод криве интензитета ФЛ, а K_{Sv} Стерн-Волмерова константа која је једнака производу $k_q\tau_0$. Графички приказ зависности A_0/A од концентрације анализата се назива Стерн-Волмеров график (Слика 1.3.5.2.2.).



Слика 1.3.5.2.2. Стерн-Волмеров график зависности A_0/A од концентрације анализата.

Линеарност између сензора и анализата испитује се линеарним фитовањем података зависности A_0/A од концентрације анализата. Вредност нагиба праве линеарног фита одговара K_{Sv} . Дobar линеарни однос између A_0/A и концентрације анализата указује на **динамичко** или **колизионо** смањење интензитета ФЛ. Оно настаје као резултат интеракције између дела сензора који је одговоран за емисију и анализата, при чему се ФЛ смањује. Стога се Стерн-Волмерова једначина још назива и једначином динамичког гашења [178].

Свако одступање Стерн-Волмеровог графика од потпуне линеарности указује на постојање других механизма смањења интензитета ФЛ у систему као што је нпр. формирање комплекса између сензора и анализата који не емитује светлост. Овакав тип гашења се назива **статичко смањење интензитета ФЛ**. Појава оба типа гашења у систему врло је честа појава.

У оквиру ове дисертације, за све узорке ГКТ које су тестиране у ФЛ детекцији одређен је опсег концентрација анализата у коме је промена интензитета ФЛ линеарна.

За описивање линеарне зависности између концентрације анализата и интензитета ФЛ сензора у случају његовог повећања, користи се измењен облик Стерн-Волмерове једначине [179, 180]:

$$A/A_0 = 1 + K_{sv} [Q] \quad (1.3.5.2.3.)$$

1.3.5.3. Параметри валидације аналитичке методе

1.3.5.3.1. Линеарност

Линеарност аналитичке методе (енг. *linearity*) полази од претпоставке да између две променљиве постоји таква зависност која се може приказати једначином праве (Једначина 1.3.5.3.1.1.) у којој порастом једне променљиве долази до промене вредности друге [181].

$$y = ax + b \quad (1.3.5.3.1.1.)$$

где је су a и b нагиб и одсечак праве редом. Другим речима, аналитички сигнал је линеарна функција концентрације анализата у узорку. Линеарност између промене интензитета ФЛ и концентрације анализата описана је помоћу једначина 1.3.5.2.2. и 1.3.5.3.1.1.

1.3.5.3.2. Граница детекције

Један од параметара који се користи у анализи ефикасности и осетљивости одређене аналитичке методе је граница детекције (енг. *limit of detection-LOD*) [182]. Граница детекције је најмања вредност анализата која може бити детектована у узорку под одређеним условима, али не и нужно квантификована [182].

Методe које се употребљавају за одређивање границе детекције су:

- Визуелно одређивање,
- Рачунање из односа сигнал-шум (граница детекције одговара троструком или двоструком нивоу шума),
- Рачунање помоћу стандардне девијације слепе пробе
- Рачунање из калибрационе криве према једначини:

$$\text{Граница детекције} = F \cdot S_D / b \quad (1.3.5.3.1.2.)$$

где је $F = 3,3$ (однос сигнал-шум), S_D је стандардна девијација слепе пробе, стандардна девијација одсечка ординате, или резидуална стандардна девијација линеарне регресије, док је b нагиб регресионе линије, односно Стерн-Волмерова константа [182].

У овој дисертацији за израчунавање границе детекције коришћена је једначина 1.3.5.3.1.2., док је за вредност S_D узета стандардна девијација одсечка ординате.

1.3.5.3.3. Тачност

Тачност (енг. *accuracy*) је степен сагласности између добијене вредности у поступку и стварне вредности. За поређење могу да се користе сертификовани референтни материјали или узорци оптерећени познатом концентрацијом анализата. Тачност се најчешће изражава као проценат приноса аналитичког поступка (енг. *recovery*) ($R\%$) за познату додату концентрацију анализата у узорку [181].

1.3.5.4. Интеракције између графенских квантних тачака и анализата

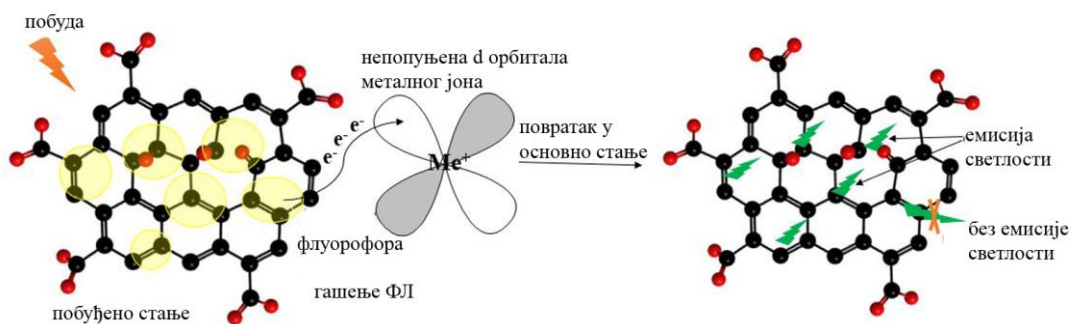
1.3.5.4.1. Интеракције у оквиру „turn-off“ механизма детекције

Најчешће анализирани интеракције у литератури су успостављање веза ГКТ са металним јонима. Захваљујући π електронском систему и функционалним групама, ГКТ врло лако ступају у интеракције са катјонима, а посебно са јонима прелазних метала као што су Sc^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} ,

Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} и Hg^{2+} [183]. Јони са празним или комплетно попуњеним d орбиталама имају стабилну електронску конфигурацију, због чега су интеракције отежане [184]. Са друге стране, јони прелазних метала са полупопуњеним d орбиталама теже да достигну стабилност, па је олакшан трансфер π електрона ГКТ или формирање комплекса [184]. Ове интеракције изазивају промену електронског стања ГКТ при чему долази до гашења ФЛ. На основу свих познатих примера у литератури интеракције између ГКТ и јона метала при којима се интензитет ФЛ смањује подељене су на [183]:

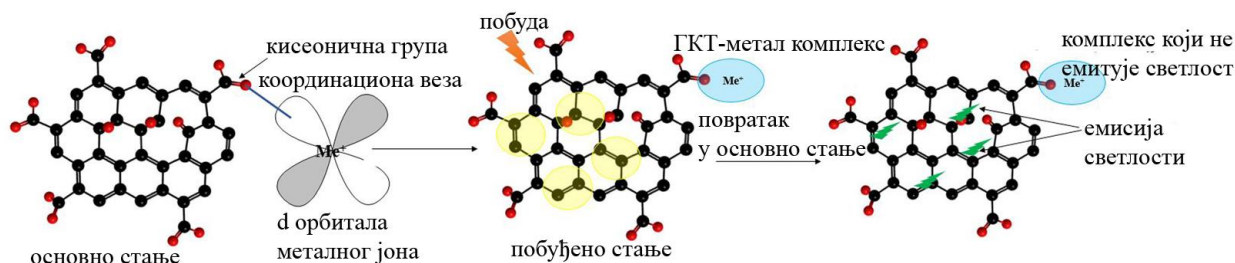
- сударе између ГКТ и јона метала – доводе до појаве динамичког гашења;
- формирање комплекса – доводи до појаве статичког гашења;
- ефекат унутрашњег филтера (енг. *inner filter effect - IFE*).

У сударима између ГКТ и јона метала долази до трансфера енергије или наелектрисања између металног јона и флуорофоре у структури ГКТ у ексцитованом (побуђеном) стању, при чему се оне враћају у основно стање без емитовања фотона (нерадијативним путем) [183]. Резултат ове појаве је смањење интензитета ФЛ. Ова појава је описана као **динамичко или колизионо смањење интензитета ФЛ** (Слика 1.3.5.4.1.1). Трансфер електрона се обавља из флуорофоре ГКТ у полупопуњене орбитале металних јона [183]. Динамичко смањење интензитета ФЛ описује се Стерн-Волмеровом једначином, која је представљена у претходном поглављу. Ова врста гашења не доводи до појаве нових трака у апсорпционом спектру, али може довести до промене положаја постојећих трака.



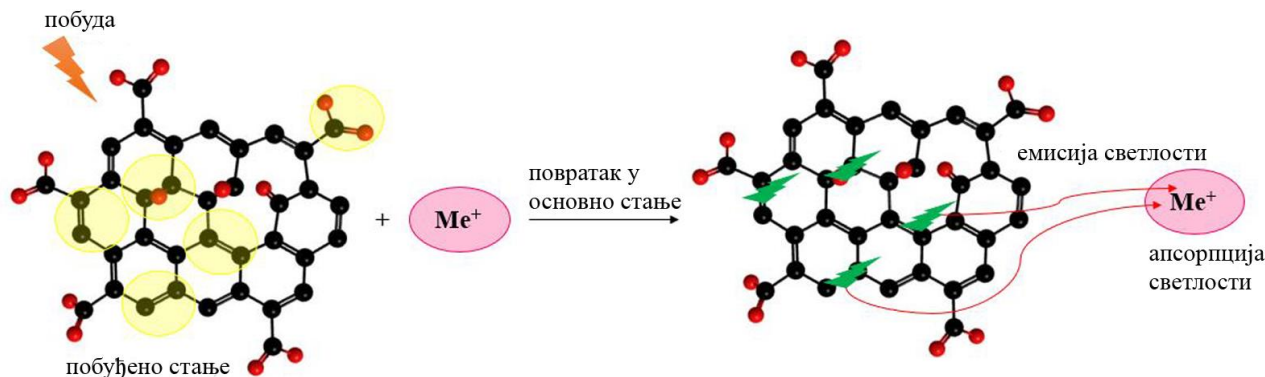
Слика 1.3.5.4.1.1. Динамичко смањење интензитета ФЛ ГКТ у присуству металног јона.

Осим тога, електрони функционалних група или π електрони у основном стању (електрон-донори) ГКТ граде координационо-ковалентну везу са металним јонима (електрон-акцептори), при чему долази до формирања **комплекса** који не флуоресцира. Овај процес окарактерисан је као **статичко смањење интензитета ФЛ** (Слика 1.3.5.4.1.2.) [183]. При формирању комплекса долази до појаве нове траке у апсорпционом спектру ГКТ.



Слика 1.3.5.4.1.2. Статичко смањење интензитета ФЛ ГКТ у присуству металног јона.

Код **IFE** (Слика 1.3.5.4.1.3.) јавља се преклапање апсорпционог спектра испитиваног анализата са емисионим спектром ГКТ у присуству анализата [183]. Другим речима, светлост емитована од стране ГКТ је апсорбована од стране анализата. Слична ситуација дешава се и при високој концентрацији ГКТ и анализата. У овом случају ексцитациона светлост не допире до свих флуорофора подједнако, што резултује смањеним интензитетом ФЛ. У овом случају не долази до формирања нових комплекса, па нема ни промена у апсорпционом спектру ГКТ.



Слика 1.3.5.4.1.3. Ефекат унутрашњег филтера.

Интеракције ГКТ са супстанцама попут 2,4-динитрофенола могу се описати путем **флуоресцентно резонантног енергетског трансфера (FRET)**. FRET је електродинамички феномен који се јавља између ГКТ у побуђеном стању и анализата у основном стању, при чему се емисиони спектар ГКТ поклапа се са апсорпционим спектром анализата. У овом процесу ФЛ ГКТ се гаси захваљујући дипол-дипол интеракцијама између ГКТ и анализата ФЛ [185].

Велики број ових интеракција праћен је међусобним повезивањем графенских слојева ГКТ, што резултује појавом агрегата у узорцима.

1.3.5.4.2. Интеракције у оквиру „turn-on” механизма

За разлику од случајева где се интензитет ФЛ ГКТ смањује, интеракције у којима директан контакт између ГКТ и одређених супстанци доводи до повећања интензитета ФЛ су знатно ређе уочене [186, 187].

Zhang и сарадници развили су „turn-on” селективну пробу засновану на повећању ФЛ бором допираних ГКТ у присуству молекула глукозе [186]. У присуству глукозе, примећен је линеаран пораст интензитета ФЛ тачака у опсегу 0,1-10 mM, са вредношћу границе детекције од 0,03 mM. У овом истраживању установљено је да 5,6 - диолне јединице молекула глукозе остварују везе са ГКТ боратним функционалним групама. При овим интеракцијама формирају се агрегати у којима су ГКТ везане преко молекула глукозе. Интермолекуларна ротација центра ФЛ у агрегатима узрокује померање молекула глукозе као и ФЛ центра у суседној ГКТ. Енергетска баријера формирана овим покретима учвршћује агрегате, блокирајући нерадијативне путеве. При овом процесу центар ФЛ постаје високо емисиван. У другој студији, сличан механизам интеракције описан је између В, N, S допираних карбонских квантних тачака и глюкозамина [187].

Осим биомолекула „turn-on“ механизам детекције описан је између N-допираних угљеничних квантних тачака и пестицида атразина [180]. У оквиру овог истраживања закључено је да се између амино група карбонских тачака и амино група атразина успостављају водоничне

везе. Ове везе довеле су до појаве агрегата чије је присуство потврђено одређивањем хидродинамичког пречника ГКТ у присуству атразина. Услед успоставе водоничних веза, структура тачака постаје ригиднија узрокујући блокаду нерадијативних канала, усмеравајући релаксацију побуђених електрона кроз радијативне канале.

Ова истраживања значајна су за осветљење механизма интеракција између различитих врста пестицида и ГКТ који су још увек недовољно истражени.

1.3.5.4.3. Интеракције у оквиру „turn-off/turn-on” механизма

„Turn-off/turn-on” ФЛ детекција различитих анализата је веома заступљена у литератури. Као што је већ напоменуто, интензитет ФЛ ГКТ се у присуству једне од супстанци смањује, док се при додатку друге супстанце у систем поново повећава. Повећање интензитета ФЛ ГКТ је последица њиховог ослобађања из интеракције са супстанцом која је изазвала смањење интензитета захваљујући остваривању везе те супстанце са другом која је додата у систем. Супстанца која изазива смањење интензитета ФЛ је углавном метални јон, док супстанца која узрокује његово повећање може бити биомолекул [188], лек [189], или пестицид [190]. На овај начин употребом ГКТ као потенцијалних „turn-off/turn-on” сензора детектовани су многи молекули. Liu и сарадници детектовали су молекуле фармацеутског препарата леводопе користећи двовалентне јоне бакра у смањењу интензитета ФЛ тачака [189]. Јони бакра изазвали су смањење интензитета ФЛ захваљујући метал-лиганд интеракцијама са функционалним групама ГКТ. Након додатка леводопе у систем, интензитет ФЛ је поново повећан захваљујући већем афинитету јона према леводопи у односу на ГКТ. Huang и сарадници детектовали су аскорбинску киселину користећи Cr^{4+} као агенсе који су довели до смањења интензитета ФЛ ГКТ захваљујући ефекту унутрашњег филтера и статичком гашењу [191]. После додатка аскорбинске киселине у систем, интензитет ФЛ ГКТ је поново повећан, захваљујући инхибицији ефеката унутрашњег филтера и статичког гашења. На овај начин детектовани су различити пестициди о чему ће бити речи у поглављу 1.5. *Примена графенских квантних тачака у детекцији тешких метала и пестицида.*

У оквиру поглавља 1.3. *Примена графенских квантних тачака* дат је преглед свих потенцијалних могућности примене ГКТ са акцентом на испитивању употребе у оптичкој фотолуминисцентној детекцији. Описани су механизми детекције, као и типови интеракција између ГКТ и различитих анализата. У наредна два поглавља биће приказана употреба ГКТ у фотолуминисцентној детекцији јона тешких метала (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Pd^{2+}) и пестицида (малатиона, 3-амино-1,2,4-триазола и карбофурана) као загађујућих супстанци у животној средини.

1.4. Загађујуће супстанце

Загађење животне средине представља један од највећих глобалних проблема данашњице. Оно је дефинисано као присуство физичких и биолошких компонената на Земљи или у њеној атмосфери у мери у којој долази до нарушавања нормалних еколошких процеса [192]. Загађујуће супстанце су све чврсте, течне или гасовите супстанце које у одређеним концентрацијама негативно утичу на квалитет животне средине. Раст и развој људске популације кроз историју довели су до све већег присуства загађујућих супстанци у природним медијумима. Иако је индустријском револуцијом постигнут велики успех у технологији и модерном друштву, истовремено је повећана производња огромних количина загађујућих супстанци које се емитују у ваздух, воду и земљиште, одакле се преко ланаца исхране транспортују до живих организама изазивајући негативне ефекте [193]. Осим антропогеног, и

одређени природни фактори попут вулканских ерупција, пешчаних олуја и пожара могу довести до загађења животне средине [194].

Један од највећих проблема индустријских и урбаних зона представља загађење ваздуха. Повећана емисија загађујућих супстанци у ваздуху довела је до нарушавања општег здравственог стања људске популације, животињског и биљног света као и до повећаног морталитета. Најопаснији атмосферски загађивачи су честице пречника мањих од 100 nm које доспевају у дисајне путеве, изазивајући акутне и хроничне респираторне и кардиоваскуларне проблеме, дисфункције нервног и репродуктивног система и малигне болести. Међу њима је O_3 у већим концентрацијама, NO_2 , SO_2 , испарљива органска једињења, диоксини, CO , и поједини тешки метали као што је Pb [193]. Рударство, пољопривреда, енергетика, фармацеутска индустрија, и војне обуке у највећој мери доприносе доспевању различитих токсичних супстанци у воду и земљиште. Токсичне хемикалије које садрже тешке метале, пестициди, органска ђубрива, компост, комунални муљ, нафта, органске боје, фармацеутски активне супстанце, супстанце из козметичких препарата и радиоактивни материјали ремете нормалне функције земљишних и водених екосистема, нарушавајући здравље како живог света у њима, тако и човека [195, 196].

1.4.1. Тешки метали

Метали представљају супстанце високе електричне проводљивости, савитљивости и сјаја. Критеријум на основу ког се метал категорише као „тешки метал“ обухватао је све метале који имају специфичну густину изнад 5 g cm^{-3} . Међутим данас, појам „тешки метали“ обухвата све елементе из групе метала који су токсични за животну средину и човека. Листа метала специфичне густине изнад 5 g cm^{-3} који су присутни у свакодневном животу обухвата: Ti , V , **Cu** , Cr , Mn , **Fe** , **Co** , Ni , Zn , As , Mo , Ag , Cd , Sn , Pt , Au , Hg , и Pb [197].

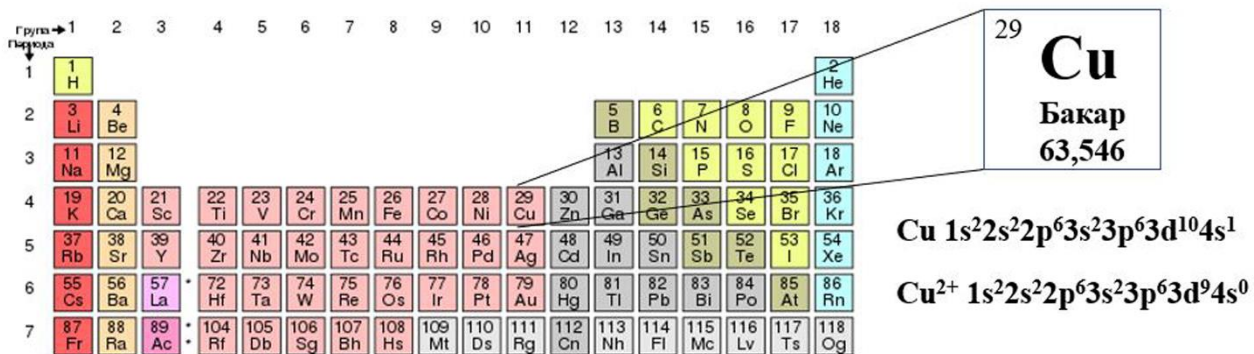
Примарни извори загађења тешким металима су индустрија метала, ливнице, топионице, депоније, отпадне воде, аутомобилска индустрија и инфраструктура. Секундарни извор загађења је пољопривреда кроз употребу пестицида и вештачких ђубрива који у свом саставу садрже тешке метале. Природни извори као што су вулкани, корозија, ресуспензија седимената, ерозија тла, и геолошки процеси такође доприносе загађењу [197].

Тешки метали показују велику способност формирања координационих веза са функционалним групама органских једињења због чега формирају нерастворне супстанце. Њихов токсични ефекат огледа се у успостављању оваквих веза са биолошким молекулима у ћелијама. Дистрибуција и токсични ефекат тешких метала у природним медијумима зависе од деловања њихових јонских облика. Нерастворна орвано-метална једињења присутна у природи су трибутилкалај оксид и метиловани облици арсена који су веома токсични [197]. Пример везивања тешких метала за биомолекуле је везивање олова и живе за тиолне групе протеина [197].

Ови метали у организам доспевају конзумацијом контаминираних хране и воде, из ваздуха путем респираторног система и услед контакта пољопривредних или фармацеутских препарата са кожом. Тешки метали нису биоразградиви. Они се могу депонују у организму уградњом у посебне протеине као што су металотионеини [198] или одлагањем у интрацелуларне грануле у јетри и бубрезима [199]. На овај начин долази до њихове биоакумулације. Биоакумулација изазива компликације на нивоу ћелијског и системског метаболизма као што су оштећење мембране неурона, анемија, остеопороза, као и поремећаји на нивоу јетре и бубрега [200]. Ипак, неки јони тешких метала попут Fe^{2+} , Fe^{3+} или Co^{2+} неопходни су за обављање физиолошких

функција, односно есенцијални. Међутим, чак и они у високим концентрацијама могу бити веома токсични [197].

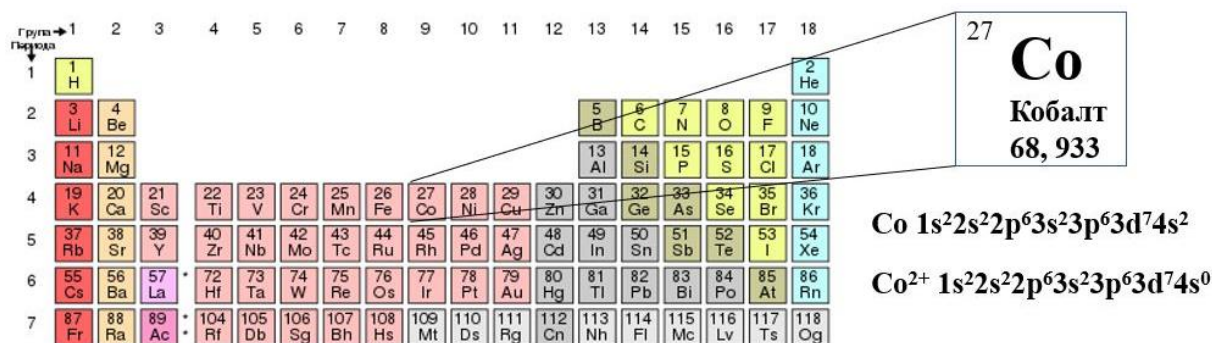
Бакар је у Периодном систему елемената позициониран у једанаестој групи и четвртој периоди. Овај елемент је на 26 месту по заступљености у природи. Он је црвенкасто-златне боје, густине $8,96 \text{ g cm}^{-3}$. Електронска конфигурација атомског бакра и његовог двовалентног јона приказана је на слици 1.4.1. d орбитала овог елемента није потпуно попуњена. У биолошким системима, Cu је кофактор великог броја ћелијских ензима, па је класификован као есенцијални елемент. У редокс реакцијама катализованим овим ензимима, бакар може да мења наелектрисање од Cu^{2+} до Cu^+ . Различити хомеостатски механизми утичу на одржавање физиолошке концентрације овог елемента у ћелијама. Хомеостаза укључује контролу апсорпције, унутарћелијски транспорт, складиштење и елиминацију из организма. При повећаним концентрацијама Cu у ћелијама, ова промена стања током редокс реакција изазива формирање супероксид и хидроксилних радикала. Показано је да слободни радикали настали у редокс реакцијама катализованим Cu ензимима, узрокују ломљење ДНК фрагмената тако што доводе до оксидације азотних база у њеним нуклеотидним ланцима. Осим тога изазивају оксидацију липопroteина ниске густине (енг. *low density lipoproteins* – *LDL*). На нивоу организма може доћи до тзв. металне грознице која се манифестује симптомима сличним грипу, повраћањем, иритацијом очију и вртоглавицом. Соли бакра у ниским дозама изазивају акутни гастроентеритис, док дуготрајна изложеност доводи до оштећења јетре, хемоллизе еритроцита, болести бубрега, анксиозности, узнемирености, оштећења мозга, демијелинизације, и смртог исхода. Извори загађења природних медијума једињењима овог елемента су предмети и препарати који се користе у свакодневном животу: легуре бакра (месинг и бронза), бакарне жице, новчићи, бакарне цеви, заштитне креме, алгицидна средства за пречишћавање воде и препарати против буђи у пољопривреди на бази бакар-сулфата (CuSO_4). Једињења бакра у организам најчешће доспевају путем хране [197].



Слика 1.4.1. Позиција бакра у Периодном систему елемената и електронска конфигурација његовог атома и двовалентног јона.

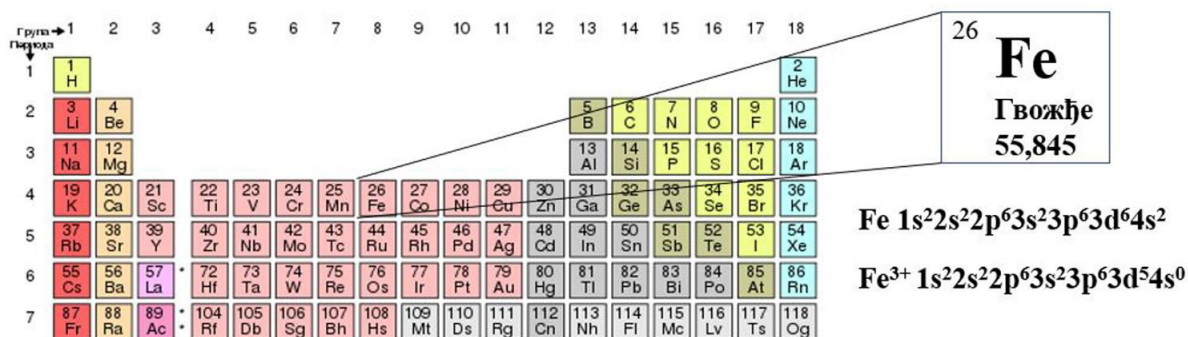
Кобалт је тешки метал сребрно плаве боје, густине $8,86 \text{ g cm}^{-3}$ и представља 32. најзаступљенији метал. Може да се нађе у два валентна стања: Co^{2+} и Co^{3+} . Електронска конфигурација његовог атома и двовалентног јона приказана је на слици 1.4.2. Из приложене слике може се приметити да Co^{2+} јон има 7 електрона у d орбитали, што је чини полупопуњеном. Co спада у микроелементе, јер у малим концентрацијама обавља биолошки значајне функције. Двовалентни јон кобалта улази у састав важног биомолекула цијанокобаламина (витамина B_{12}), што је његова једина позната физиолошка улога. Концентрације Co једињења у крви ниже од $300 \mu\text{g L}^{-1}$ не доводе до негативних ефеката [201]. У већим концентрацијама јони Co показују

велики афинитет према тиолним групама протеина, што може да изазове инхибицију кључних ензима као што је α -кетоглутарат-дехидрогеназа [202]. Такође, спречавају улазак јона калцијума у ћелије, изазивају оксидативни стрес и ометају процес репарације ДНК [197]. На нивоу организма, повишене концентрације доводе до појаве кардиомиопатије [197]. Једињења Co имају широку употребу у производњи магнета, гасотурбинских генератора и боја. Радиоактивни изотоп Co^{60} користи се у лечењу малигнух болести и стерилизацији хране [197].



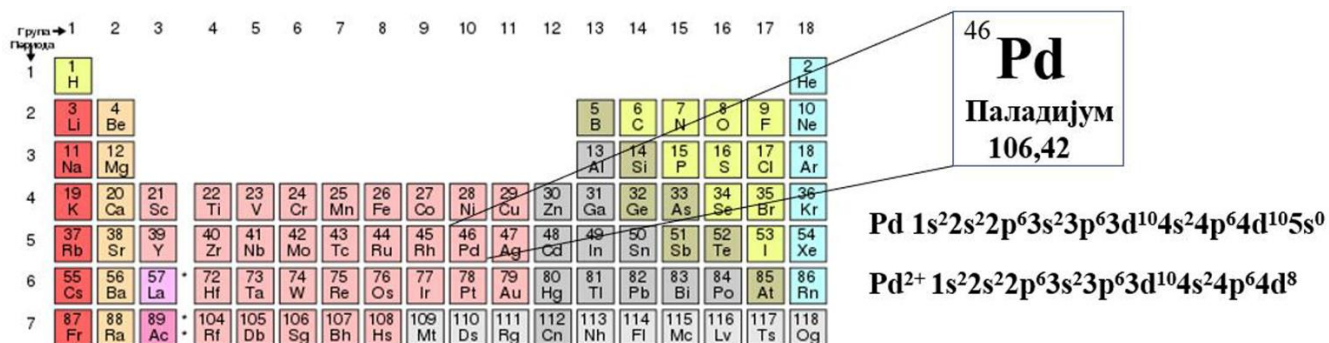
Слика 1.4.2. Позиција кобалта у Периодном систему елемената и електронска конфигурација његовог атома и двовалентног јона.

Гвожђе је метал специфичне густине $7,84\ g\ cm^{-3}$ [145], и по заступљености је пети по реду елемент у Земљиној кори. Јавља се у широком опсегу оксидационих стања, од -2 до +6. У биолошким системима између се два оксидациона стања гвожђа Fe^{2+} (феро) и Fe^{3+} (фери). На слици представљена је електронска конфигурација атома и тровалентног јона гвожђа. Конфигурација јона јасно указује на полупопуњеност његове 3d орбитале. Fe је есенцијални елемент у живим системима, и обавља биолошки значајне функције. Учествује у изградњи хема који представља простетичку групу у саставу протеина хемоглобина и миоглобина који транспортују гасове O_2 и CO_2 . Такође значајан је у формирању Fe-S кластера који су кофактори у редокс и електрон-трансфер реакцијама катализованим цитохромима, феродоксинима и хидрогеназама. Осим биолошки значајних функција, Fe може бити и токсично. Елементарно гвожђе отпушта или прима електроне од молекула у ћелији или доводи до стварања реактивних кисеоничних врста, што изазива оштећење ћелијских компоненти. Осим тога његова фери једињења су слабо растворна, што отежава њихов метаболизам. Услед прекомерног акумулирања гвожђа у организму настају акутни и хронични стрес, неуродегенеративне промене и неуролошка обољења као што су Алцхајмерова, Паркинсонова и Хантингтонова болест и мултипла склероза [203].



Слика 1.4.3. Позиција гвожђа у Периодном систему елемената и електронска конфигурација његовог атома и тровалентног јона.

Потреба за новим врстама материјала за разне намене у модерној индустрији довела је до све веће употребе појединих елемената као што су нпр. метали платинске групе. Захваљујући томе, они су све више присутни у животној средини, па је утврђивање њихових концентрација од великог значаја. **Паладијум** је прелазни метал из платинске групе елемената. Специфична густина овог елемента је $12,02 \text{ g cm}^{-3}$, што га по старијем критеријуму сврстава у тешке метале [190]. На слици 1.4.4. приказана је позиција паладијума у периодном систему елемената, као и електронске конфигурације његовог атома и двовалентног јона. На основу електронске конфигурације Pd^{2+} јона, може се видети да је његова 4d орбитала полупопуњена. Паладијум се користи у електроници, аутомобилској индустрији, за пречишћавање подземних вода и као катализатор у хемијским синтезама. Координациона једињења Pd поседују снажна антифунгална, антибактеријска и антитуморска својства, као и кардиопротективну активност. Део је горивних ћелија. У последње време, катализатори на бази Pd се широко примењују у органској синтези фармацеутских и пољопривредних производа [190]. Производња најчесталијих нестероидних антиинфламаторних лекова попут ибупрофена, напорксена и кетопрофена катализована је помоћу Pd [190]. Основни проблем код примене као катализатора представља присуство резидуалног Pd у финалном производу [190]. Раније се сматрало да је утицај заосталог Pd у лековима ограничен на акутне симптоме попут астме, ринитиса, коњуктивитиса и контактне уртикарије. Међутим, новије студије указују на веома токсичан ефекат овог метала који се током дуже изложености јавља на ћелијском нивоу у бубрезима и јетри [190]. Као последица везивања Pd за тиолне групе протеина и способности формирања комплекса са биомолекулима, долази до оштећења митохондријалне мембране и поремећаја нивоа ћелијског глутатиона [204].



Слика 1.4.4. Позиција паладијума у Периодном систему елемената и електронска конфигурација његовог атома и двовалентног јона.

Све већа присутност тешких метала и њихових једињења, немогућност биодеградације и негативни ефекти по животну средину и здравље људи, условили су развијање великог броја аналитичких метода за детекцију и одређивање њихових концентрација у води, ваздуху, земљишту, храни и биолошким узорцима [205]. Комерцијалне методе за детекцију тешких метала су: индуктивно спрегнута плазма масена/атомска емисиона спектрометрија, атомска апсорпциона спектрометрија, атомска флуоресцентна спектрометрија, спектроскопија ласерски индиковане плазме [205]. Ове методе захтевају рад високостручног особља, економски су неисплативе, захтевају коришћење скувих хемикалија и припрема узорака је компликована. Зато се трага за новим економски исплативијим, мање токсичним и оперативно једноставнијим методама.

1.4.2 Пестициди

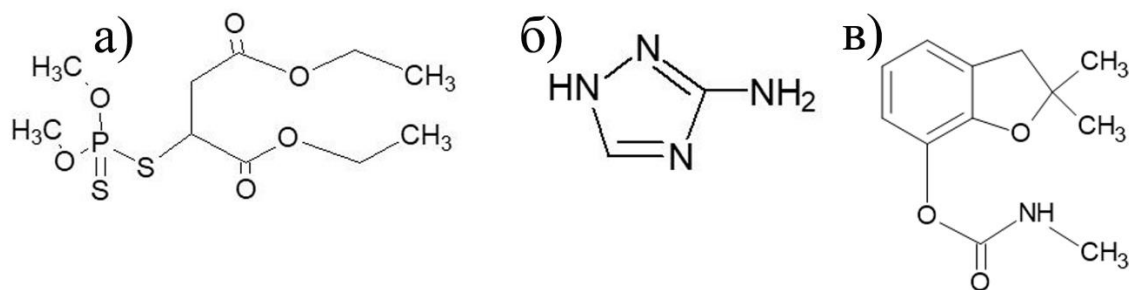
Употреба различитих врста хемикалија у сузбијању непожељних организама у агроекосистемима довела је до различитих штетних ефеката у животној средини. Хемијски агенси се свакодневно користе за уништавање корова или инсеката на пољопривредним површинама, приватним и јавним вртovima и двориштима. Хемијска једињења која се користе у сврху стопирања раста и развоја или уништавања популација штетних организама називају се пестициди. Ове хемикалије користе се ради повећања приноса и квалитета пољопривредних култура. Осим тога, одређени пестициди коришћени су у спречавању ширења векторских врста које преносе инфективне микроорганизме. Без обзира на корист коју доносе, установљено је да су пестициди опасни по здравље људи и да имају негативне ефекте на биодиверзитет [206]. Историја употребе пестицида прати развој пољопривреде. Развој примене пестицида може се поделити на три периода. Током првог периода, пре 1870. године штеточине су сузбијане коришћењем природних једињења [205]. Током другог периода од 1870. до 1945. године, са развојем индустрије почела је синтеза неорганских једињења. Трећи период у историји развоја пестицида почео је 1945. године, производњом органских пестицида као што су дихлородифенилтрихлоретан (ДДТ), β - хексахлороциклохексан, хлорадан, паратион и остали. Врло брзо, примећени су њихови негативни ефекти попут неселективности и високе токсичности. У периоду од 1970.-1990. појавили су се пестициди нове генерације попут хербицида триазолпиримидина, азолних фунгицида и оргонофосфатних инсектицида [206].

Према подацима FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) из 2019. године глобална годишња потрошња пестицида је процењена на више од $4 \cdot 10^6$ Т [207]. На основу података Светске Здравствене Организације (World Health Organization - WHO) око 1000 000 људи годишње показује акутне симптоме изазване у контакту са различитим врстама пестицида [208]. Такође, процењено је да се око 300 000 случајева заврши смртним исходом [209]. Пестициди у организам доспевају путем контаминиране хране, воде или путем респираторног система изазивајући акутне симптоме попут главобоље, иритације очију или отежаног дисања. Током дуже изложености јављају се хронични симптоми као што су неуролошки поремећаји, респираторне и гастроинтестиналне болести, као и тумори. Осим на здравље људи, ове супстанце првенствено због њихове неселективности имају негативне ефекте на биолошку разноврсност. Осим циљаних штетних врста у агроекосистемима, они неселективно делују на остале биљне и животињске врсте. Синтетички пестициди се према хемијском саставу деле на оргонохлорне, оргонофосфатне, пиретоиде и карбамате [208]. Као посебне групе издвајају се азолна једињења [210] и неоникотиноиди који се по хемијском саставу не могу сврстати ни у једну од ове наведене четири групе.

Сви ови пестициди у зависности од хемијског састава имају различит механизам деловања. У овој дисертацији пажња ће бити посвећена анализи оргонофосфатног пестицида малатиона и 3-триамино-1,2,4-триазола, као и карбаматног пестицида карбофурана.

Малатион (диетил 2-диметокси фосфинотиол сулфанилбутандиоат) је оргонофосфатни (ОФ) инсектицид. ОФ пестициди су естри фосфорне киселине и њених деривата [211]. Састоје се од централог атома Р који гради карактеристичне фосфатне ($P=O$) или тиофосфатне ($P=S$) везе. Осим О или S, за Р је везана органска функционална група. Малатион се убраја у ОФ са $P=S$ везом. Његова структура је приказана на слици 1.4.2.1.a [211]. Општи механизам деловања ОФ пестицида је инхибиција ацетилхолин естеразе, ензима који катализује реакцију хидролизе ацетил холина у холинергичким и неуромишићним синапсама. ОФ деактивирају овај ензим тако што врше његову фосфорилацију. Његовом инхибицијом долази до нагомилавања ацетил холина што резултује тешким неуролошким поремећајима [212]. Малатион је инсектицид широког

спектра који је већ 50 година у употреби против различитих врста штетних инсеката на пољопривредним површинама као и уништавања популација маларичног комарца и преносиоца болести Западног Нила. Такође се користи и на фармама за сузбијање ектопаразита на домаћим животињама, као и код људи за уништавање ваши. Контакт се остварује преко контаминираних воде и хране или дужим боравком близу површина третираних овим инсектицидом [213]. Иако, за разлику од других врста ОФ узрокује благе акутне симптоме код људи, дужа изложеност малатиону изазива неуролошке поремећаје, проблеме на нивоу јетре, бубрега, ендокриног и репродуктивног система. Ефекат малатиона зависи од дозе која је унета у организам. Доказано је да је концентрација од 10 mg kg^{-1} дневно код пацова довољна да изазове оксидативни стрес у мозгу [212]. Према Агенцији за заштиту животне средине САД (Environmental Protection Agency – EPA), постоје индикације за канцерогени ефекат малатиона, али за сада недовољне да би се са сигурношћу прогласио канцерогеном супстанцом за човека [214].



Слика 1.4.2.1. Структуре: малатион (а) и триамино-1,2,4-триазол (б) и карбофурана (в).

Амитрол (3-амино-1,2,4-триазол) припада групи азакетероциклических система (азола) (Слика 1.4.2.1.). 1,2,4-триазоли су најстабилнија једињења у групи азола. Они су изоестри амида, естра и карбоксилних киселина. Ова једињења и њихови хетероциклически деривати имају веома широку примену као антибактеријски, антифунгални, антивирусни и антипаразитски агенси [210]. Амитрол је по структури 1,2,4-триазол супституисан амино групом. То је неселективни хербицид који се широко примењује за сузбијање корова на пољопривредним површинама. Механизам дејства заснива се на инхибицији синтезе биљних пигмената каротеноида. Захваљујући високој растворљивости овај хербицид доводи до загађења површинских и подземних вода, као и пољопривредних култура. Овај пестицид је од стране ЕРА означен као потенцијано канцероген за животиње. Максимална дозвољена концентрација амитрола у води за пиће прописана од стране WHO је $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($11,1 \text{ nmol L}^{-1}$) [215].

Карбофуран (2,3-дихидро-2,2-диметил-7-бензофуранил-метилкарбамат) припада класи N-метил карбаматних пестицида са естарском и амидном везом [216]. Његова структура је приказана на Слици 1.4.2.1.в. Захваљујући могућности контроле широког спектра земљишних инсеката, интензивно се примењује у пољопривреди. Карбофуран је постојан у земљишним и воденим екосистемима, у неутралним и киселим срединама. Изузетно је токсичан за сисаре и делује као инхибитор ацетилхолинестеразе. Карбофуран доводи до карбамилације каталитичког центра овог ензима што изазива његово накупљање у нервним синапсама. Овај пестицид, такође пролази и кроз трансплацентарну баријеру. Према WHO карбофуран може изазвати неуротоксичне, генотоксичне, цитотоксичне, мутагене и репродуктивне поремећаје. На нивоу екосистема може довести до нарушавања биолошких својстава земљишта као што су плодност, микробна биомаса и разноврсност, циклус азота и фосфора и ензимска активност биљака. Карбофуран такође делује токсично на водене организме. Узимајући у обзир његове токсичне ефекте на жива бића и животну средину, потребно је развијати ефикасне методе за његову детекцију и уклањање [216].

Комерцијалне методе које се користе у детекцији малатиона, триамино-1,2,4-триазола, карбофурана али и осталих пестицида су течна хроматографија ултра високих перформанси комбинована са масеном спектрометријом, течна хроматографија високих перформанси, гасна хроматографија, танкослојна хроматографија, капиларна електрофореза и атомска апсорпција [215, 217].

1.5. Примена графенских квантних тачака у оптичкој фотолуминисцентној детекцији јона тешких метала и пестицида

Адекватан мониторинг загађујућих супстанци подразумева праћење тренутног стања средине изложене загађивачу, детекцију и одређивање концентрације одређене загађујуће супстанце, као и локализацију њеног извора [218].

Све комерцијалне аналитичке методе у детекцији јона тешких метала и пестицида се одликују високом специфичношћу, прецизношћу и осетљивошћу. Међутим, поседују значајне недостатке попут високе цене инструмента, захтевају вишестепену компликовану припрему узорака, дужина трајања анализе, потребе за високо стручним особљем и врло честе употребе токсичних хемикалија у претретману узорака [219]. Такође, недостатак ових метода је немогућност праћења нивоа загађујуће супстанце на лицу места. Да би се ови проблеми превазишли, истраживања су усмерена ка развијању нових економски исплативијих, мање токсичних и оперативно једноставнијих метода за брзу детекцију загађивача са приближном осетљивошћу у поређењу са тренутно доступним [220].

У последњих неколико година, велику пажњу привлаче оптичке методе у детекцији загађивача животне средине, захваљујући низу предности као што су селективност, висока осетљивост, једноставност, краткотрајност поступака и исплативост. Наноматеријали нашли су се у фокусу истраживања као потенцијални оптички сензори [219]. Многи од њих, попут металних наночестица, наноматеријала на бази силикона и угљеничних материјала су трестирани у детекцији јона тешких метала и пестицида [221]. ГКТ су због својих већ истакнутих физичко-хемијских, структурних, а посебно оптичких својстава детаљно истражене као ФЛ сензори јона тешких метала [219].

ГКТ се најчешће испитују као ФЛ сензори за детекцију јона Fe^{3+} , Hg^{2+} и Cu^{2+} [222-224]. У нешто мањој мери се тестирају као сензори за јоне Pb^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} и Cd^{2+} [225-227]. Истраживања везана за детекцију Co^{2+} су веома мало заступљена у литератури, док за детекцију Pd^{2+} јона, ГКТ као ФЛ сензори нису до сада испитани.

Qiang и сарадници тестирали су ГКТ као потенцијалне ФЛ сензоре за детекцију Fe^{3+} у воденој средини [222]. ГКТ су показале високу осетљивост и селективност према Fe^{3+} . У присуству Fe^{3+} дошло је до смањења интензитета ГКТ захваљујући успостављању координационих веза између фенолних ОН група ГКТ са овим јонима. Висока линеарност ($R^2 = 0,998$) забележен је у опсегу концентрација $0-20 \mu\text{mol L}^{-1}$. Вредност границе детекције била је $0,23 \mu\text{mol L}^{-1}$. У другој студији Fe^{3+} јони су детектовани коришћењем ГКТ [228] од 0 до $50 \mu\text{M}$. Вредност R^2 је била $0,998$, док је за границу детекције била $2,5 \pm 0,3$. Пад интензитета ФЛ ГКТ објашњен је преласком електрона хидроксилне и карбоксилне групе ГКТ у d орбитале Fe^{3+} јона, што је довело до формирања стабилног комплекса. N -допирани ГКТ испитане су као ФЛ сензори Fe^{3+} јона. Исти тип *turn-off* механизма између ГКТ и Fe^{3+} јона установили су Wang и сарадници. У овом случају линеарно смањење интензитета ФЛ забележено је у опсегу концентрација Fe^{3+} од 0 до $85 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$), док је вредност границе детекције била $0,26 \mu\text{mol L}^{-1}$. У Табели 1.5.1. приказани су и други примери детекције Fe^{3+} јона користећи ГКТ као ФЛ пробе.

Табела 1.5.1. Примери детекције Fe^{3+} јона користећи ГКТ као ФЛ пробе.

Узорак	Граница детекције	Опсег линеарности	R^2	Механизам детекције	Промене у апсорпционом спектру
N-ГКТ [229]	63 nmol L ⁻¹	0-80 $\mu\text{mol L}^{-1}$	/	смањење интензитета ФЛ услед успостављања комплекса између јона и карбоксилних, хидроксилних и N функционалних група тачака.	403 на 357 nm
ГКТ [230]	1,41 nmol L ⁻¹	0-1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,995	динамичко смањење интензитета ФЛ	/
N-ГКТ [231]	70 nmol L ⁻¹	5,0 · 10 ⁻⁵ - 2,0 · 10 ⁻³ mol	0,995	/	/
Амино-ГКТ [111]	0,51 nmol L ⁻¹	1-50 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,995	смањење интензитета ФЛ услед прелаза електрона ГКТ у d орбитале Fe^{3+} јона	/
N-ГКТ [109]		0-500 $\mu\text{mol L}^{-1}$	/	смањење интензитета ФЛ услед формирања металних хидроксида	/
ГКТ [232]		0-85 $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,997	смањење интензитета ФЛ	

Многи истраживачи су детектовали двовалентне јоне живе (Hg^{2+}) у води уз помоћ ГКТ као ФЛ сензора. Xiong и сарадници детектовали су Hg^{2+} јоне. Ови јони довели су до линеарног смањења интензитета ФЛ у опсегу концентрација од 0 до 30 $\mu\text{mol L}^{-1}$ [223]. Граница детекције била је 0,25 nmol L⁻¹. Hg^{2+} јони довели су до линеарног смањења интензитета ФЛ ГКТ у опсегу концентрација од $8 \cdot 10^{-7}$ до $9 \cdot 10^{-6}$ mol са вредношћу границе детекције $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol [233]. Мо и сарадници употребили су N, В-кодопирани ГКТ које емитују ФЛ у плавој делу спектра као ефикасни ФЛ сензор за детекцију Hg^{2+} [234]. Закључено је да су Hg^{2+} јони довели до смањења интензитета ФЛ. Линеарни одговор забележен је у опсегу концентрација Hg^{2+} 0,2–1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9923$). Вредност границе детекције била је 6,4 nmol L⁻¹. За ФЛ детекцију истог јона употребљене су N,S-кодопирани ГКТ [235]. Линеарно смањење интензитета ФЛ забележено је у опсегу 0,9-30 nmol L⁻¹. Вредност границе детекције била је 0,69 nmol L⁻¹. N-допирани ГКТ са високим садржајем кисеоничних функционалних група показале су висок афинитет према

двовалентним јонима живе [236]. Пад интензитета ФЛ ГКТ забележен је у опсегу концентрација Hg^{2+} 0-6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$). Вредност границе детекције била је 6,8 nmol L^{-1} .

Током 2013 и 2014. године у детекцији Cu^{2+} јона тестиране су углавном немодификоване ГКТ. Wang и сарадници су успешно детектовали Cu^{2+} јоне уз помоћ ГКТ као ФЛ сензора [237]. Линеарни одговор забележен је у опсегу 0-15 $\mu\text{mol L}^{-1}$, док је граница детекције била 0,226 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Време живота ФЛ ГКТ након додавања Cu^{2+} јона у систем није било промењено, па је смањење интензитета ФЛ у овом случају приписано статичком гашењу. ГКТ су тестиране као ФЛ сензори за детекцију Cu^{2+} јона од стране Liu и сарадника [224]. Линеарна зависност између ГКТ и Cu^{2+} јона детектована је у опсегу 0-0.20 mM ($R^2 = 0,991$), док је граница детекције била 0,33 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Такође, немодификоване ГКТ за исту сврху употребили су Wang и сарадници [238]. Интензитет ФЛ смањен је линеарно са повећањем концентрације Cu^{2+} са 0,1-1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, док је вредност границе детекције била 0,067 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Појава нове апсорпционе траке на 296 nm на UV-Vis спектру ГКТ, указује на формирање комплекса, што је доказ појаве статичког гашења у систему. У овом случају електрон-донори биле су карбоксилне групе ГКТ. Cu^{2+} јони су такође довели до линеарног смањења ФЛ ГКТ при повећању концентрација са 0 на 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9716$) [239]. Вредност границе детекције била је 0,29 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Испитане су и допирание ГКТ. Амино-функционализоване ГКТ су употребљене као ФЛ сензор за детекцију Cu^{2+} јона [240]. Линеарно смањење интензитета ФЛ ГКТ је забележено у опсегу концентрација јона од 0-100 nmol L^{-1} . Вредност границе детекције била је 6,9 nmol L^{-1} . У овом случају доказан је селективни афинитет ГКТ према Cu^{2+} јонима, у односу на друге прелазне метале. На основу изгледа Стерн-Волмеровог графика, који је показао линеарност само у одређеном опсегу, закључено је присуство и статичког и динамичког гашења ФЛ. N-допирание ГКТ су показале високу селективност и осетљивост према Cu^{2+} јонима [241]. Интензитет ФЛ ових ГКТ смањен је са повећањем концентрације Cu^{2+} јона. Линеарна зависност детектована је у опсегу од 0-10 μM , док је вредност границе детекције била 57 nmol L^{-1} . Lin и сарадници употребили су Eu-допирание ГКТ у ФЛ детекцији Cu^{2+} јона [242]. Линеарно смањење интензитета ФЛ забележено је у опсегу 0,1-10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,994$), док је вредност границе детекције била 0,056 $\mu\text{mol L}^{-1}$. На основу промене времена живота ФЛ са 2,70 на 2,02 ns, закључено је да је динамичко смањење интензитета ФЛ доминантан механизам смањења интензитета ФЛ. Из ових података може се закључити да функционализоване ГКТ показују већу осетљивост према Cu^{2+} јонима, у односу на немодификоване.

Јони Co^{2+} такође су детектовани помоћу ГКТ као ФЛ сензора. Voonta и сарадници испитали су потенцијал N, S-допираних ГКТ у ФЛ детекцији Co^{2+} [243]. Ови јони довели су до линеарног смањења ФЛ ГКТ у опсегу концентрација 0-40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9925$), док је вредност границе детекције била 1,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Мерењем времена живота ФЛ ГКТ пре и после додатка Co^{2+} јона у систему није установљена значајна промена. Ово указује на статичко смањење интензитета ФЛ који се јавља као последица метал-лиганд интеракције јона са карбоксилним, аминоксидним и тиолним групама на површини ГКТ.

Wang и сарадници детектовали су Co^{2+} јоне уз помоћ N-допираних ГКТ [225]. Интензитет ФЛ ГКТ линеарно је смањен са повећањем концентрација Co^{2+} јона од 10 nmol L^{-1} до 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Траке на инфрацрвеном спектру ГКТ које потичу од O-H, N-H, C-N и C=O веза, у присуству Co^{2+} јона биле су померене у десно и мање изражене. Ова појава указала је на интеракцију јона са функционалним групама ГКТ. Осим тога, помоћу трансмисионог електронског микроскопа утврђено је присуство накупина тачака, такозваних агрегата у овом узорку. Закључено је да јони кобалта реагујући са функционалним групама ГКТ доводе до њиховог међусобног повезивања у

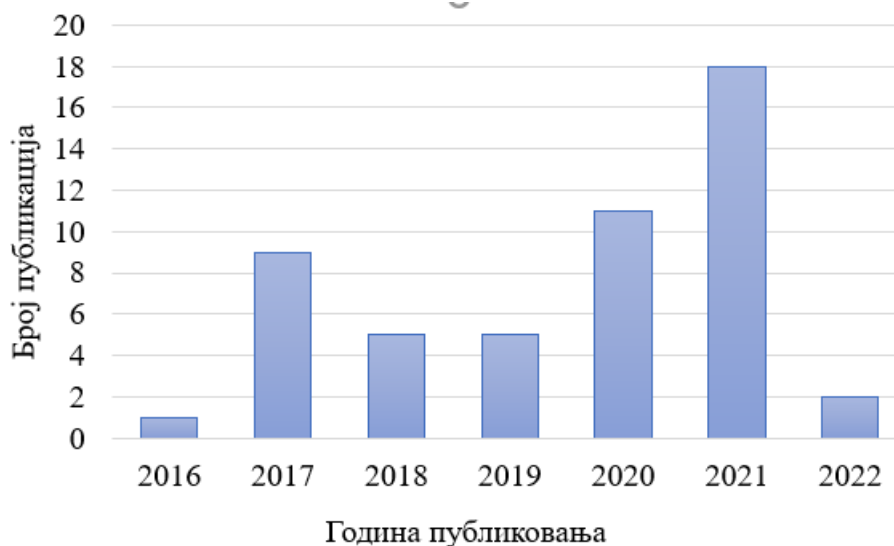
агрегате услед електростатичке дестабилизације, што као последицу има смањење интензитета ФЛ.

S-допиране ГКТ тестиране су као потенцијални ФЛ сензор за детекцију двовалентног јона олова (Pb^{2+}) [244]. Pb^{2+} јони довели су до смањења интензитета ФЛ ГКТ са повећањем њихове концентрације од 0 до $220 \mu mol L^{-1}$, док је линеарни одговор забележен у опсегу $0-160 \mu mol L^{-1}$ ($R^2 = 0,990$). Селективност S-ГКТ према Pb^{2+} јонима објашњена је њиховим високим афинитетом ових према функционалним групама које садрже сумпор. Вредност границе детекције била је $0,03 \mu mol L^{-1}$.

Немодификоване ГКТ показале су високу осетљивост за детекцију Pb^{2+} и Cd^{2+} јона [226]. У присуству ових јона дошло је до линеарног смањења интензитета ФЛ ГКТ у опсегу 1-100 ppm, при чему су вредности границе детекције биле $2,011$ и $2,455 \mu mol L^{-1}$, за Pb^{2+} и Cd^{2+} , редом. У овом случају установљени су статичко и динамичко смањење интензитета ФЛ.

ГКТ су такође тестиране као ФЛ сензор за детекцију Al^{3+} [227]. Јони Al^{3+} су довели до повећања ФЛ ГКТ. Ова појава приписана је већ објашњеном АИЕ механизму (поглавље 1.3.5.4.2 *Интеракције у оквиру „turn-on“ механизма*). Висока линеарност између промене интензитета ФЛ и концентрације Al^{3+} установљена је у опсегу концентрација $0,4-500 \mu mol L^{-1}$, док је вредност границе детекције била $\sim 59,8 nmol L^{-1}$.

Претрагом кључних речи „*graphene quantum dots*“ и „*pesticides detection*“ на *Scopus* бази, пронађено је 49 истраживачких радова на тему детекције пестицида у периоду од 2016. до 2022. године и ови резултати приказани су на слици 1.5.1. Уочава се знатно мањи број публикација у поређењу са претрагама где је поред ГКТ кључна реч била детекција јона. Ови резултати указују на недовољну истраженост теме али и на њену актуелност, узимајући у обзир драстичан пораст броја радова у последње три године.



Слика 1.5.1. Приказ броја публикација које у свом наслову, апстракту или кључним речима садрже термине „*graphene quantum dots*“, „*pesticides*“, и „*detection*“. (*Scopus* база, претрага урађена у марту 2022).

У раду из 2014. године првом објављеном на тему детекције пестицида употребом ГКТ, Li и сарадници детектовали су 1,2-бензохинон [245]. Ово једнићење је дериват дихидрокси

бензена који се користи као агрохемијски пестицид. Са повећањем његове концентрације од $0,5\text{-}250\text{ nmol L}^{-1}$, интензитет ФЛ ГКТ линеарно је смањен. Вредност R^2 била је $0,998$, док је граница детекције била $2\cdot 10^{-10}\text{ mol}$. У овом случају смањење интензитета ФЛ приписано је статичком гашењу. Нешто касније, успешно је детектован 2,4,6-тринитрофенол, једињење које поседује инсектицидна и фунгицидна својства [246]. Захваљујући електростатичким интеракцијама и водоничним везама између амино група у саставу N-ГКТ и хидроксилних група тринитрофенола, ФЛ ГКТ је линеарно смањена у опсегу $0\text{-}4\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9934$). Граница детекције је била 420 nmol L^{-1} . Преклапање емисионог спектра N-ГКТ и апсорпционог спектра анализата доказ је FRET механизма гашења ФЛ. Wang и сарадници детектовали су р-нитрофенол који се уз своје бројне намене користи и као пестицид [247]. У присуству овог једињења, интензитет ФЛ ГКТ је смањен. Линеарни одговор забележен је у опсегу $0\text{-}20\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, док је граница детекције била $0,29\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$.

За детекцију ОФ пестицида испитани су потенцијални сензори на бази ГКТ/ензим [248], ГКТ/биомолекул или ГКТ/метал система [190, 249, 250]. Sahub и сарадници употребили су ГКТ/ацетилхолинестреаза/холиноксидаза систем у детекцији дихлоровоса, метил-параоксона, малатиона и паратиона [248]. Механизам деловања ове пробе заснива се на гашењу ФЛ ГКТ од стране ензима, и накнадног везивања пестицида за ензиме, чиме се интензитет емисије враћа на првобитну вредност. Најнижа вредност границе детекције забележена је за дихлоровос ($0,778\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$). Уз помоћ система N-ГКТ/аптамер детектован је ометоат. Дејство овог сензора је засновано на off-on механизму, при чему је аптамер довео до смањења ФЛ ГКТ, док је везивањем ометоата за аптамер ФЛ регенерисана. Линеарно повећање ФЛ забележено је у опсегу концентрација ометоата $0,1\text{-}17\text{ nmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,999$). Граница детекције била је $0,029\text{ pmol L}^{-1}$. Етион, малатион и паракват детектовани су у води по једнаком off-on механизму, користећи ГКТ/ Hg^{2+} систем [190, 249, 250]. Јони живе смањили су интензитет ФЛ ГКТ, док је увођењем пестицида у систем она поново повећана. Линеарно повећање ФЛ ГКТ у случају везивања етиона за Hg^{2+} било је у опсегу $19,2\text{-}961,2\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($R^2 = 0,994$), у случају малатиона је обухватало два опсега $10\text{-}80$ и $80\text{-}120\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$), док је у случају параквата било у опсегу $0,05\text{-}2\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ ($R^2 = 0,9913$). Границе детекције биле су $8\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, $0,5\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ и $19\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ за етион, малатион и паракват, редом. Нанокмпозит ГКТ са цистеин-стабилизованим сребрним наночестицама употребљен је у ФЛ детекцији глифосата [251]. Линеарно смањење ФЛ сензора забележено је у опсегу $30\text{-}2000\text{ ng mL}^{-1}$ ($R^2 = 0,9971$), док је граница детекције била 9 ng mL^{-1} . Сензори на бази ГКТ могу садржати више од две компоненте, као што је нпр. редуковане ГКТ/вишеслојне нанотубе/аптамер систем за детекцију диазинона [252]. У присуству диазинона интензитет ФЛ овог система је повећана захваљујући везивању пестицида за аптамер, чиме долази до одвајања нанотуба. Линеарно повећање интензитета ФЛ забележено је у опсегу $4\text{-}31\text{ nmol L}^{-1}$ диазинона, док је вредност границе детекције била $0,4\text{ nmol L}^{-1}$.

ГКТ су тестиране и као потенцијални сензори за детекцију никотионида. Ма и сарадници развили су тест траке за тиаклоприд, инпрегниране N-допираним ГКТ [253]. Механизам се заснива на молекуларном импринтину. На површини тест траке долази до полимеризације допамина где је формиран полидопамински филм. Као неуротоксин, тиаклоприд се селективно везује за допамин на површини тест траке. Последица овог процеса је повећање ФЛ ГКТ. Линеарни одговор забележен је у опсегу концентрација $0,1\text{-}10\text{ mg L}^{-1}$ ($R^2 = 0,911$). Вредност границе детекције била је $0,03\text{ mg L}^{-1}$. Имидаклоприд је колориметријски детектован у узорку краставца употребом ГКТ/ Au(III) хемосензора [254]. Са повећањем концентрације овог пестицида од $0,001$ до 1 ppm ($R^2 = 0,9103$), дошло је до повећања апсорпције ГКТ, при чему је формиран тамно-браон комплекс. Граница детекције била је $0,007\text{ ppm}$.

Nair и сарадници, тестирали су S-допирани ГКТ као сензор за детекцију карбаматних пестицида, високо токсичног инсектицида карбофурана и фунгицида тирама [173]. Ови пестициди довели су до линеарног смањења ФЛ ГКТ са повећањем концентрације карбофурана од 0 до 6 ppb ($R^2 = 0,986$), и тирама од 2-10 ppb ($R^2 = 0,989$). Границе детекције биле су 0,45 и 1,6 ppb за карбофуран и тирам, редом. Смањење интензитета ФЛ објашњено је успостављањем водоничних веза између карбоксилних и сулфатних група на површини ГКТ са карбаматним групама пестицида.

2. Циљ истраживања

Циљ ове докторске дисертације је добијање нетоксичних фотолуминисцентних сензора за детекцију јона тешких метала Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , и Fe^{3+} као и пестицида малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола. ГКТ ће бити синтетисане електрохемијском оксидацијом графитних електрода без коришћења јаких оксидационих средстава и уз минималну употребу органских растварача. Циљ ове докторске дисертације је и да се развију нове методе модификације ГКТ применом различитих доза гама зрачења и одабиром средине за зрачење. Оптимизацијом експерименталних процедура, циљ је да се постигне увођење хетероатома у структуру ГКТ и дефеката који би допринели порасту интензитета фотолуминисценције, као и повећање квантног приноса, што је од суштинског значаја за њихову примену у фотолуминисцентној детекцији. Употребом различитих доза зрачења у присуству ИПА и ЕДА, биће установљено при којој се примењеној дози зрачења постиже највећи интензитет и највећа вредност квантног приноса фотолуминисценције. Такође узорци ГКТ ће бити изложени једној дози гама зрачења, при различитим концентрацијама ЕДА да би се установило при којој концентрацији долази до највеће уградње N атома у структуру ГКТ. У циљу стицања увида у ефекте различитих доза гама зрачења као и различитих концентрација ЕДА и утврђивања успешности ове методе у функционализацији ГКТ групама, извршиће се карактеризација њихове структуре и морфологије. Мерење интензитета фотолуминисценције ГКТ при различитим таласним дужинама ексцитационе светлости има за циљ утврђивање оне таласне дужине светлости при којој графенске тачке имају највећу вредност интензитета фотолуминисценције. Ова таласна дужина користиће се за побуду тачака при испитивању могућности фотолуминисцентне детекције јона тешких метала и пестицида.

Такође испитаће се могућност примене гама озрачених и аминокиселинских функционализованих ГКТ као фотолуминисцентних детектора јона тешких метала Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , и Fe^{3+} , малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола. Одређивањем опсега концентрација анализата у оквиру ког се интензитет фотолуминисценције тачака мења линеарно, вредности коефицијента детерминације, као и вредности границе детекције, стећи ће се увид у примењивост и осетљивост предложеног сензора. Крајњи циљ овог истраживања јесте добијање сензора са што нижом границом детекције и што шири концентрациони опсег у коме је примењив. Потенцијални механизми интеркције између ГКТ и анализата биће анализирани помоћу микроскопије атомских сила и UV-Vis спектроскопије. Анализа токсичности модификованих квантних тачака биће урађена у циљу процене безбедности њихове примене по здравље човека, али и животну средину у целини. Као додатне анализе, урадиће се процена способности свих врста озрачених ГКТ да уклоне радикалске врсте, као и испитивање антибактеријске активности.

3. Експерименталне методе

3.1. Синтеза графенских квантних тачака

Графенске квантне тачке синтетисане су електрохемијском оксидацијом графитних електрода (Слика 3.1.1) пречника 3,05 mm и чистоће 99,999 % (*Ringdorff Werke GmbH, Bonn, Germany*). Ове електроде коришћене су као полазни материјал у синтези ГКТ, али и као анода и катода у електрохемијској реакцији.



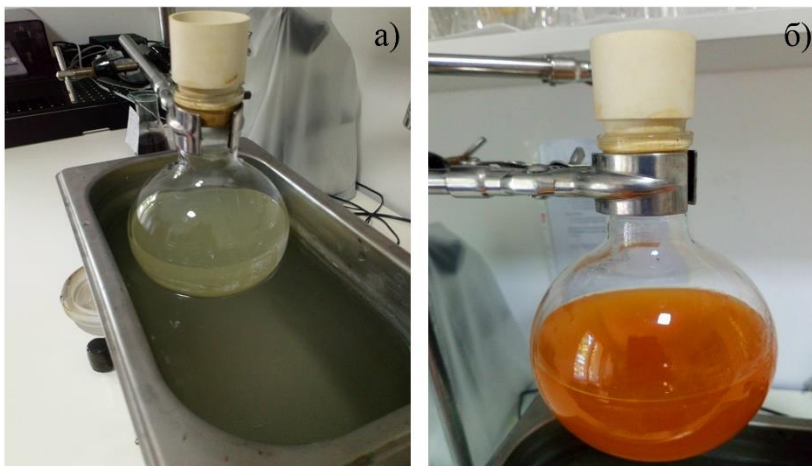
Слика 3.1.1 Графитне електроде.

Електроде су повезане са извором електричне струје при чему је потенцијал подешен на 20 V, а извор на 20 mA (Слика 3.1.2.). Електрохемијска реакција се одиграва 24h у континуалном режиму рада инструмента.



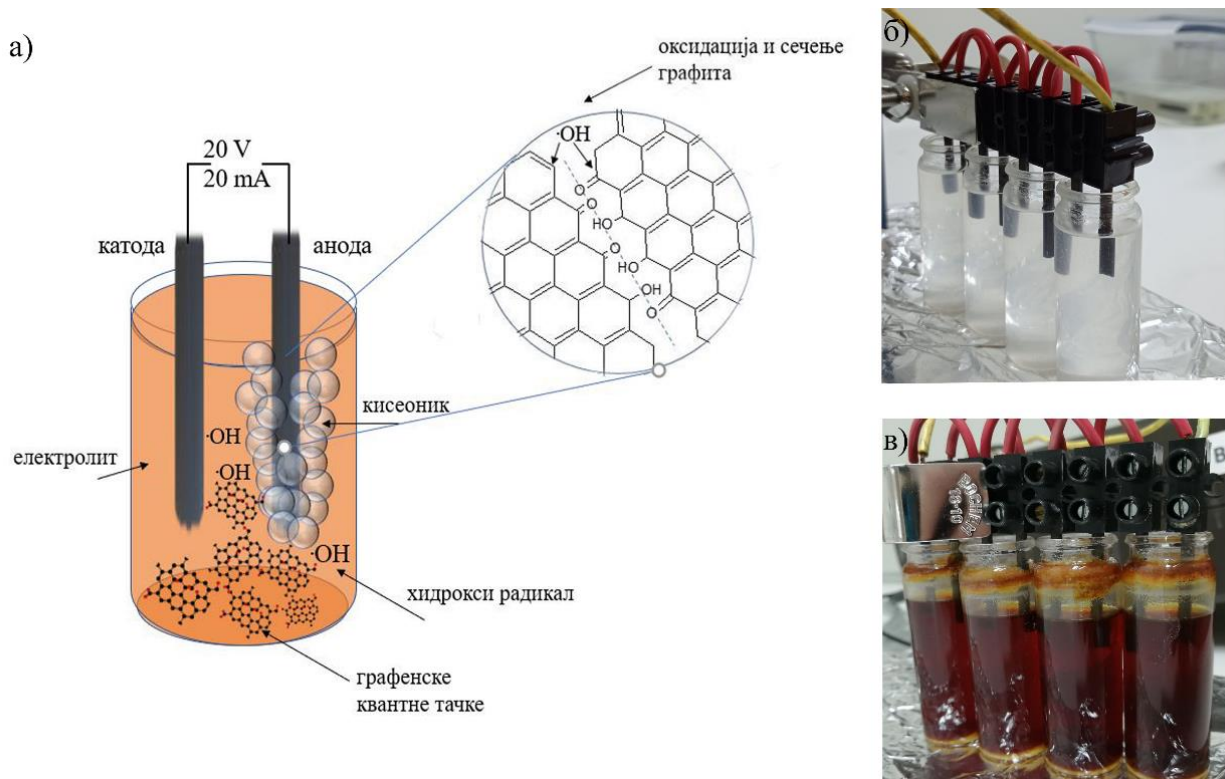
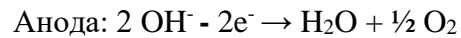
Слика 3.1.2. Поставка експеримента синтезе.

Као електролит за одвијање електрохемијске реакције коришћена је дисперзија NaOH у 96% етанолу. Дисперзија је припремљена мешањем 3g NaOH са 100 mL етанола. Ова дисперзија је третирана у ултразвучном купатилу до промене боје из провидно-беличасте (Слика 3.1.3a) у жуту или наранџасту (Слика 3.1.3b). Дисперговањем NaOH у етанолу, дошло је до формирања натријум-етоксида. Међутим, пошто се не ради о 100% етанолу, један део NaOH дисосује, тако да у систему постоје Na^+ и OH^- . На ваздуху долази до оксидације етоксида до ацет-алдехида, при чему се као нуспродукт издваја CO_2 . Због постојања OH^- јона у систему долази до базно катализоване алдолне кондензације ацет-алдехида до алдола, што је узрок промене боје дисперзије. Уз алдоле као производ реакције настају OH^- јони. Ултразвучни третман у овом случају повећава брзину реакције.



Слика 3.1.3. Дисперзија NaOH у етанолу на почетку ултразвучног третмана (а) и након промене боје (б)

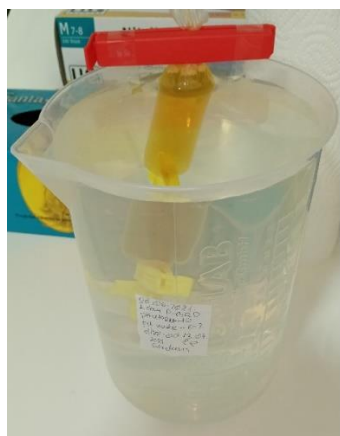
Током синтезе, графитне електроде су уроњене у дисперзију која служи као проводник електричне струје (Слика 3.1.4б). На аноди се одиграва оксидација OH^- јона при чему се издваја молекулски кисеоник, у гасовитом облику. Издвајање гаса манифестује се појавом мехурића током реакције (Слика 3.1.4а).



Слика 3.1.4. Електрохемијска синтеза ГКТ (а), дисперзија NaOH у етанолу на почетку електрохемијске реакције (б), синтетисани материјал након 24 h (в).

Настају и $\cdot\text{OH}$ радикали који доводе до оксидације површине графитне аноде и сечења C-C веза дуж графенских равни (Слика 3.1.4 а). Раздвајање појединачних графенских слојева или ексфолијација одиграва се захваљујући притиску молекула O_2 насталих између моноатомских графенских слојева. Након што су фрагменти графена пречника испод 100 nm оксидовани и ексфолирани, они се одвајају са површине електроде и издвајају се у виду преципитата тамно-браон боје (Слика 3.1.4 в).

По завршетку електрохемијске синтезе, етанол је уклоњен упаравањем, а хидрофобне нечистоће настале у току синтезе издвојене су испирањем са ацетоном. Затим је материјал осушен и диспергован у деминерализованој води. Дисперзија је очишћена од заосталог NaOH процесом дијализе (Слика 3.1.5.). За дијализу су коришћена целулозна црева са могућношћу пропуштања молекула тежине од 3,5 kDa. Током дијализе рН вредност воде проверавана је свакодневно помоћу индикаторских трака. Процес дијализе је завршен када вода у којој је узорак пречишћаван достигне рН вредност од 7. Потпуно пречишћене ГКТ су означене као **p-GQDs** (*pristine graphene quantum dots*).

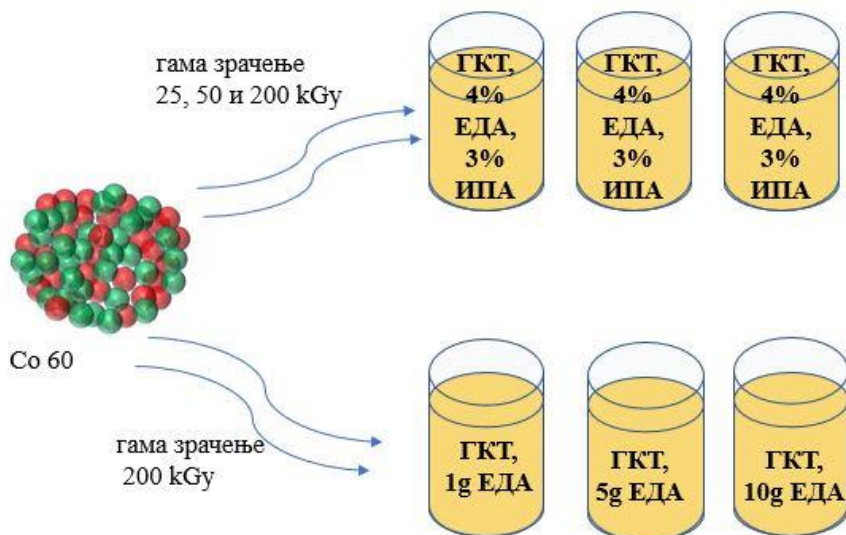


Слика 3.1.5. Дисперзија ГКТ у процесу дијализе

3.2. Модификација ГКТ гама зрачењем

За модификацију ГКТ гама зрачењем припремљена је дисперзија p-GQDs у MilliQ води у концентрацији 1 mg mL^{-1} . Након ултразвучног третмана у трајању 30 минута, у дисперзију је додат изопропил алкохол (ИПА) чији је крајњи удео у узорку био 3 vol%. Након додатка ИПА, дисперзија је изложена ултразвуку још 10 минута. Овај алкохол додат је у циљу уклањања реактивних кисеоничних врста које настају при радиолизи воде. Додатком ИПА обезбеђује се стварање редукционих услова током зрачења. Након тога у дисперзију је додат етилендиамин (ЕДА) ($\geq 99.5 \%$) Carl Roth GmbH (Schoemperlenstr, Karlsruhe, Немачка), кап по кап уз лагано мешање стакленим штапићем. Удео ЕДА у узорку био је 4 vol. % Припремљена смеша разливена је у три посебне флашице припремљене за зрачење на три различите дозе. Кроз смешу у све три флашице пропуштен је аргон (Ar), уз ултразвучни третман од 15 минута у циљу уклањања раствореног кисеоника. Овако припремљени узорци зрачени су на три различите дозе гама зрачења: 25, 50 и 200 kGy. Ови услови одабрани су са циљем увођења азота у структуру ГКТ, као и испитивања утицаја различитих доза гама зрачења на ГКТ. Осим тога, дисперзије ГКТ са различитим садржајем ЕДА, зрачене су на дози гама зрачења од 200 kGy да би се утврдила она концентрација ЕДА при којој је уграђен највећи проценат азота у структуру ГКТ. Садржаји ЕДА у узорцима били су је 1, 5 и 10 g (Слика 3.2.). Припремљени узорци су изложени снопу гама зрака из језгра ^{60}Co радиоактивног нуклида фотонске енергије од 1,3 MeV.

Озрачивање је урађено у Радијационом центру, Института за нуклеарне науке Винча. Након зрачења узорци су дијализирани да би се уклонио заостали медијум од зрачења. Узорци зрачени различитим дозама зрачења обележени су као: **GQDs-25-EDA/IPA**, **GQDs-50-EDA/IPA**, и **GQDs-200-EDA/IPA**, док су узорци са различитим садржајима ЕДА, зрачени дозом од 200 kGy означени као: **GQDs-200-EDA/1g**, **GQDs-200-EDA/5g** и **GQDs-200-EDA/10g**.



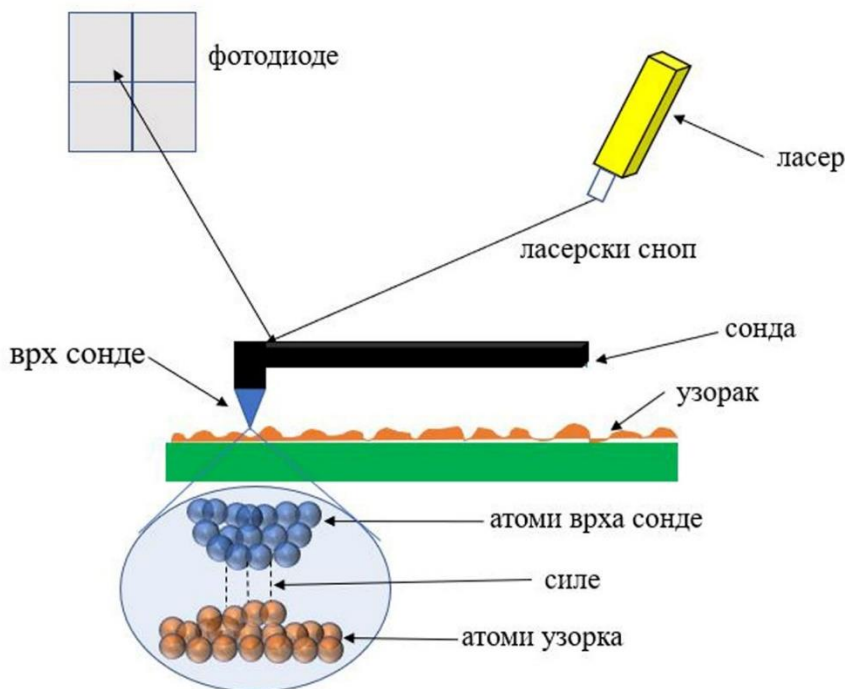
Слика 3.2. Поставка експеримента за гама озрачивање ГКТ различитим дозама и при различитим уделом ЕДА у узорцима.

3.3. Методе за карактеризацију графенских квантних тачака

Морфологија ГКТ анализирана је помоћу микроскопије атомских сила (енг. *Atomic force microscopy* - AFM), трансмисионе електронске микроскопије (енг. *Transmission electronic microscopy* - TEM) и методом динамичког расејања светлости (енг. *Dynamic light scattering* – DLS).

3.3.1. Микроскопија атомских сила (AFM)

Микроскопија атомских сила је микроскопска техника која припада породици микроскопија са скенирајућом сондом и користи се за мапирање топографије и испитивање својстава материјала реда величине нанометра [246]. Принцип рада AFM микроскопа заснива се на мерењу међумолекулских сила између атома врха иглице сонде и атома испитиваног узорка. Сонда има функцију сензора сила. За детекцију померања врха сонде служи ласерски сноп који се рефлектује о сонду која служи као носач иглице и бива детектован у фотодиодама (Слика 3.3.1.1.).



Слика 3.3.1.1 Шематски приказ принципа рада микроскопа атомских сила.

Разликују се два режима рада AFM-а: контактни и бесконтактни (Слика 3.3.1.2.а) [255]. У контактном режиму, сонда се налази на растојању од неколико ангстрема од површине узорка при чему је за тако мала растојања сила одбојна. У бесконтактном режиму, растојања између врха сонде и површине узорка по неколико десетина или стотина ангстрема од површине узорка, при чему су за овако велика растојања силе увек привлачне. Осим ова два режима рада, постоји наизменични режим рада или *tapping* режим у коме врх сонде и узорак долазе у контакт, али он траје врло кратко. Мерење растојања између иглице и узорка у свакој тачки обезбеђује софтвер који из података добијених током скенирања формира слику површине узорка [246, 247].



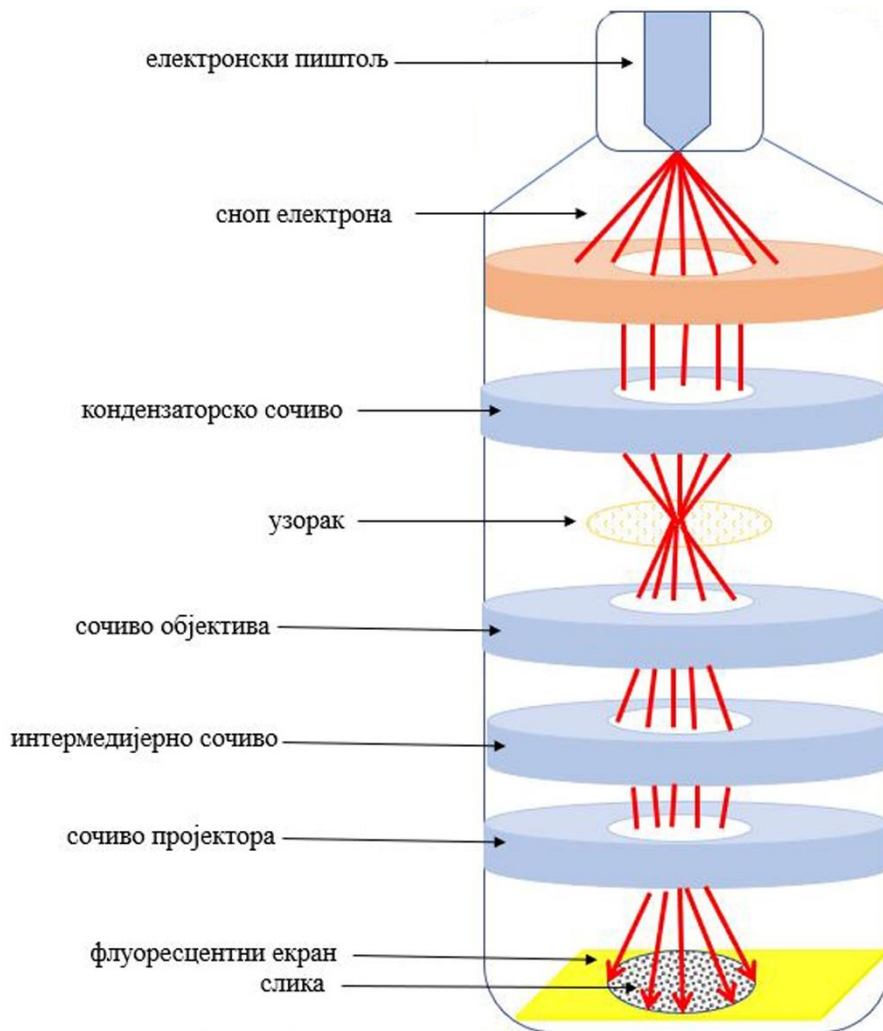
Слика 3.3.1.2. Режији рада микроскопа атомских сила (а) и узорак припремљен за ГКТ за снимање на AFM (б).

За AFM анализу, водене дисперзије p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g у концентрацији од $0,28 \text{ mg mL}^{-1}$ депоновани су на супстрат лискун (Слика 3.3.1.2.б), који је током депоновања узорка био на уређају који обезбеђује његову ротацију (*spin coater*) при чему је брзина обртаја била 3500 rpm, а време 1 минут. Након тога узорци су снимани на *Quesant* (*Agoura Hills, CA, United States*) микроскопу атомских сила, у наизменичном режиму рада микроскопа, на ваздуху и собној температури, стандардним силицијумским врхом

(NanoAndMore GmbH, Wetzlar, Germany) чија је сила била константног интензитета од 40 N m^{-1} . Коришћена је Q-WM300 ротирајућа монолитна силицијумска иглица за неконтактну високофреквентну примену. AFM слике су анализирани помоћу програма *Gwyddion 2.58*.

3.3.2. Трансмисиона електронска микроскопија (ТЕМ)

Принцип рада TEM јесте пролазак снопа електрона кроз површину узорка на основу чега се као крајњи резултат добија слика узорка. У снимању се употребљавају електрони кратких таласних дужина енергија између 80-200 kV. Електрони ових енергија могу продрићи у узорак максимално до неколико десетина нанометара у зависности од врсте материјала. Због овога је омогућено снимање само површине узорка. Извор електрона има функцију емитовања снопа електрона, који се сакупља у магнетном кондензаторском сочиву и усмерава ка узорку. Након проласка кроз узорак, снап електрона пролази кроз сочиво објектива и интермедијарно сочиво која генеришу реалну и веома увећану слику узорка. Сочиво пројектора усмерава увећану слику на флуоресцентни екран. Флуоресцентни екран конвертује слику у формат препознатљив људском оку [256]. Шематски приказ TEM представљен је на слици 3.3.2.1.

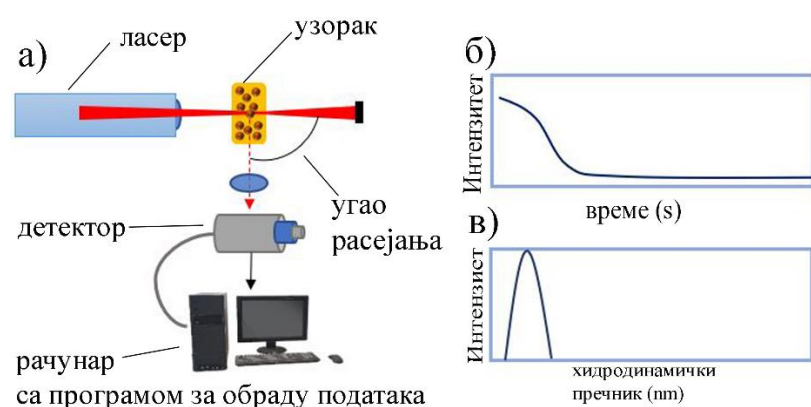


Слика 3.3.2.1. Шематски приказ трансмисионог електронског микроскопа.

За TEM анализу, водене дисперзије p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA, у концентрацији од 1 mg mL^{-1} на капане су на бакарне мрежице и снимане на микроскопу *JEOL JEM-2100F* (*JEOL, Ltd., Tokyo, Japan*). Пречници и удаљеност између графенских слојева ГКТ мерени су помоћу ImageJ софтвера.

3.3.3. Динамичко расејање светлости (DLS) и зета потенцијал

Динамичко расејање светлости представља технику за мерење хидродинамичког пречника честица у течном узорку [257]. DLS техником се мери временска флукуација интензитета расејане светлости под одређеним углом са честица које се крећу Брауновим кретањем и чија је величина мања у односу на таласну дужину ласера који се користи за зрачење. DLS систем се састоји од ласерског снопа који се пропушта кроз узорак у кивети. Као последица интеракције светлости са честицама, долази до њеног расејања. Расејано зрачење пада на детектор под одређеним углом (Слика 3.3.3.1а). Након обраде сигнала помоћу софтвера добија се промена интензитета расејане светлости у функцији времена (Слика 3.3.3.1б). Флукуације интензитета расејане светлости су директно условљене брзином дифузије честица кроз растварач. Велике честице се крећу мањом брзином, док се мале честице крећу већом брзином. Брзина кретања честице зависи од њеног хидродинамичког пречника. На основу ових података могуће је направити расподелу хидродинамичких пречника честица у узорку (Слика 3.3.3.1в).



Слика 3.3.3.1. Делови DLS система (а), промена интензитета расејане светлости у функцији времена (б) и расподела хидродинамичких пречника честица у узорку (в).

Мерење хидродинамичког пречника p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g урађено је на *Zetasizer Nano ZS instrument* (*Malvern, Herrenberg, Немачка*), опремељеним Хе-Не ласером таласне дужине од 633 nm који ради под углом од 173° . Мерења су урађена на фиксираној позицији (4,65 mm) са аутоматским пригушивачем и на контролисаној температури (20°C). За сваки узорак израчуната је средња вредност на основу 10 мерења, при чему је добијена расподела честица у узорцима по величини. Запремина узорака била је $40 \mu\text{L}$, а за мерење је коришћена кивета (*ZEN0040, Malvern, Herrenberg, Немачка*) отпорна на раствараче. DLS мери интензитет расејане светлости на основу корелације (Једначина 3.3.3.1):

$$G_2(\tau) = \langle I(t+\tau) I(t) \rangle / \langle I \rangle^2 \quad (3.3.3.1)$$

где је τ време кашњења, док заграда представљају средњу вредност. $G_2(\tau)$ се може повезати са аутокорељационом функцијом поља $g_1(t)$ преко Зигертове релације (Једначина 3.3.3.2):

$$G_2(\tau) = 1 + \beta |g_1(t)|^2 \quad (3.3.3.2.)$$

где је β инструментална константа која је у овом случају једнака 1.

Да би се стекао увид у површинско наелектрисање функционалних група, измерена је вредност зета-потенцијала (ξ) за p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g. Ова мерења урађена су на истом инструменту на ком је мерен хидродинамички пречник. ξ – потенцијал израчунат је из електрофоретске покретљивости на основу Хенријеве корекције Смолуховсковољеве једначине која је имплементирана у програм за анализу ξ – потенцијала. Мерења су поновљена пет пута, након чега је одређена њихова средња вредност.

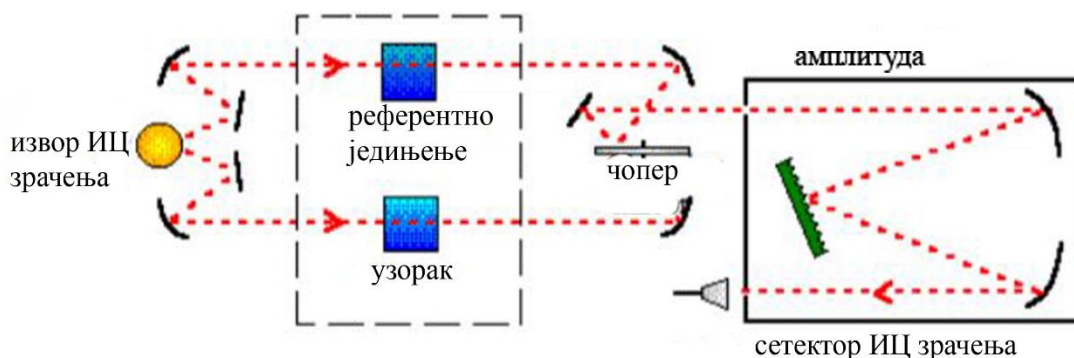
Информације о структури ГКТ добијене су помоћу инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (енг. *Infrared spectroscopy with Fourier transformation* – ФТИЦ) и фотоелектронском спектроскопијом X-зрака (енг. *X-ray photoelectron spectroscopy* - XPS)

3.3.4. Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (ФТИЦ)

Инфрацрвено (ИЦ) зрачење подељено је на блиско, средње и далеко инфрацрвено зрачење. У контакту са материјом, инфрацрвено зрачење може бити апсорбовано, пропуштено или рефлектовано [258]. Молекул апсорбује зрачење само оних таласних дужина које одговарају његовим вибрационим енергијама. Према квантно-механичком објашњењу, апсорпција ИЦ зрачења је квантована тј. дешава се у дискретним нивоима. Највероватније побуђивање вибрационих нивоа ИЦ зрачењем дешава се између нултог и првог основног вибрационог нивоа и даје најинтензивније траке у ИЦ спектрима, тзв. основне траке, које се налазе у средњој ИЦ области. За примену ИЦ спектра посебан значај имају вибрације при којима група атома вибрира приближно истим амплитудама - скелетне вибрације. Оне дају више карактеристичних трака у региону од $1400 - 700 \text{ cm}^{-1}$ који се назива регион “отисака прста молекула”. Веома су значајне и карактеристичне или групне вибрације које се јављају у интервалу $4000-1400 \text{ cm}^{-1}$ и карактеристичне су за одређене функционалне групе. За идентификацију функционалних група, поред положаја од значаја је интензитет и облик траке.

Постоје два типа инфрацрвених спектрофотометра: класичан, дисперзиони (Слика 3.3.4.2.) и ИЦ спектрофотометар са Фуријеовом трансформацијом, који се данас углавном користи (Слика 3.3.4.3). Главни делови класичног ИЦ спектрофотометра су:

1. извор зрачења
2. дисперзиони елемент, дифракциона решетка или призма
3. детектор
4. оптички систем огледала [258].

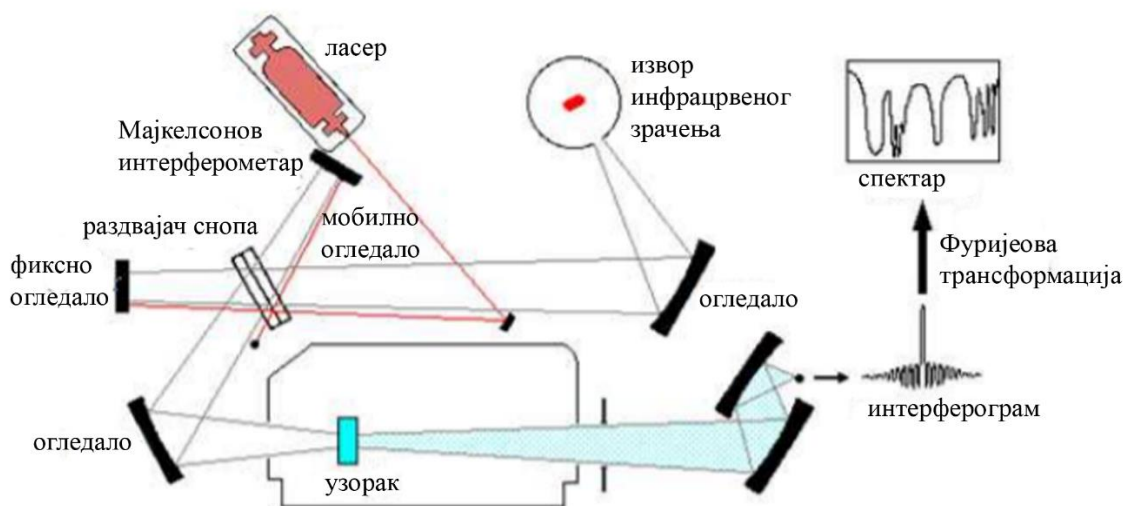


Слика 3.3.4.2. Шематски приказ класичног ИЦ спектрофотометра. Слика преузета и адаптирана из референце [258] Copyright 2012 The Author(s). Licensee IntechOpen.

У саставу ИЦ спектрофотометра са Фуријеовом трансформацијом налази се Мајкелсонов интерферометар, уместо дисперзионог елемента. Овај тип инструмента не даје непосредно спектар, већ интерферограм који се сложеним математичким поступком, Фуријеовом трансформацијом преводи у обичајени облик спектра. Основни делови ИЦ спектрофотометра са Фуријеовом трансформацијом и Мајкелсоновим интерферометром су:

1. извор зрачења
2. раздвајач зрака
3. покретно огледало
4. детектор
5. оптички систем (фиксно огледало) [258].

Крајњи резултат анализе је ФТИЦ спектар који представља зависност интензитета пропуштене светлости од таласног броја (cm^{-1}).



Слика 3.3.4.3. Шематски приказ ИЦ спектрофотометра са Фуријеовом трансформацијом. Слика преузета и адаптирана из референце [258] Copyright 2012 The Author(s). Licensee IntechOpen.

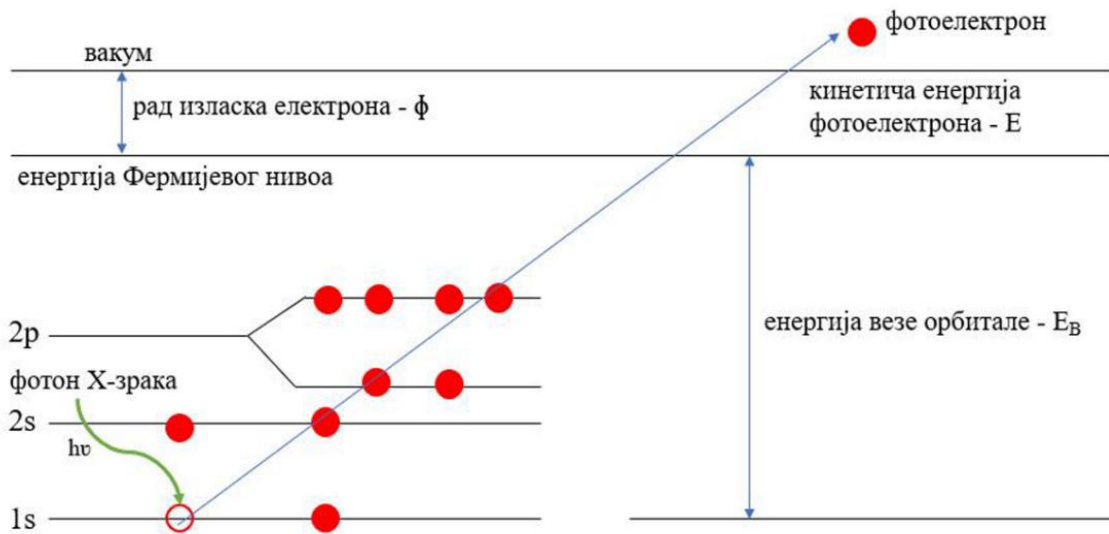
ФТИЦ спектри p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA, снимљени су у режиму ометене тоталне рефлексije (енг. *attenuated total reflection* - ATR) на

Thermo Scientific Nicolet 6700 FT IC инструменту (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, United States). Резолуција је била 2 cm^{-1} . За ФТИЦ анализу припремљени су узорци ГКТ у праху.

Прах GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g је диспергован у KBr, након чега је компримован у пастилу. Спектри су снимљени коришћењем FT IC спектрометра (Thermo Nicolet iS20), у опсегу $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ са 32 скенирања по спектру. Резолуција је била 4 cm^{-1} .

3.3.5. Фотоелектронска спектроскопија X - зрацима (XPS)

Откриће фотоелектричног ефекта од стране Хајнриха Рудолфа Херца 1887. и Анштајново објашњење истог 1905. године представљали су основу за равој XPS спектроскопије [259]. Фотоелектрични ефекат (Слика 3.3.5.1.) је процес у коме упадни сноп фотона итереагује са електроном у омотачу атома материјала, при чему електрон бива ослобођен из везаног стања [260].



Слика 3.3.5.1. Контакт X-зрака са материјалом и фотоелектрични ефекат.

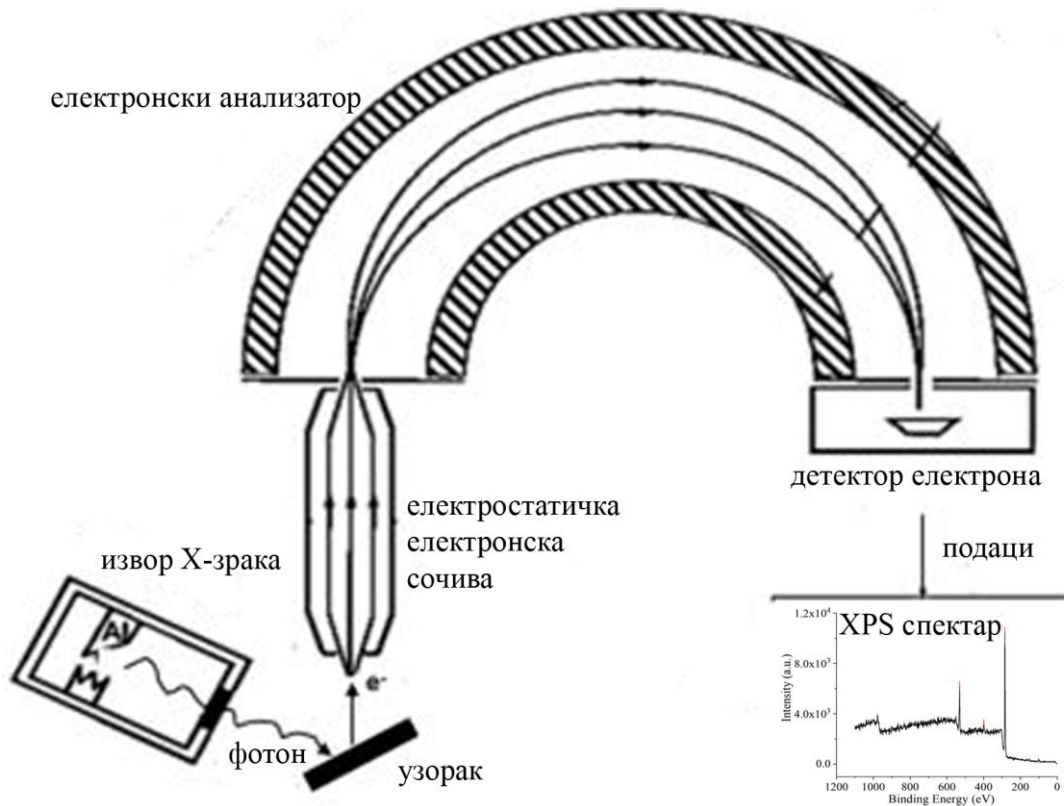
Кинетичка енергија избаченог електрона (фотоелектрона) одређена је енергијом везе орбитале E_B према једначини [261]:

$$E = h\nu - E_B - \phi$$

где је E_B – енергија везе орбитале, $h\nu$ -енергија упадних X зрака и ϕ - ради изласка електрона.

X-зраци избацују електроне са валентних орбитала и орбитала блиских валентним. Сваком елементу периодног система одговарају максимуми на тачно дефинисаним енергетским позицијама, што обезбеђује карактеризацију скоро свих познатих елемената. XPS је спектроскопска техника која омогућава проучавање елементарног састава и квантитативну анализу електронске структуре супстанце. У оквиру инструмента за XPS анализу (Слика 3.3.5.2.) узорак је озрачен углавном $AlK\alpha$ или $MgK\alpha$, 1-3 keV извором X-зрака. Фотони X-зрака енергије $h\nu$ избацују електроне са површине материјала. Настали фотоелектрони се емитују у различитим правцима. Детектор инструмента мери кинетичку енергију сваког фотоелектрона. Позиције енергетских максимума одређеног елемента представљају карактеристичне спектралне линије.

Сваки елемент производи скуп пикова у фотоелектронском спектру на одређеној вредности енергије везе орбитале. Спектралне линије су идентификоване орбиталом са које се фотоелектрон емитује (нпр. 1s, 2s, 2p) [261, 262].



Слика 3.3.5.2. Шематски приказ XPS инструмента, слика преузета и адаптирана из референце [262], Copyright 2022, MDPI AG. Резолуција малог спектра

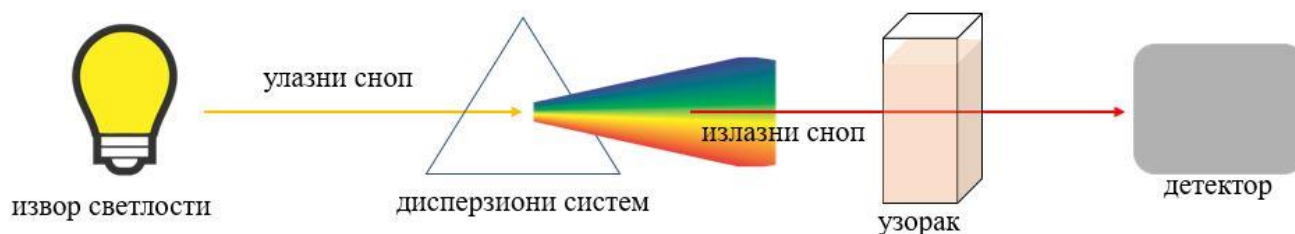
XPS спектри p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g снимљени су на ULVAC-PHI PHI500 VersaProbe II скенирајућој микропроби (ULVAC-PHI, Inc., Chigasaki, Japan) са Al K α извором (1486.6 eV), тачка 100 μ m, снаге од 25 W, убрзањем од 15 kV.

Оптичка својства ГКТ анализирани су помоћу ултраљубичасте-видљиве (UV-Vis) и фотолуминисцентне спектроскопије (ФЛ).

3.3.6. Ултраљубичаста-видљива спектроскопија (UV-Vis)

UV-Vis спектроскопија је аналитичка техника која се широко примењује у карактеризацији графенских квантних тачака. Она омогућава мерење апсорпције светлости у области електронских прелаза унутар једне зоне. Ови електронски прелази су карактеристични за структуру ГКТ, и могу се детектовати снимањем спектра који представљају апсорпцију светлости у функцији таласне дужине светлости. За мерење електронских апсорпционих спектра користе се инструменти који садрже све компоненте приказане на Слици 3.3.6.1. Комерцијални инструменти омогућавају мерење апсорпције у области од 200 до 800 nm, због чега се називају UV-Vis апсорпциони спектрофотометри. Данас се углавном користе инструменти са двозрачним принципом мерења. Зрачење примарног извора се прво разлаже у

монохроматору, а затим обраћањем дисперзионог елемента (призме или дифракционе решетке) свака разложена компонента одређене таласне дужине се упућује на анализирану супстанцу. Систем за детекцију директно региструје спектар као апсорпцију у функцији таласне дужине [263].



Слика 3.3.6.1. Шематски приказ UV-Vis апсорпционог спектрофотометра.

Примарни извори зрачења су водонична или деутеријумска лампа (за UV област $\lambda < 380$ nm), и волфрамова лампа са усијаним влакном (за видљиву област $\lambda > 380$ nm). Монохроматор садржи улазни и излазни отвор, систем огледала и дисперзиони елемент - решетку или призму од топљеног кварца или стакла. Детектор за UV-Vis област је фотомултипликатор. Узорци су углавном чврсте супстанце, течности и раствори, мада могу бити и гасови. За мерење спектра течности и раствора користе се кивете од кварца, стакла или погодног пластичног материјала [263].

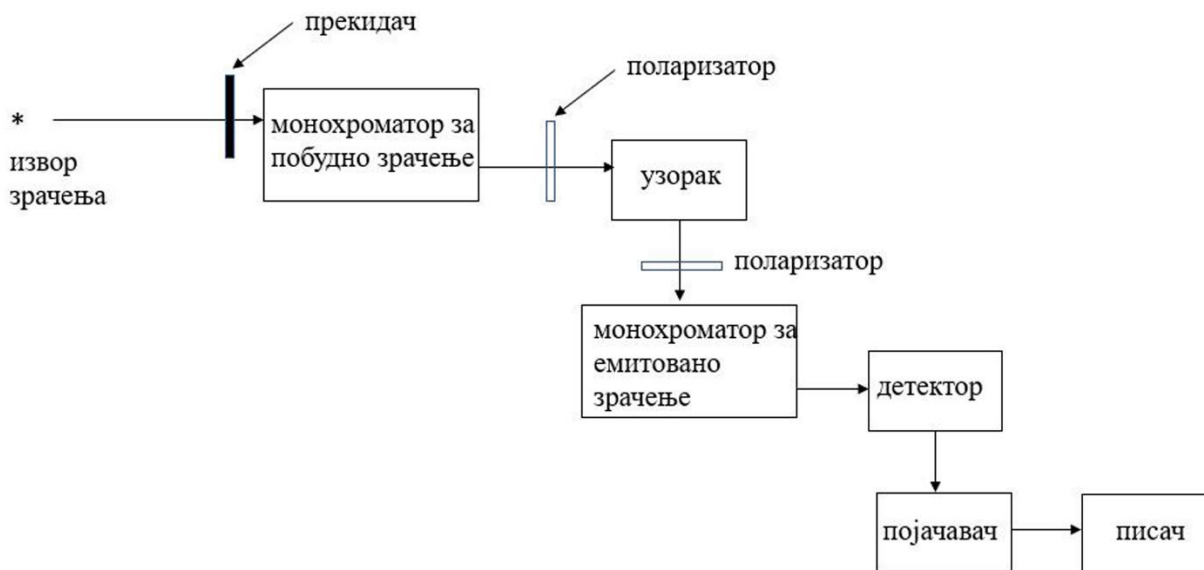
UV-Vis спектри узорака p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA снимљени су на *Shimadzu UV-2600 UV-Vis* спектрофотометру (*Shimadzu Corporation*, Токуо, Јапан), у опсегу таласних дужина 200-800 nm, са кораком од 1 nm, на температури од 25 °C и атмосферском притиску. Концентрација ГКТ у деминерализованој води била је 0,25 g L⁻¹

Апсорпциони спектри узорака GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g снимљени су на *LLG-uniSPEC 2 Spectrophotometer* (*Lab Logistic Group*, Meckenheim, Germany), у опсегу таласних дужина 200-800 nm, на температури од 25 °C и атмосферском притиску. Сви узорци ГКТ припремљени су у деминерализованој води у концентрацији од 0,25 mg mL⁻¹. За снимање коришћена је кварцна кивета.

3.3.7. Фотолуминисцентна спектроскопија (ФЛ спектроскопија)

ФЛ спектроскопија је неструктивна техника која омогућава добијање информација о електронској структури једињења [257]. Емисија светлости од стране материјала мери се помоћу спектрофлуориметра. Шема спектрофлуориметра приказана је на слици 3.3.7.1. Помоћу овог инструмента мере се флуоресцентни спектри. Извор зрачења је углавном ксенонска лампа која даје интензиван и релативно стабилан континуални спектар између 200 и 800 nm [264].

Зрачење извора се разлаже монохроматором. Монохроматске компоненте одређене таласне дужине упућују се на узорак који у принципу може бити у сва три агрегатна стања: гасовитом, чврстом и течном. Најчешће се користе раствори или чврсти узорци. Емитовано зрачење пролази кроз монохроматор за побудно зрачење и под углом од 90° пада на фотоелектрични детектор. Добијени сигнал се после појачања упућује на систем за снимање спектра. Распоред упадног и емитованог зрачења под углом од 90° обезбеђује осветљавање детектора само емитованом светлошћу, али не и упадном или рефлектованом са површине узорка. Поларизатори служе за мерење степена поларизације флуоресценције [264].



Слика 3.3.7.1. Шематски приказ спектрофлуориметра.

ФЛ спектроскопија је техника која се врло често користи у испитивању оптичких особина ГКТ.

Емисиони спектри узорака p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g, снимљени су на *Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spectrometer* (Horiba, Kyoto, Japan), опремљеном Пелтиеровим елементом (*Peltier element*) и магнетном мешалицом за кивете, дужине пута 1 cm и запремине 4 mL. Узорци p-GQDs, GQDs-25-EDA, GQDs-50-EDA, GQDs-200-EDA у концентрацији од 0,25 mg mL⁻¹ припремљени су у метанолу, док су узорци GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g у концентрацији од 0,075 mg mL⁻¹ припремљени у деминерализованој води. Сви спектри су снимљени при различитим таласним дужинама ексцитационе светлости таласних дужина опсега од 300 до 400 nm. Узорци су мерени у кварцној кивети, на ваздуху и при температури од 25 °C. Ексцитациони и емисиони прорези при свим снимањима, износили су 8 и 2 nm, редом. Време интеграције било је 0,5 s.

Квантни принос ФЛ добијен је интегралњем површине испод криве интензитета ФЛ узорка по једначини 3.3.7.1:

$$QY_{GQDs} = QY_{REF} (A_{REF}/A_{GQDs}) (F_{GQDs}/F_{REF}) (n_{GQDs}/n_{REF})^2 \quad (3.3.7.1.)$$

где је QY квантни принос фотолуминисценције, F је интегрална површина испод криве интензитета ФЛ, A је апсорпција, n је рефрактивни индекс растварача, док ознаке 'REF' и 'GQDs' означавају референтно једињење (родамин В, QY = 31%) и узорке ГКТ, редом.

3.4 Фотолуминисцентна детекција катјона Cu²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Fe³⁺ и пестицида малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола.

Интензитети ФЛ ГКТ у присуству Cu²⁺, Co²⁺, Pd²⁺, Fe³⁺, малатиона и триамино-1,2,4-триазола мерени су помоћу ФЛ спектроскопије.

За детекцију катјона, направљено је 10 mL раствора бакар(II)сулфата-пентахидрата [Cu(SO₄)×5H₂O], кобалт(II)хлорида-хексахидрата [CoCl₂×6H₂O], и гвожђе(III)нитрата-

нонахидрата $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}]$ у концентрацији од $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ у деминерализованој води. Раствор паладијум(II)-хлорида (PdCl_2) припремљен је растварањем соли у 1 mL 37% хлороводоничне киселине уз загревање 5 минута на $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Након тога додато је 9 mL MiliQ воде да би се добила концентрација од $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Припремљене су серије узорака у концентрацијама: за Cu^{2+} $0-80,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, за Co^{2+} $0-200 \mu\text{mol L}^{-1}$ и $0-6,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, за Pd^{2+} $0-200 \mu\text{mol L}^{-1}$ и $0-5 \mu\text{mol L}^{-1}$, и за Fe^{3+} $0-100 \mu\text{mol L}^{-1}$. Водена дисперзија GQDs-200-EDA/IPA помешана је са узорцима Cu^{2+} , док су водене дисперзије GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/IPA помешане са узорцима Co^{2+} и Pd^{2+} концентрација $0-200 \mu\text{mol L}^{-1}$. Дисперзија GQDs-25-EDA/IPA помешана је са узорцима Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} у концентрацијама $0-6,5$, $0-5$, и $0-100 \mu\text{mol L}^{-1}$, редом. Концентрација ГКТ у свим узорцима била је $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$. Узорци су пре мерења инкубирани на собној температури 2 минута.

За детекцију малатиона припремљено је 10 mL комерцијално доступног инсектицида који садржи малатион као активну супстанцу (Etiol® (Malathion-(diethyl (dimethoxythiophosphorylthio) succinate) min. 95 %) у концентрацији $10\,000 \text{ ng mL}^{-1}$ у етанолу. Серија разблажења $0-400 \text{ ng mL}^{-1}$ је помешана са дисперзијом GQDs-200-EDA/IPA у етанолу. За детекцију карбофурана припремљено је 10 mL раствора концентрације $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$. Серија раствора у концентрацијама $0-100 \mu\text{mol L}^{-1}$ помешана је са воденим раствором GQDs-200-EDA/1g. За детекцију 3-амино-1,2,4-триазола, припремљено је 10 mL раствора PdCl_2 као и 10 mL раствора 3-амино-1,2,4-триазола концентрације $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$ у MiliQ води. Прво су водени раствори GQDs-200-EDA/1g помешани са раствором PdCl_2 у концентрацији $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ и инкубирани на собној температури 2 минута. Након тога, у ове смеше додат је раствор 3-амино-1,2,4-триазола у растућим концентрацијама, од 0 до $150 \mu\text{mol L}^{-1}$. Узорци су инкубирани на собној температури 5 минута. Концентрација узорака квантних тачака у свим узорцима била је $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$.

За ФЛ детекцију Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} јона у реалним узорцима, изабран је узорак речне воде (река Дунав, узорак узет дана 10.07.2022.). Речна вода је филтрирана и центрифугирана 1h на 3500 rpm , ради елиминације нечистоћа које потичу од речног седимента. Узорци речне воде су припремљени у различитим концентрацијама јона (0 , 25 , 50 , 75 и $100 \mu\text{mol L}^{-1}$) посебно, и помешани са дисперзијом GQDs-200-EDA/IPA у концентрацији $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$. Процент приноса (R%) одређен је мерењем интензитета ФЛ GQDs-200-EDA/IPA дисперзија у речној води у које су додате познате концентрације ових јона, посебно. Концентрација сваког од јона била је $75 \mu\text{mol L}^{-1}$. Након мерења концентрација додатог јона у узорку израчуната је из калибрационе криве која представља зависност A_0/A од концентрације јона.

Сви емисиони спектри снимљени су на *Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spectrometer* (Horiba, Kyoto, Japan) спектрометру, при таласној дужини ексцитационе светлости од 360 nm . Узорци су мерени у кварцној кивети, на ваздуху и при температури од $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ексцитациони и емисиони прорези при свим снимањима, износили су 8 и 2, редом. Време интеграције било је $0,5 \text{ s}$.

3.5 Испитивање морфологије ГКТ у присуству јона Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} .

Интеракције између озрачених ГКТ и катјона испитане су помоћу AFM технике. Водена дисперзија GQDs-50-EDA/IPA је помешана са растворима Co^{2+} и Pd^{2+} , док је водена дисперзија GQDs-25-EDA/IPA помешана са раствором Fe^{3+} . Концентрација ГКТ у свим узорцима била је $0,28 \text{ mg mL}^{-1}$ док су катјони били у концентрацији $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. AFM слике су анализиране коришћењем програма *Gwyddion 2.58*.

3.6 Испитивање интеракција ГКТ са катјонима Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} помоћу UV-Vis спектроскопије.

Апсорпција GQDs-25-EDA/IPA у присуству Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} измерена је на *LLG-uniSPEC 2 Spectrophotometer (Lab Logistic Group, Meckenheim, Немачка)* у опсегу таласних дужина 200-800 nm, на собној температури. Концентрација ГКТ у свим узорцима је била $0,03 \text{ mg mL}^{-1}$, док су концентрације јона 0, 25, 50, 100 and 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Сви спектри снимљени су у деминерализованој води.

3.7. Испитивање интеракција ГКТ са карбофураном и 3-амино-1,2,4-триазолом помоћу ФТИЦ спектроскопије

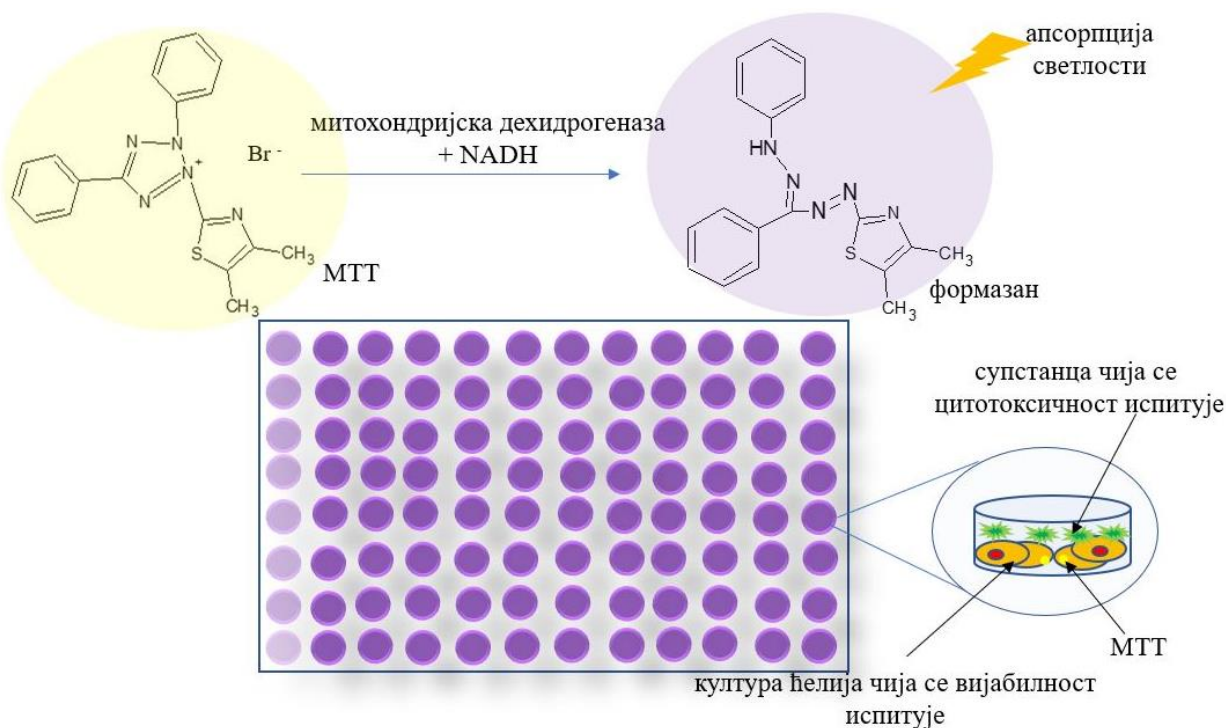
3.7 Испитивање цитотоксичности ГКТ

Цитотоксичност је један од најважнијих индикатора у оквиру испитивања биолошких ефеката различитих супстанци док тест вијабилности даје информацију о стању ћелија. Различите хемикалије делују на ћелије на различите начине: изазивају деструкцију ћелијске мембране, блокирају синтезу протеина, иреверзибилно се везују за ћелијске рецепторе, и ремете ензимску активност [265]. Као последица ових утицаја јавља се ћелијска смрт. Због тога је значајно развијање поузданих, поновљивих, брзих и јефтиних тестова за утврђивање цитотоксичности одређених супстанци. Ови тестови раде се на култивисаним ћелијама и засновани су на праћењу различитих ћелијских функција као што су пропустљивост ћелијске мембране, ензимска активност, продукција аденозин трифосфата, продукција коензима и остале. На основу промене која се прати, тестови цитотоксичности подељени су на колориметријске, флуориметријске и луцинометријске [265].

Токсични ефекти неозрачених и озрачених ГКТ испитани су на MRC-5 ћелијама (фибробласти добијени из плућног ткива), помоћу (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиум бромид) – МТТ и LIVE/DEAD -LD тестова цитотоксичности.

3.7.1 МТТ тест цитотоксичности

3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолиум бромидни (МТТ) тест је колориметријски тест цитотоксичности ћелија. Принцип колориметријског теста је мерење одређеног биохемијског маркера који указује на вијабилност ћелија. У присуству биохемијског маркера, реагенс који се користи у тестирању развија боју, омогућавајући мерење ћелијске вијабилности уз помоћ спектрофотометра. Колориметријски тестови су економични и једноставни за тумачење. Вијабилност ћелија помоћу МТТ теста одређује се испитивањем митохондријске функције ћелија мерењем активности митохондријског ензима сукцинат дехидрогеназе. У овом тесту његов коензим NADH (никотинамид аденин динуклеотид) редукује МТТ до формазана при чему долази до промене боје из жуте у љубичасту (Слика 3.7.1.1.). Овај производ се квантификује апсорпцијом светлости на одређеној таласној дужини [265].



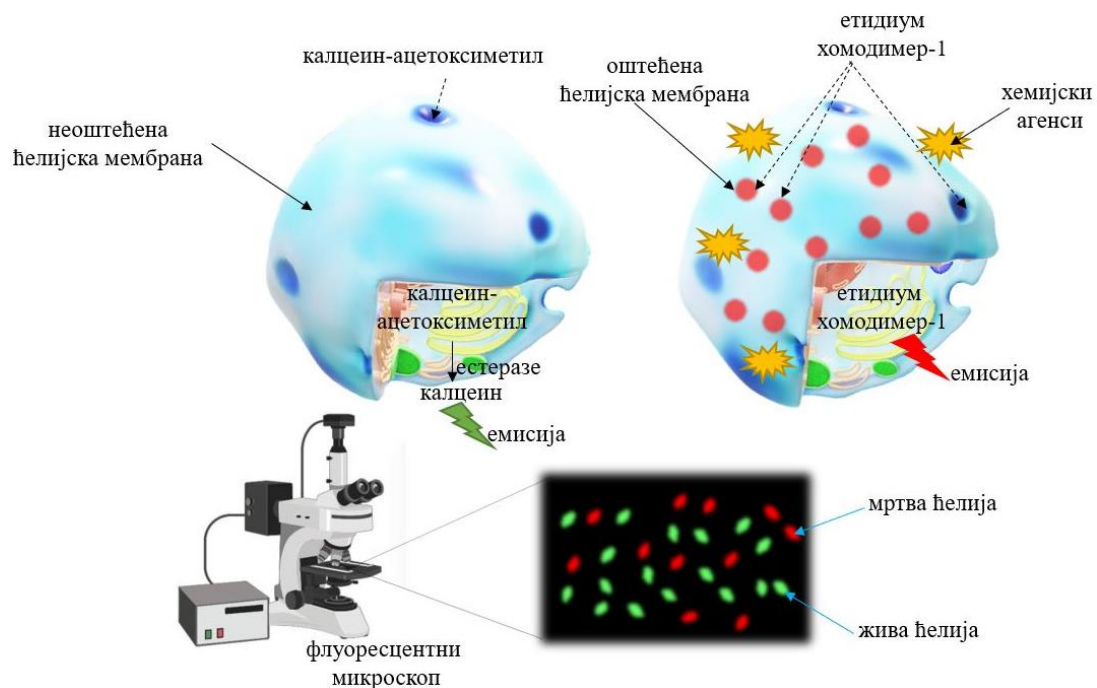
Слика 3.7.1.1. Принцип МТТ теста цитотоксичности.

За МТТ тест MRC-5 култивисане су на плочи која садржи 96 бунарића (2×10^4 ћелија по бунарићу) и остављене преко ноћи. Након 24 h ћелије су изложене концентрацијама (1, 10, 25, 50, and $100 \mu\text{g mL}^{-1}$) узоракa p-GQD, GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA, и GQD-200-EDA/IPA током 24, 48, и 72h. Преживљавање ћелија у присуству узоракa ГКТ је испитано помоћу МТТ теста (Merk KGaA, Darmstadt, Немачка). Апсорпција је мерена на 540 nm коришћењем Tecan Infinite 200 Pro читача са више плоча (Tecan Group, Mannedorf, Switzerland). Сви експерименти поновљени су три пута. Преживљавање ћелија изражено у % третираних метанолом коришћених као контролни тест је подешено на 100 %.

3.7.2. LD тест цитотоксичности

Вијабилност ћелија се такође може пратити на основу стања ћелијске мембране. Физиолошка активност мембране може бити нарушена у присуству одређених супстанци. Ћелијске мембране са нарушеном функцијом пропуштају молекуле за које су у нормалном стању непропусне. Овакве ћелије се означавају као мртве. Обележавање мртвих ћелија се постиже детекцијом молекула у ћелијама који су транспортовани кроз дезинтегрисане мембране. Неки од молекула који служе као индикатори мртвих ћелија су радиоактивни Cr51, флуоресцентни маркери, органске боје које пролазе кроз оштећене мембране и флуорогене боје које везују ДНК. Додавање ових молекула у култури доводи до селективног бојења мртвих ћелија. Осим индикатора мртвих ћелија, у испитивањима вијабилности користе се и маркери живих ћелија. Комбинацијом маркера за живе и мртве ћелије омогућава се истовремена детекција и једних и других у једном узорку [266]. На пример, један од индикатора живих ћелија је калцеин-ацетоксиметил чијом се разградњом уз помоћ ћелијских естераза ослобађа калцеин који емитује зелену светлост. С друге стране, етидиум хомодимер-1 који емитује црвену светлост и пролази кроз оштећене ћелијске мембране, представља индикатор мртвих ћелија. Мртве и живе ћелије се детектују помоћу флуоресцентног микроскопа. На овај начин могу се

пратити ефекти различитих хемијских агенаса на ћелије [207]. Принцип LD теста представљен је на слици 3.7.2.1.

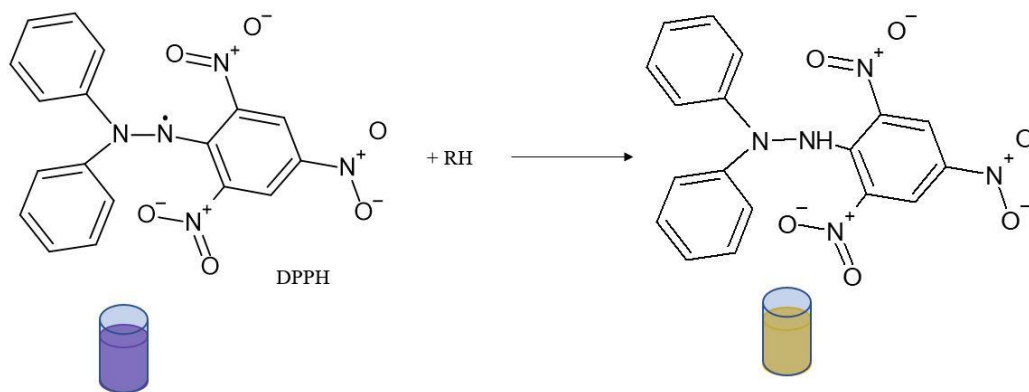


Слика 3.7.2.1. Принцип LD теста цитотоксичности.

За LD тест, MRC-5 су култивисане у плочама са 12 бунарића у концентрацији 5×10^4 ћелија по бунарићу. Након 24h, ћелије су третиране дисперзијама p-GQDs, GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA, и GQD-200-EDA/IPA у концентрацији $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ и инкубиране 48h. Цитотоксичност је одређена на основу двобојног теста дискриминације: зелена флуоресценција потиче од живих ћелија, док црвена потиче од мртвих. За тест је коришћен LIVE/DEAD™ Cell Imaging Kit. Ћелије су посматране на Olympus BX51 флуоресцентном микроскопу.

3.8. Испитивање антиоксидативне активности ГКТ - DPPH тест

Реактивне кисеоничне врсте изазивају оштећења биолошких структура, хемијских продуката и полимера. Антиоксиданси или деактиватори слободних радикала (енг. *free radical scavengers*) су од кључног значаја у различитим секторима као што су здравство, прехранбена индустрија, заштита од корозије и козметичка индустрија. Једињења са дугим коњугованим C=C ланцима показују способност деактивације слободних радикала. Графенске квантне тачке показале су изузетну способност уклањања радикалских врста захваљујући графенској решетки изграђеној од sp^2 хибридизованих C атома. DPPH тест заснива се на испитивању способности одређеног једињења или материјала да деактивира стабилан слободни радикал 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил (DPPH). Захваљујући водониковим атомима у функционалним групама, ГКТ показују велики потенцијал у деактивацији и стабилизацији слободног електрона у молекулу DPPH. Овај слободни радикал апсорбује светлост на 515 nm. Након додатка деактиватора у систем, интензитет апсорпције на овој таласној дужини се смањује. Ова појава је праћена променом боје из љубичасте у бледо жуту (Слика 3.8.1.) Као референтно једињење у овом тесту користи се L-аскорбинска киселина, снажан антиоксиданс чија је максимална ефективна инхибиторна концентрација (EC_{50}) $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ [47].



Слика 3.8.1. Принцип DPPH теста.

За испитивање антиоксидативних особина узорака p-GQD, GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA и GQD-200-EDA/IPA направљене су серије узорака у концентрацијама од 2,5 до 200 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Сваки узорак ГКТ помешан је са раствором DPPH у концентрацији 120 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Као растварач коришћен је метанол. Узорци су инкубирани на собној температури, у мраку 1h. Након инкубације за сваку смешу снимљен је UV-Vis спектар у опсегу 350-800 nm. Апсорпција је мерена на а *Shimadzu UV-2600 UV-Visible* спектрофотометру (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan). За поређење коришћен је раствор аскорбинске киселине у метанолу у опсегу концентрација 10-200 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Способност деактивације радикала (енг. *radical scavenging activity*) израчуната је према формули:

$$\text{RSA (\%)} = (\text{A}_c - \text{A}_{\text{GQD}}) / \text{A}_c \cdot 100$$

где је A_c апсорпција контроле (DPPH) у метанолу, док је A_{GQD} максимум интензитета апсорпционе траке узорака ГКТ помешаних са DPPH такође у метанолу.

3.9. Испитивање антимикуробних особина ГКТ - MIC тест

Резистенција микроорганизама на антибиотике представља један од највећих проблема данашњице. Због тога се развија све више метода за испитивање антимикуробних особина различитих супстанци. Стандардне методе за утврђивање антимикуробне активности су диск-дифузиони тест, макро- и микроразблажење бујона, и разблажење агара. За разлику од диск дифузионог теста који је квалитативна метода, разређења бујона или агара омогућавају добијање минималне инхибиторне концентрације (енг. *minimal inhibitory concentration*-MIC) односно оне концентрације испитане супстанце која доводи до заустављања раста микроорганизама. MIC вредност служи као основа за одређивање категорије осетљивости патогена на дате антимикуробне агенсе [267].

Узорци p-GQD, GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA и GQD-200-EDA/IPA тестирани су као антимикуробни агенси за три соја грам позитивних бактерија: *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212), *Bacillus subtilis* (ATCC 6633), четири соја грам негативних бактерија: *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Klebsiella pneumoniae* (NCIMB 9111), *Salmonella typhimurium* (ATCC 14028), и *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), као и једне врсте гљивице *Candida albicans*. За одређивање MIC узорака p-GQD, GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA и GQD-200-EDA/IPA коришћена је метода микроразблажења бујона прописана од

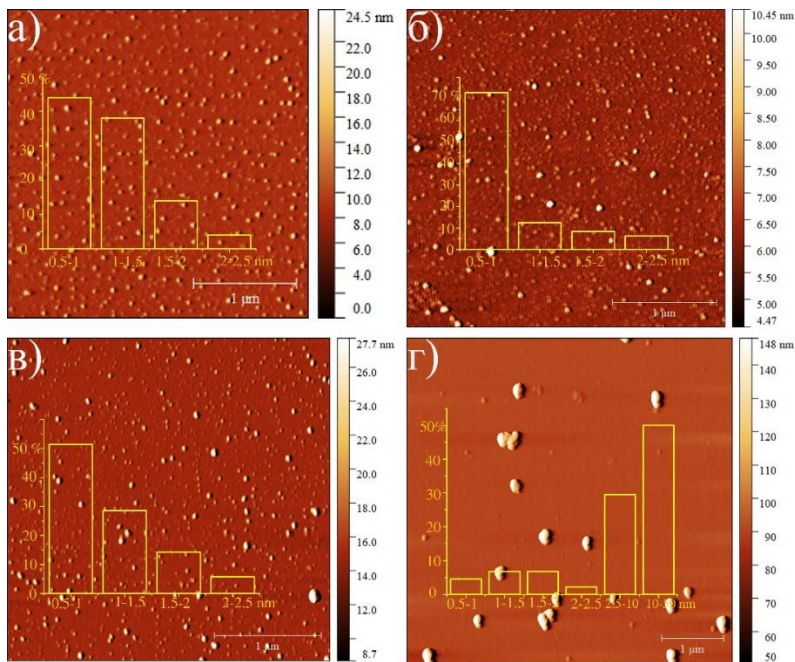
стране Института за клиничке и лабораторијске стандарде. Узорци су дисперговани у 0,5 mL дестиловане воде, хомогенизовани помоћу вортекса и разблажени до највеће концентрације. Двострука серија разблажења ГКТ у опсегу концентрација од 31,2-1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ припремљена је у микротитарској плочи са 96 бунарића. Сва разблажења помешана су са инокулумом микроорганизама у концентрацији 10^6 CFU mL^{-1} у Милер-Хинтон бујону за бактеријске сојеве и Сабоурауд декстрозном бујону (HiMedia Laboratories Pvt. Ltd., Mumbai, Индија) за *Candida albicans*. Микроорганизми су култивисани у присуству трифенил тетразолиум хлорида који је коришћен као индикатор раста микробних ћелија. Тест је поновљен три пута, и одређене су средње вредности МИС.

4. Резултати и дискусија

4.1. Карактеризација графенских квантних тачака

4.1.1. AFM анализа

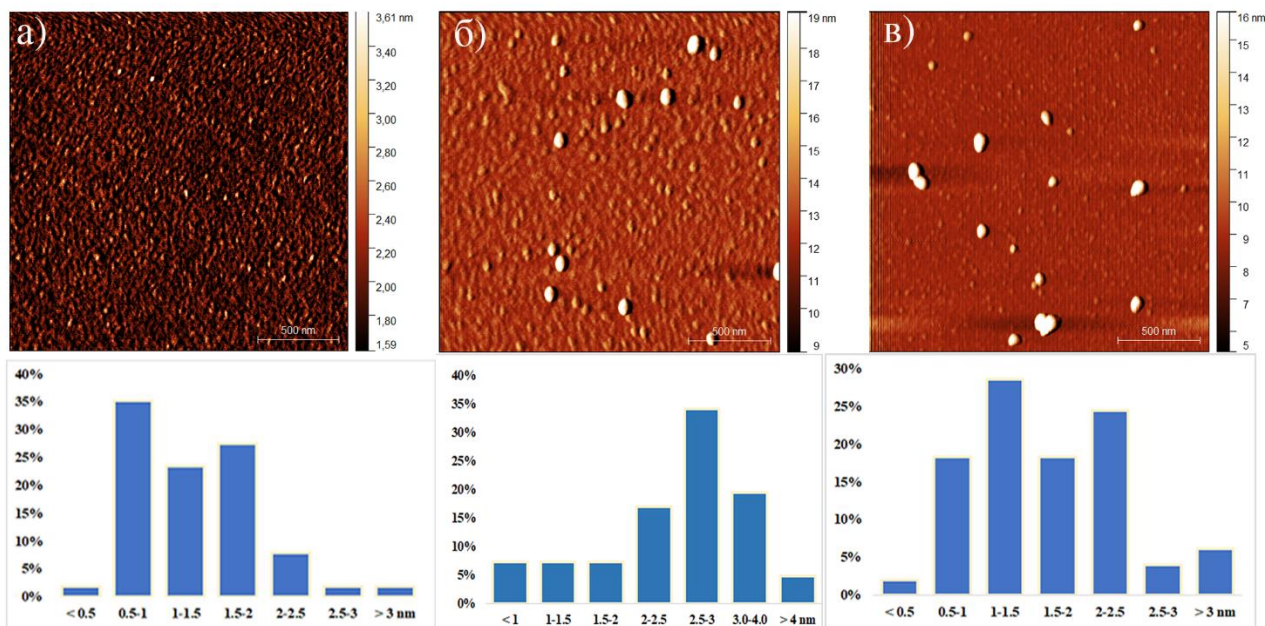
На слици 4.1.1.1. дате су AFM слике а) p-GQD, б) GQD-25-EDA/IPA, в) GQD-50-EDA/IPA и г) GQD-200-EDA/IPA. На сликама а), б) и в) могу се приметити добро дисперговане, појединачне честице сферичног облика, док се на слици г) може запазити да је највећи број честица организован у крупне агломерате. На хистограмима је приказана расподела наночестица по висинама за сва четири узорка квантних тачака. AFM слике показују да је висина квантних тачака измерена помоћу софтвера *Gwyddion* у узорцима p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA и GQDs-50-EDA/IPA између 0,5 и 2 nm. Поредешњи хистограме (а-в) примећује се да су у оба узорка озрачених графенских квантних тачака присутне у највећем проценту оне које се састоје од једног слоја графена. У узорку GQDs-25-EDA/IPA једнослојне ГКТ представљају најзаступљенију фракцију. За разлику од њих, у узорку GQDs-200-EDA/IPA може се запазити присуство агломерата висине 10-20 nm. На основу резултата добијених помоћу AFM може се закључити да доза гама зрачења од 200 kGu доводи до организовања тачака у агломерате. Ова појава може се објаснити међусобним повезивањем ГКТ преко π - π интеракција између графенских равни.



Слика 4.1.1.1. AFM слике и хистограми расподеле висина p-GQDs (а), GQDs-25-EDA/IPA (б), GQDs-50-EDA/IPA (в) и GQDs-200-EDA/IPA (г). Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022.

На слици 4.1.1.2. приказане су AFM слике узорака GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g са хистограмима који приказују расподелу висина честица у узорку. На сликама се могу приметити појединачне честице сферичног облика са малим бројем агрегата у узорцима. На основу анализе висине појединачних честица закључено је да највећи број у узорку GQDs-200-EDA/1g има висину 0,5-1 nm, док у узорцима GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-

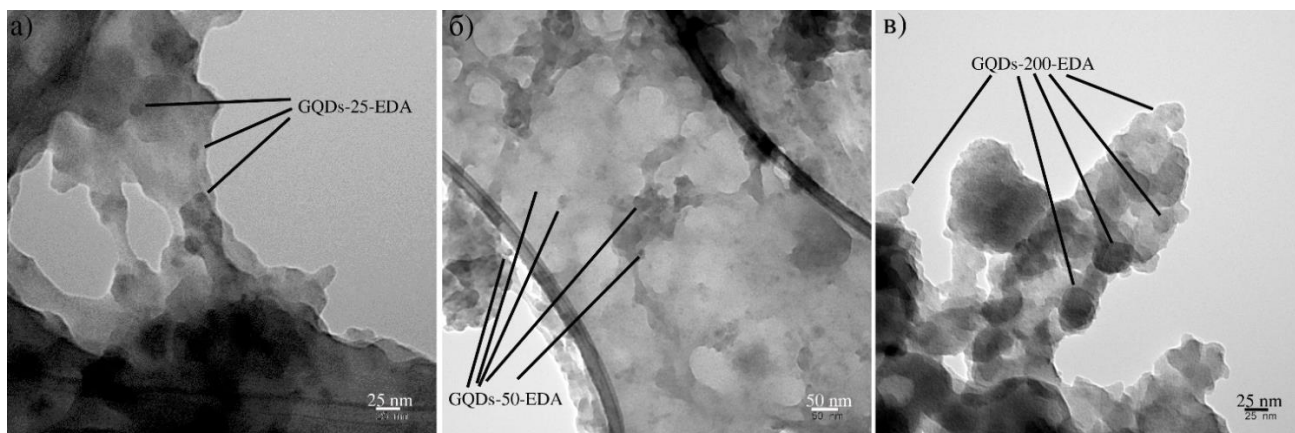
EDA/10g висина ГКТ варира између 2,5-3 и 1-1,5 nm, редом. Средње вредности висина су $(1,25 \pm 0,13)$, $(2,57 \pm 0,39)$ и $(1,58 \pm 0,45)$, у узорцима GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g, редом. Највећа вредност средње висине забележена је у узорку GQDs-200-EDA/5g. На основу добијених вредности висина честица може се закључити да се ове ГКТ састоје од 3-5 графенских слојева. Појава агрегата у свим узорцима потврђује да доза од 200 kGy доводи до овакве организације честица. У узорцима зраченим у редукционој средини при поменутој дози ова појава је више изражена, у односу на узорке зрачене без ИПА где је удео појединачних честица већи у односу на удео агрегата.



Слика 4.1.1.2. AFM слике и хистограми са расподелом висина честица у узорцима у GQDs-200-EDA/1g а), GQDs-200-EDA/5g б) и GQDs-200-EDA/10g в). Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

4.1.2. TEM анализа

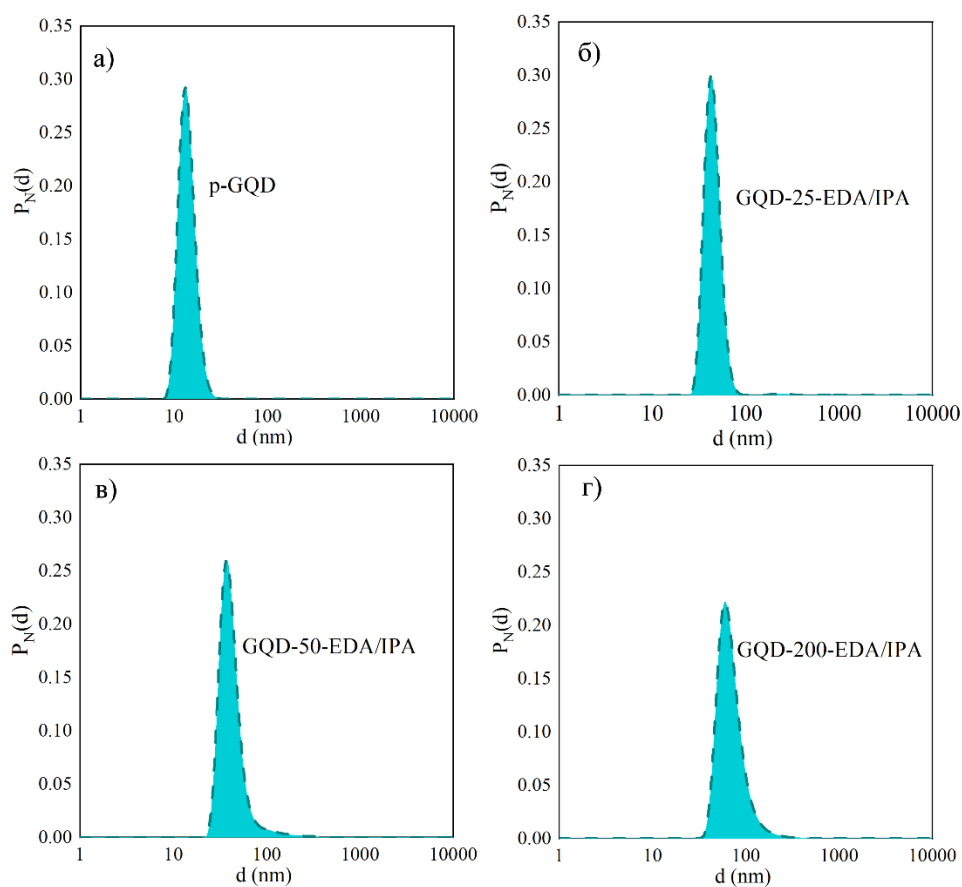
Морфологија гама озрачених ГКТ је испитана и помоћу TEM микроскопа. У случају GQDs-25-EDA/IPA, пречник честица био је између 23 и 44 nm (Слика 4.1.2.1а) док код вишеслојених GQDs-50-EDA/IPA пречници варирају између 28 и 40 nm (Слика 4.1.2.1б). У узорку GQDs-200-EDA/IPA забележене су велике дискоидалне структуре (Слика 4.1.2в).



Слика 4.1.2.1. ТЕМ слике GQDs-25-EDA (а), GQDs-50-EDA (б) и GQDs-200-EDA (в). Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022.

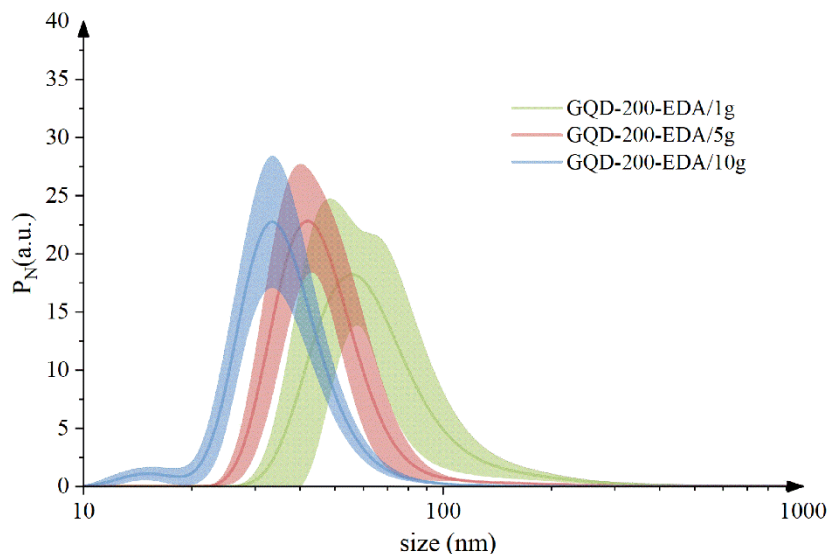
4.1.3. DLS анализа

Средње вредности хидродинамичких пречника добијене помоћу DLS анализе за узорке р-GQDs, GQDs-25-EDA, GQDs-50-EDA и GQDs-200-EDA биле су 13,85, 45,64, 44,21 и 71,65 nm. Дистрибуције хидродинамичких пречника узорака приказане су на Слици 4.1.3.1.



Слика 4.1.3.1. Дистрибуција хидродинамичких пречника ГКТ у узорцима р-GQDs (а), GQDs-25-EDA/IPA (б), GQDs-50-EDA/IPA (в) и GQDs-200-EDA/IPA (г) добијених DLS анализом. Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022.

На слици 4.1.3.1. представљене су средње вредности добијене мерењем хидродинамичког пречника у узорцима GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g. Највећа вредност хидродинамичког пречника забележена је у узорку GQDs-200-EDA/1g (55,7 nm), док су пречници честица у узорцима GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g биле 42,0 и 33,4 nm, редом. На основу ових резултата може се закључити да са повећањем удела ЕДА у узорцима, долази до смањења хидродинамичког пречника.



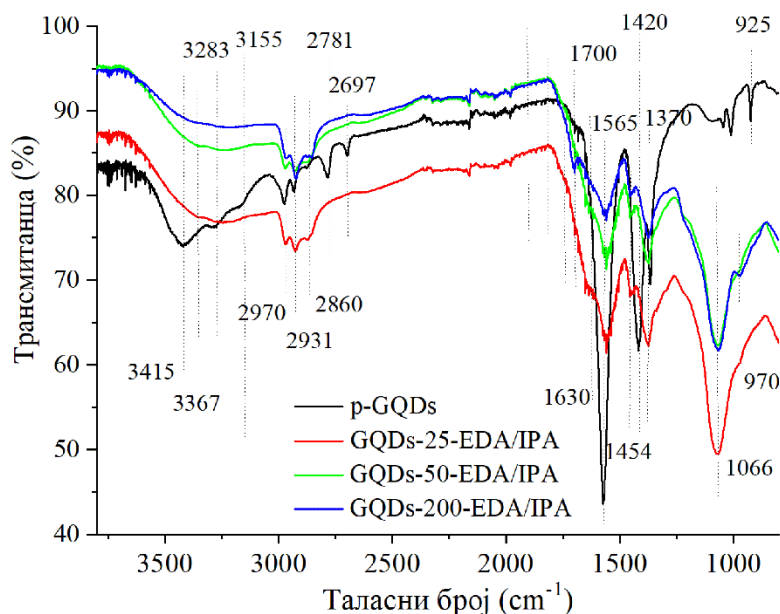
Слика 4.1.3.1. Дистрибуција хидродинамичких пречника ГКТ у узорцима GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g. Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

4.1.4. ФТИЦ анализа

На Слици 4.1.4.1. приказани су ФТИЦ спектри неозрачених (p-GQDs) и озрачених квантних тачака (GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA). У спектру p-GQDs, примећују се траке на 3155, 3283 и 3415 cm^{-1} , које потичу од истежућих О-Н вибрација у хидроксилним групама везаним за С атоме ГКТ. Слабе траке на 2970, 2931 и 2860 cm^{-1} воде порекло од истежућих С-Н вибрација у -СН и -СН₂ групама. Траке на 2781 и 2697 cm^{-1} су приписане везама у ароматичним алдехидима. Трака на 1700 cm^{-1} указује на присуство карбоксилне функционалне групе, С=О. Јака трака на 1565 cm^{-1} одговара истежућој вибрацији С=С веза у ароматичним доменима. Осим тога траке на 1010 и 1365 cm^{-1} потичу од вибрација С-О веза и истежуће симетричне вибрације О-С=О група.

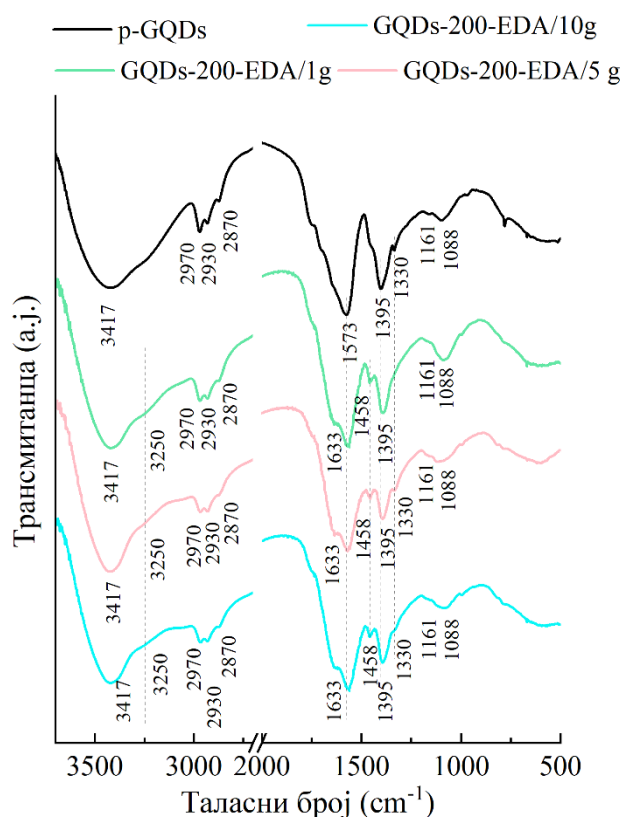
Траке на 3155, 3283 и 3415 cm^{-1} у узорцима озрачених ГКТ потпуно изостају. Ове промене су последица уклањања -ОН група. Уочена је појава нове траке на 3360 cm^{-1} која је приписана вибрацијама истезања N-H веза. Поменуте траке на 2970, 2931 и 2860 cm^{-1} уочавају се и у спектрима озрачених ГКТ, што указује на чињеницу да -СН групе опстају под утицајем гама зрачења у испитиваним дозама. Супротно, везе у ароматичним алдехидима подлежу редукцији, што је доказано изостанком трака на 2781 и 2697 cm^{-1} у спектрима озрачених ГКТ. Осим тога, трака на 1700 cm^{-1} присутна је само у спектру GQDs-200-EDA/IPA. У спектру GQDs-25-EDA/IPA, ова трака је померена на 1630 cm^{-1} , док у спектру GQDs-50-EDA није запажена. Трака на 1570 cm^{-1} присутна је у сва три спектра озрачених ГКТ што јасно указује на присуство π -коњугованих домена и након излагања узорака гама зрачењу. Трака која се код p-GQDs јавља на

1365 cm^{-1} померена је на 1375 cm^{-1} , што је последица редукције O-C=O група. Интензивна трака на 1066 cm^{-1} присутна је у сва три спектра озрачених ГКТ, и потиче од истежућих вибрација у C-N везама.



Слика 4.1.4.1. FT IC спектри p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, и GQDs-200-EDA/IPA. Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022.

На слици 4.1.4.2. представљени су ФТИЦ спектри узорка GQDs-200-EDA/1g, 5g и 10g. Траке на 3417 и 3250 cm^{-1} присутне су на спектрима сва три узорка и потичу од истежућих O-H вибрација група везаних за C атоме графенских тачака. Траке на 2970, 2928 и 2870 cm^{-1} карактеристичне за вибрације C-H веза у -CH и -CH₂ групама. Трака на 1633 cm^{-1} се може приписати вибрацијама карбонилне групе [145]. Интензивна трака на 1565 cm^{-1} у узорку p-GQDs благо је померена на 1561 cm^{-1} у узорку GQDs-200-EDA/5g и на 1567 cm^{-1} у узорцима GQDs-200-EDA/1g GQDs-200-EDA/10g, што указује на појаву дефеката у графенској решетци услед функционализације у условима гама зрачења. Појава нове траке на 1458 cm^{-1} на спектрима функционализованих ГКТ указује на C-N везе у амидним групама [270]. Траке на 1336 cm^{-1} у узорку GQDs-200-EDA/5g и на 1339 cm^{-1} у узорцима GQDs-200-EDA/1g GQDs-200-EDA/10g, као и изражена трака на 1395 cm^{-1} у свим узорцима воде порекло од истежућих [271] и савијајућих C-O-H вибрација, редом [272]. Трака на 1163 cm^{-1} у свим узорцима потиче од асиметричних истежућих C-O вибрација у епоксидној групи [273]. Траке на 1088 у узорцима GQDs-200-EDA/1g и трака на 1120 cm^{-1} присутна на спектру GQDs-200-EDA/5g потичу од симетричних истежућих C-O вибрација у епоксидној групи [145, 274].

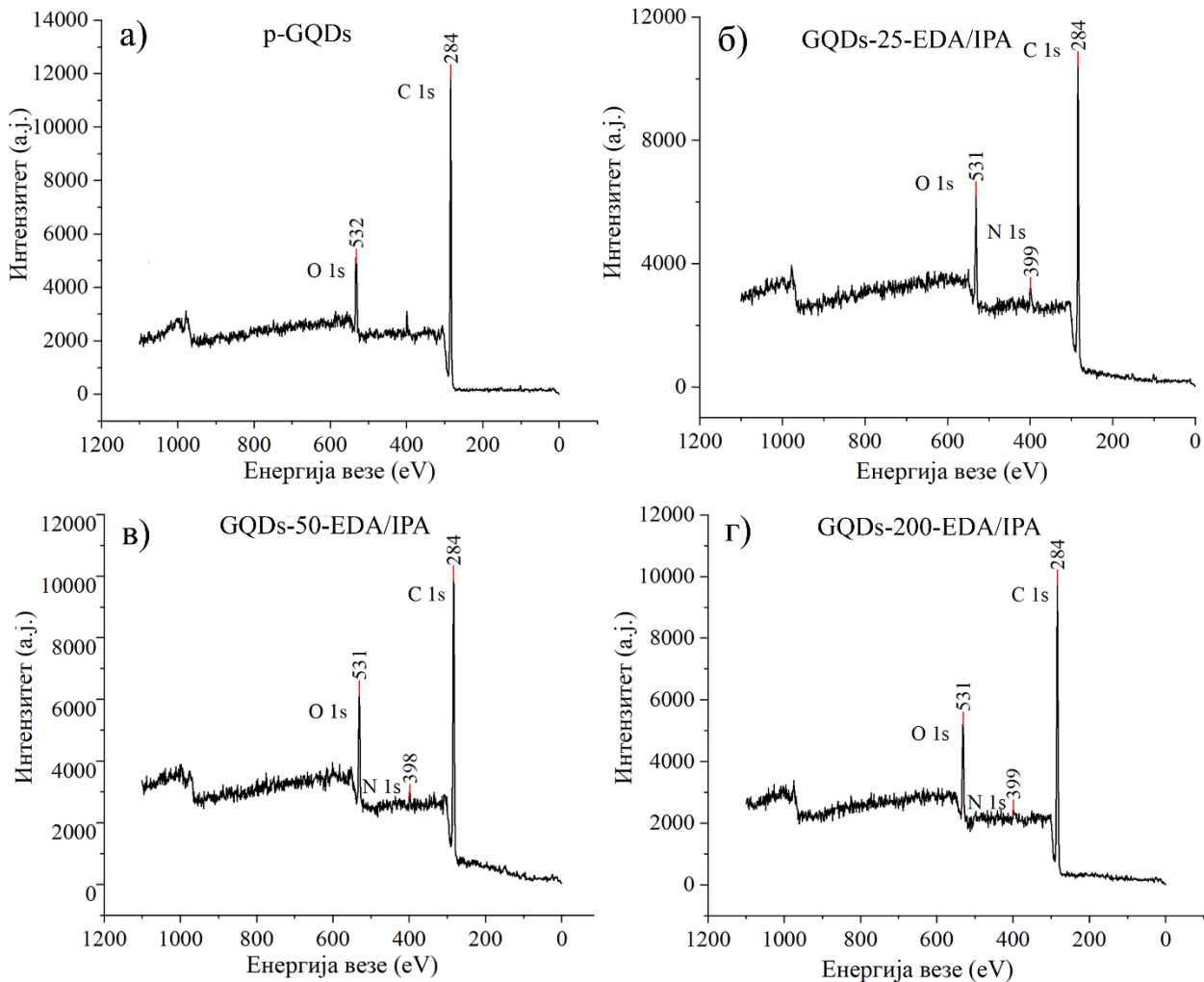


Слика 4.1.4.2. ФТИЦ спектри узорака GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g. Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

У узорку p-GQDs уочено је присуство C=C веза, што је доказ постојања графенске структуре. У овом узорку присутне су и -OH, -CH, -CH₂, O-C-O и O-C=O функционалне групе. Након озрачивања узорака на дозама 25, 50 и 200 kGy у присуству ИПА и ЕДА, дошло је до потпуног уклањања -OH група, и померања трака које потичу од -COOH група. Такође, детектоване су и C-N и N-H везе у аминок групама. У узорцима GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g забележено је присуство -OH, -CH, -CH₂, O-C-O и O-C=O функционалних група. Трака која потиче од C=C веза благо је померена у односу на исту траку у узорку p-GQDs, што је вероватно последица функционализације у присуству гама зрачења. Трака која потиче од карбоксилне групе померена је у односу на ту траку у узорку p-GQDs, захваљујући амидацији једног дела ових група. У овим узорцима забележено је присуство нове траке која потиче од C-N везе у N=C-O групама, као и слабо изражене траке која је приписана -NH групама. На основу ових резултата може се закључити да је гама зрачењем ГКТ у средини вода/ИПА/ЕДА постигнута редукција кисеоничних група, док је азот успешно уграђен у њихову структуру у форми аминок група. Графенска структура у овим узорцима је очувана. Гама озрачивањем ГКТ у средини вода/ЕДА при дози од 200 kGy, постигнуто је увођење N атома доминантно у облику амидних група, као и промене у графенској структури. Овим је потврђено да гама озрачивање ГКТ у присуству ИПА доводи до редукције кисеоничних група, док при зрачењу у његовом одсуству овај ефекат није примећен. Као последица редукције кисеоничних група, ГКТ зрачене са ИПА поседују примарне аминок групе, док у случају кад нису редуковане подлежу амидацији.

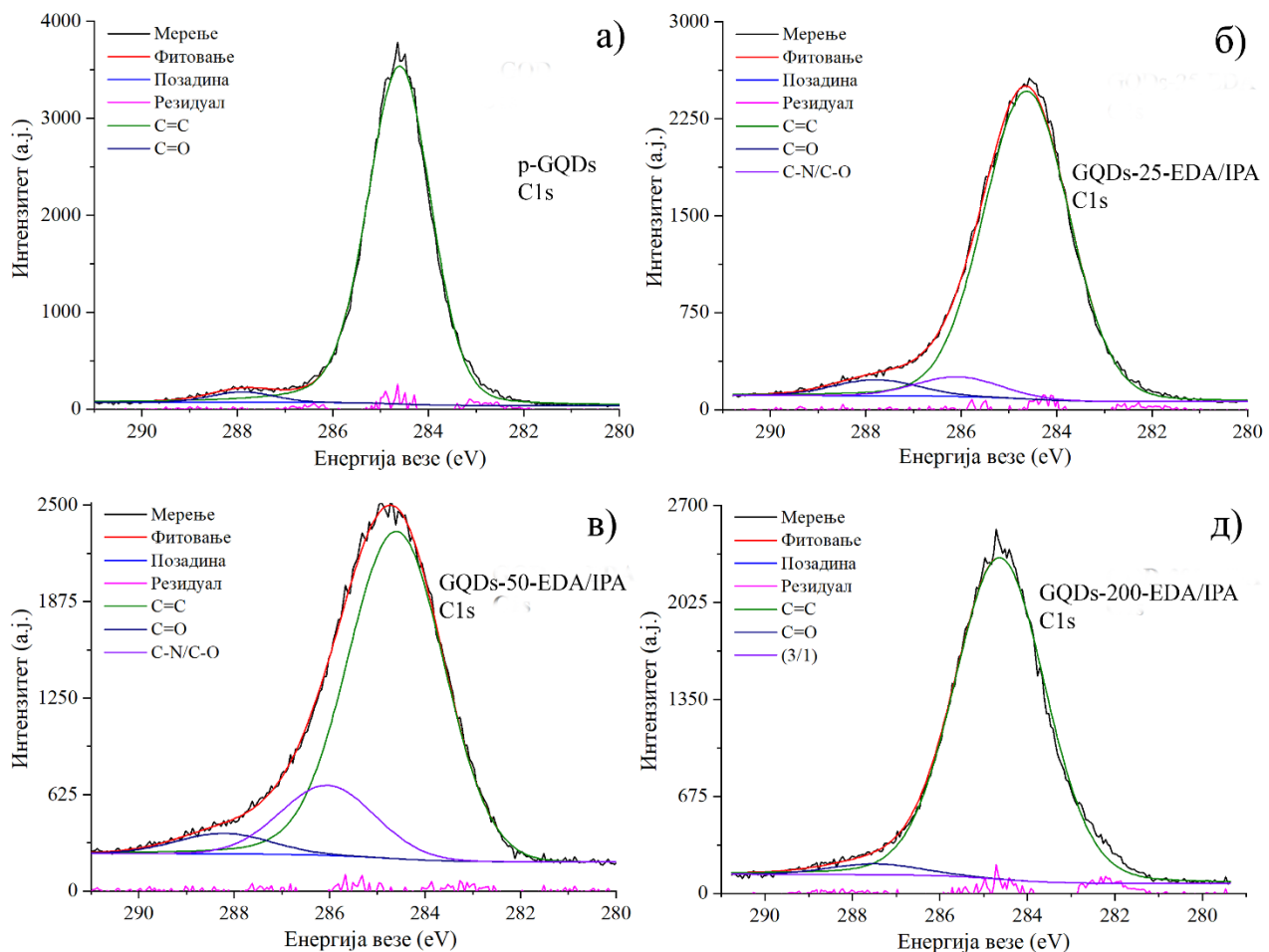
4.1.5 XPS анализа

На слици 4.1.5.1. представљени су XPS спектри p-GQDs (а), GQDs-25-EDA/IPA (б), и GQDs-50-EDA/IPA (в) и GQDs-200-EDA/IPA (д). Изражени пикови на 234 eV и 531-532 eV присутни су на спектрима свих узорака. Ови пикови јасно указују на присуство атома угљеника и кисеоника у узорцима, а потичу од основе графенске равни и кисеоничних функционалних група или адсорбоване или хемијски везане воде. Слабије изражен пик на 399 eV указује на присуство N у узорцима озрачених ГКТ. Ово потврђује успешну уградњу N у структуру графенских тачака.



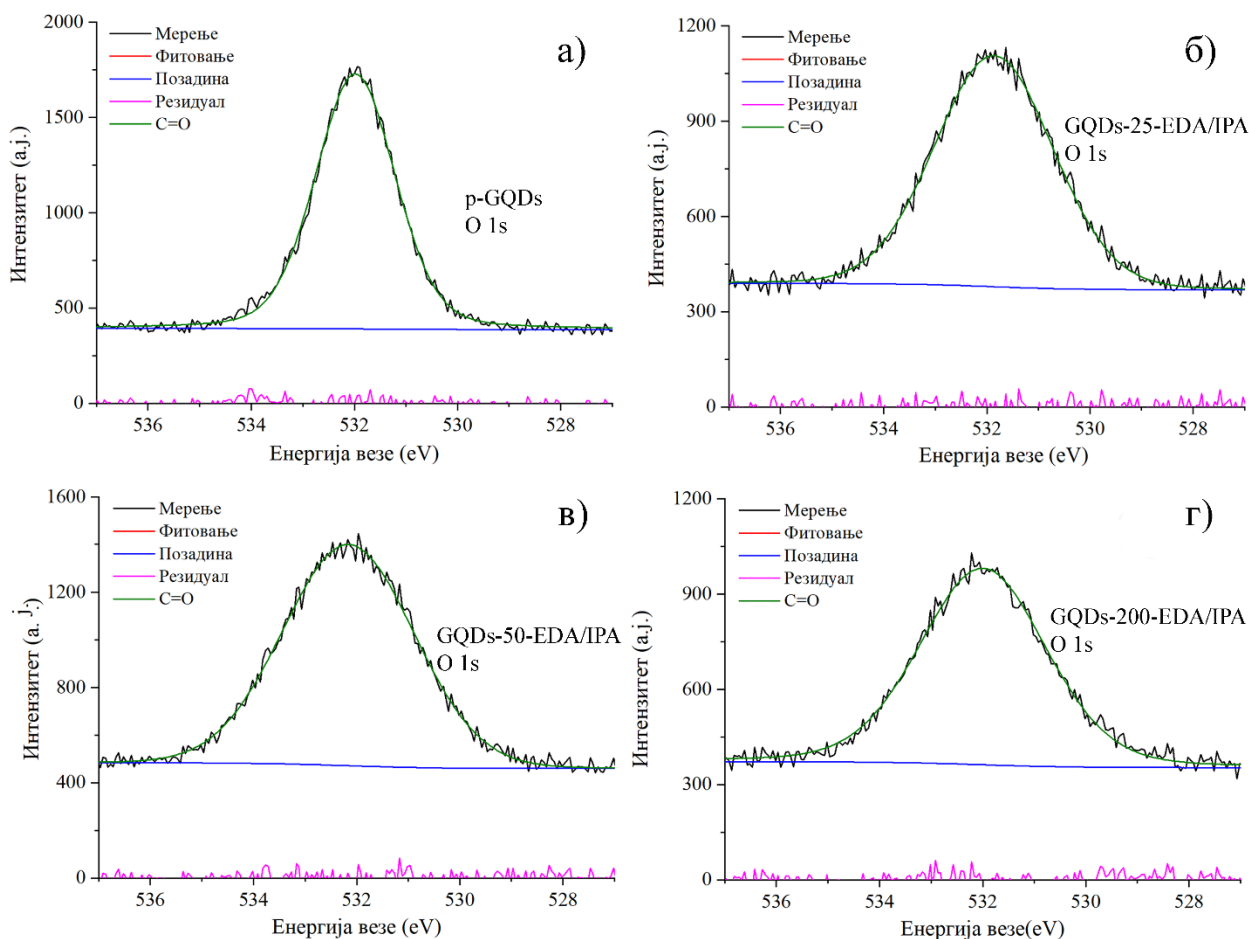
Слика 4.1.5.1. XPS спектри p-GQDs (а) GQDs-25-EDA/IPA (б), GQDs-50-EDA/IPA (в), и GQDs-200-EDA/IPA (г)

На слици 4.1.5.2. представљени су XPS спектри високе резолуције гама озрачених графенских квантних тачака: а) p-GQDs, б) GQDs-25-EDA/IPA, в) GQD-50-EDA/IPA и г) GQDs-200-EDA/IPA. Анализа C 1s пика p-GQDs показује следећи састав: C=C су 97,29%, C=O су 2,71%, у узорку GQDs-25-EDA/IPA: C=C су 89,42%; C-O/C-N су 6,50%; C=O су 4,45%, док у узорку GQD-50-EDA/IPA: C=C су 78,99%; C-O/C-N су 16,26%; C=O су 4,75%. У узорку GQDs-200-EDA/IPA процентуални удео појединих веза био је: C=C 96,91%; C=O 3,09%.



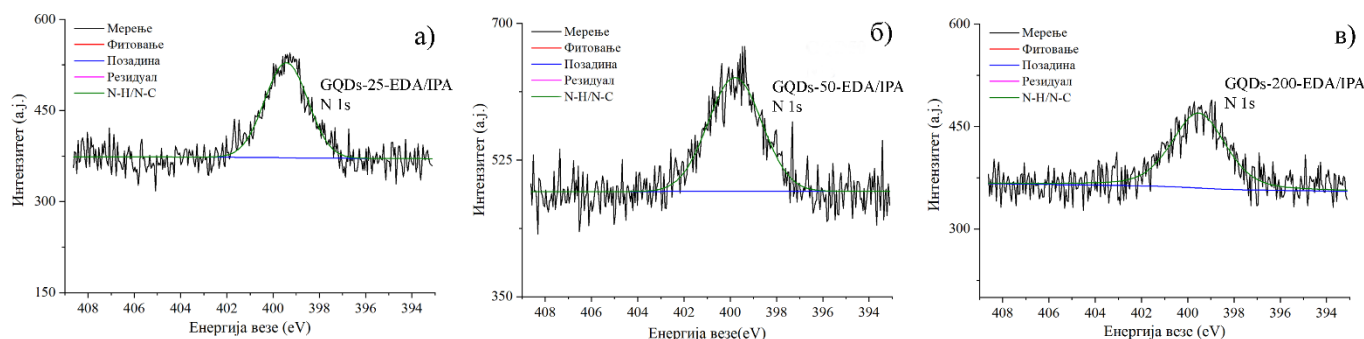
Слика 4.1.5.2. Деконволуисани XPS спектри C 1s пика узорака а) p-GQDs, б) GQDs-25-EDA/IPA, в) GQDs-50-EDA/IPA, г) GQDs-200-EDA/IPA. Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022.

Деконволуцијом O 1s пика у узорцима: а) p-GQDs, б) GQDs-25-EDA/IPA, в) GQD-50-EDA/IPA и г) GQDs-200-EDA/IPA закључено је да пикови на 532,0, 531,9, 532,2 и 532,0 eV, редом указују на присуство карбонилне функционалне групе у структурама свих узорака ГКТ (Слика 4.1.5.3.).



Слика 4.1.5.3. XPS спектри O 1s пика узорака а) p-GQDs, б) GQDs-25-EDA/IPA, в) GQDs-50-EDA/IPA, г) GQDs-200-EDA/IPA. Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

У XPS спектрима гама озрачених ГКТ, пикови на 399,4 (Слика 4.1.5.4.а), 399,8 (Слика 4.1.5.4.б), и 399,5 eV (Слика 4.1.5.4.в) приписани су N-H/N-C везама у аминок групама ГКТ .



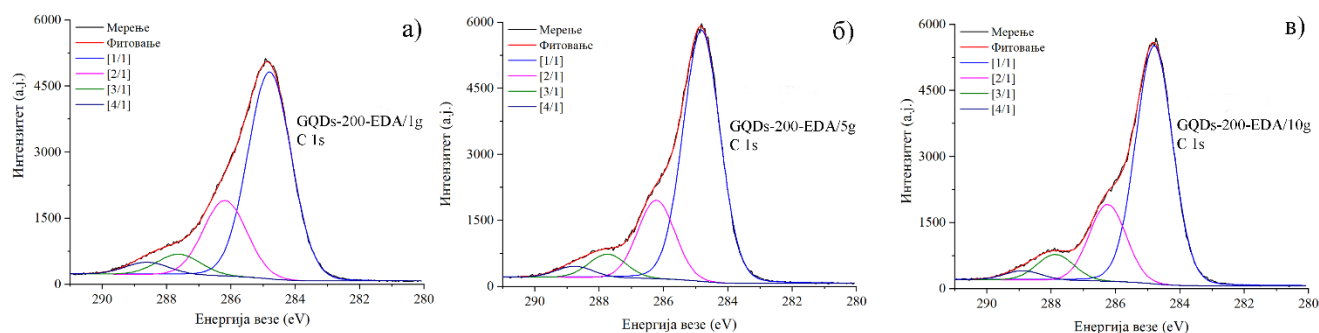
Слика 4.1.5.4. XPS спектри N 1s пика узорака: а) GQDs-25-EDA/IPA, б) GQDs-50-EDA/IPA, в) GQDs-200-EDA/IPA. Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

Резултати приказани у Табели 4.1.5.1. доказују успешну уградњу амино група у структури гама озрачених ГКТ, док присуство других функционалних група са азотом није установљено. У узорку GQDs-200-EDA, примећује се смањен проценат кисеоника (11,63%) као и повећан садржај C=C веза, што показује значајну редукцију под утицајем гама зрачења. Осим тога примећено је да повећањем дозе гама зрачења није дошло до значајне промене у проценту уграђеног азота (вредности N биле су 3,01, 3,02 и 3,16 % за GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA, редом)

Табела 4.1.5.1. Процентуални удео појединих атома у структури графенских квантних тачака (%).

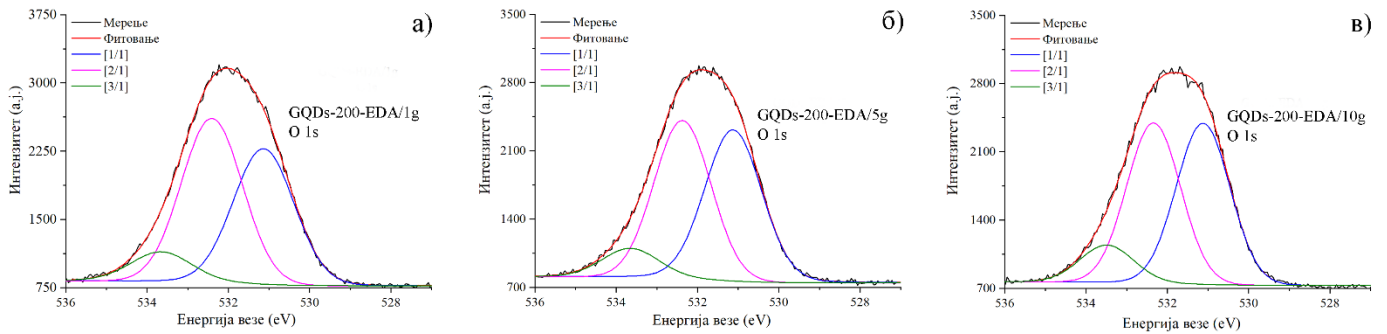
Узорак	%C	%O	%N
p-GQDs	63,00	37,00	0,00
GQDs-25-EDA/IPA	84,42	12,57	3,01
GQDs-50-EDA/IPA	81,90	15,08	3,02
GQDs-200-EDA/IPA	85,21	11,63	3,16

На Слици 4.1.5.5. представљени су XPS спектри добијени деконволуцијом пика који потиче од енергије везе 1s орбитале C атома у узорцима GQDs-200-EDA/1g (а), GQDs-200-EDA/5g (б) и GQDs-200-EDA/10g (в). У узорку GQDs-200-EDA/1g детектоване су групе: C–C на 284,80, C–O на 286,18, N–C=O на 287,72, и N–C=O на 288,60 eV, у узорку GQDs-200-EDA/5g исте функционалне групе јављају се на 284,81, 286,22, 287,74 и 288,76 eV, редом. У узорку GQDs-200-EDA/10g ове групе детектоване су на 284,80, 286,24, 287,87, и 288,87 eV.



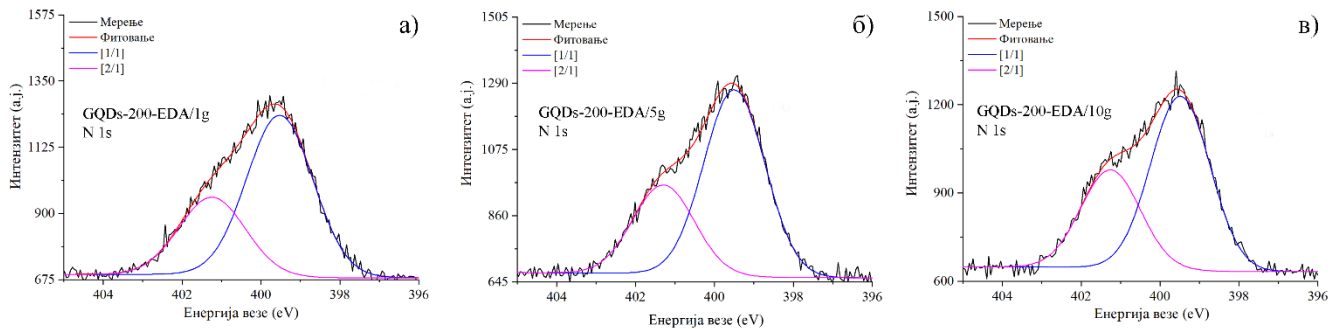
Слика 4.1.5.5. Деконволуисани XPS спектри C 1s пика узорака GQDs-200-EDA/1g (а), GQDs-200-EDA/5g (б) и GQDs-200-EDA/10g (в) Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

Деконволуцијом O 1s пика добијена су три различита пика на око 531, 532, и 533 eV које је немогуће прецизно приписати ниједној функционалној групи и могу потицати од кисеоничних група у узорку, адсорбоване или хемијски везане воде (Слика 4.1.5.6. а, б, и в).



Слика 4.1.5.6. Деконволуисани XPS спектри O 1s пика узорка GQDs-200-EDA/1g (а), GQDs-200-EDA/5g (б) и GQDs-200-EDA/10g (в).

N1s пик разложен је на два пика позиционирана на 399,52 eV и 401,24 eV у узорку GQDs-200-EDA/1g, 399,50 eV и 401,29 eV у узорку GQDs-200-EDA/5g и 399,48 eV и 401,26 eV узорку GQDs-200-EDA/10g. Потврђено је да ова два пика потичу од азота директно везаног за органски матрикс (Слика 4.1.5.7. а, б, и в).



Слика 4.1.5.7. Деконволуисани XPS спектри N 1s пика узорка GQDs-200-EDA/1g (а), GQDs-200-EDA/5g (б) и GQDs-200-EDA/10g (в). Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

Процентуални удео појединих атома и функционалних група у структури узорка GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g добијен XPS анализом приказан је у табели 4.1.5.2. Процент C атома у узорцима зраченим при различитим концентрацијама ЕДА је повећан у односу на проценат у узорку р-GQDs, на рачун смањења процента кисеоника. Још једна промена која се може приметити је присуство C-C веза у структури озрачених тачака што код р-GQDs није случај. Ова промена може се приписати дефектима у графенској решетки насталим током гама зрачења у средини вода/ЕДА. Процент кисеоника у озраченим узорцима смањен је због трансформације једног дела карбоксилних у амидне функционалне групе. Са повећањем масеног удела ЕДА у узорцима, повећан је проценат уграђеног азота, а самим тим и амидних група, док је проценат карбоксилних група смањен. Највећи проценат азота забележен је у узорку GQDs-200-EDA/10g (7,16%).

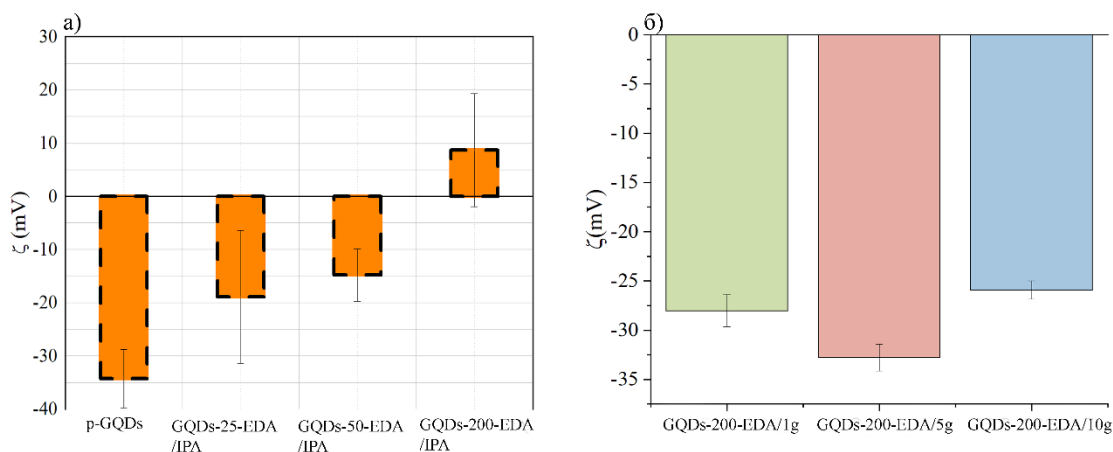
Табела 4.1.5.2. Процентуални удео појединих атома и функционалних група у структури узорка GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g.

Узорак	%C	%O	%N	%C–C	%C–O	%N–C=O	%O–C=O
GQDs-200-EDA/1g	76,25	17,36	6,39	66,32	23,54	6,38	3,76
GQDs-200-EDA/5g	77,18	16,10	6,71	69,90	20,92	6,25	2,94
GQDs-200-EDA/10g	76,60	16,35	7,05	68,90	21,41	7,16	2,53

Резултати добијени XPS анализом су у сагласности са резултатима FT IC анализе. Обе технике су потврдиле редукујућу кисеоничних група и присуство амино група у узорцима квантних тачака озраченим у присуству ИПА. У узорцима зраченим без ИПА у систему, азот је у структуру ГКТ уграђен доминантно у облику амидних група. Такође, XPS спектроскопијом потврђено је и присуство епоксидних и малог процента карбоксилних функционалних група у тим узорцима. Осим тога, може се закључити да је након озрачивања у присуству ИПА, у структуру квантних тачака уведен мањи проценат азота, док је након зрачења без ИПА проценат овог атома двоструко већи. Гама зраци у присуству ИПА не доводе до промена у графенској структури ГКТ, док зрачење у одсуству овог алкохола узрокује појаву дефеката у кристалној решетки.

4.1.6 Мерење зета потенцијала

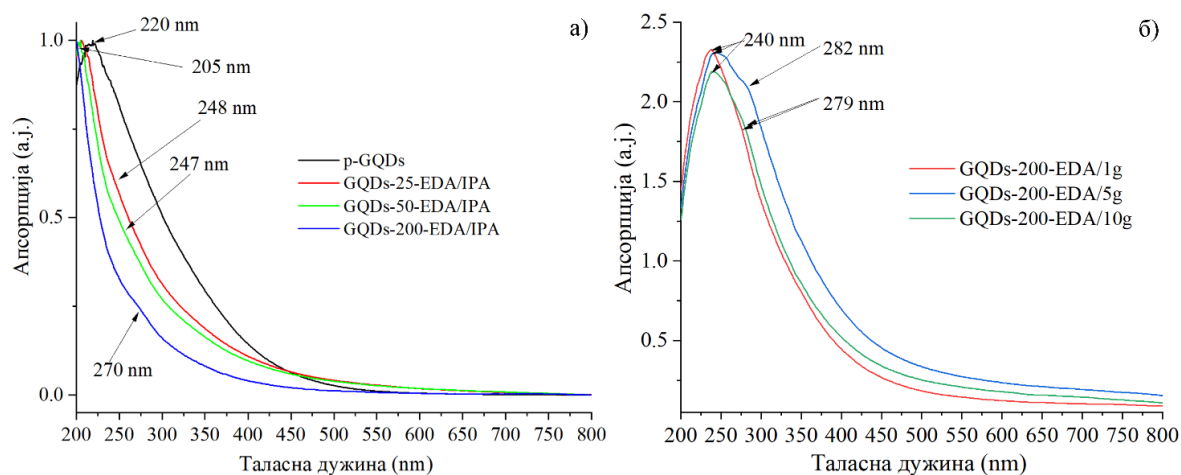
За испитивање површинског наелектрисања ГКТ, одређене су вредности зета потенцијала (ζ) на рН 7. Измерена вредност ζ за р-GQDs износи -34,6 mV (Слика 4.1.6.1a). Захваљујући присуству депротонисаних функционалних група као што је карбоксилна, ГКТ су негативно наелектрисане. У узорцима GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA примећује се значајно повећање ζ , -18,8, -15,1 и +9,1 mV, редом. (Слика 4.1.6.1a.). Из приказаних резултата може се потврдити успешно увођење амино група у структуру ГКТ и смањење садржаја кисеоничних функционалних група при свим дозама примењеног гама зрачења. Позитивно наелектрисање тачака у узорку GQDs-200-EDA/IPA потиче од $-\text{NH}_3^+$ група које су присутне на њиховој површини. На слици (Слика 4.1.6.1б.) приказани су резултати мерења ζ честица у узорцима GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g. Његове вредности негативне су за сва три узорка и износе -28,0, -32,8 и -25,9 mV редом. Ове вредности веће су од ζ измереног за узорак р-GQDs, захваљујући трансформацији депротонисаних карбоксилних група у амидне. Вредност ζ најприближнија вредности за узорак р-GQDs је измерена код GQDs-200-EDA/5g, што се може приписати најмањем проценту уграђених амидних група у структуру.



Слика 4.1.6.1. Резултати мерења ζ потенцијала p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, и GQDs-200-EDA/IPA (a). Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022., и GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g (б). Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

4.1.7 UV-Vis спектроскопија

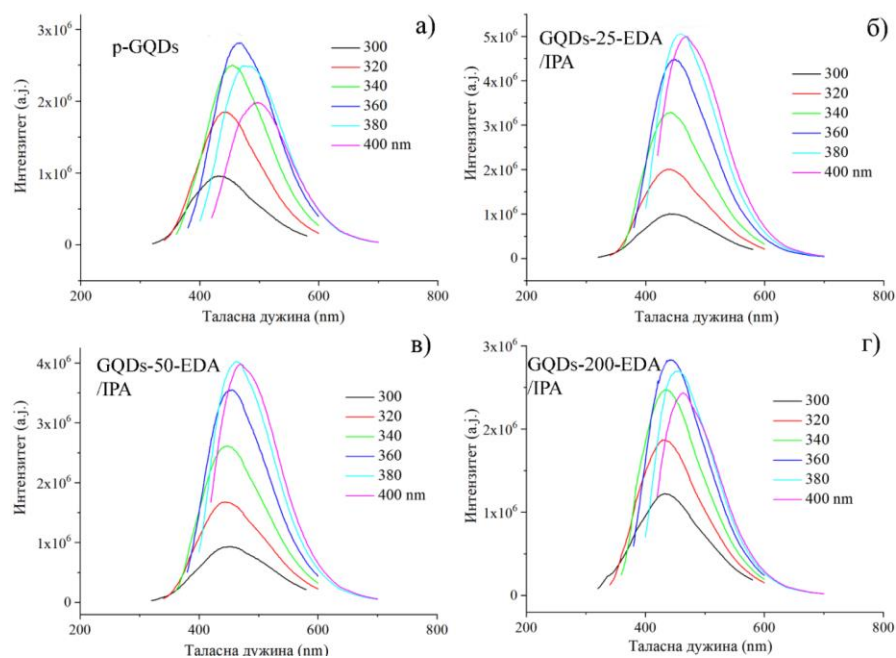
Апсорпција зрачења у UV делу спектра неозрачених и гама-озрачених тачака испитана је помоћу UV-Vis спектроскопије. На слици 4.1.7.1a. представљени су апсорпциони спектри p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA. На спектру p-GQDs уочава се изражен апсорпциони пик на 220 nm која потиче од π - π^* прелаза ароматичних C-C веза. Овај пик је уочен и код GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA, али је померен према мањим таласним дужинама на око 200 nm. Ово померање може бити објашњено променама у заступљености ароматичних веза. Пик на 365 nm појављује се на спектру p-GQDs и потиче од n - π^* прелаза C=O групе. Слични апсорпциони пикови појављују се на спектрима озрачених тачака, позиционирани на 248, 249 и 270 nm код GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA, редом. Ови пикови потичу од карбонилних функционалних група, а њихов различит положај указује на различито хемијско окружење. На слици 4.1.7.1б. представљени су UV-Vis спектри узорка GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g. Апсорпциони пик на 240 nm може се уочити на спектрима свих узорка. Овај пик потиче од π - π^* прелаза ароматичних C-C веза. Пикови на 279 nm у узорку GQDs-200-EDA/1g и GQDs-200-EDA/10g, као и на 282 nm на спектру GQDs-200-EDA/5g потичу од n - π^* прелаза C=O функционалне групе. Промена позиције овог пика у односу на узорак p-GQDs (Слика 4.1.7.2.) јавља се као последица увођења азота у структуре ГКТ уз помоћ ЕДА у присуству гама зрачења.



Слика 4.1.7.1. UV-Vis спектри p-GQDs, GQDs-25-EDA, GQDs-50-EDA, и GQDs-200-EDA (а). Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022., и GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g (б) Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом. MDPI AG. Copyright 2022.

4.1.8. Фотолуминисцентна спектроскопија

Интензитет ФЛ озрачених и неозрачених ГКТ измерени су при ексцитационој светлости различитих таласних дужина опсега 300-400 nm (Слика 4.1.8.1.).



Слика 4.1.8.1. Емисиони спектри узорка p-GQDs (а), GQDs-25-EDA/IPA (б), GQDs-50-EDA/IPA (в), и GQDs-200-EDA/IPA (г) снимљени при таласним дужинама ексцитационе светлости у опсегу 300-400 nm. Слика преузета и модификована из референце [268] са дозволом Ceramics International Copyright 2022.

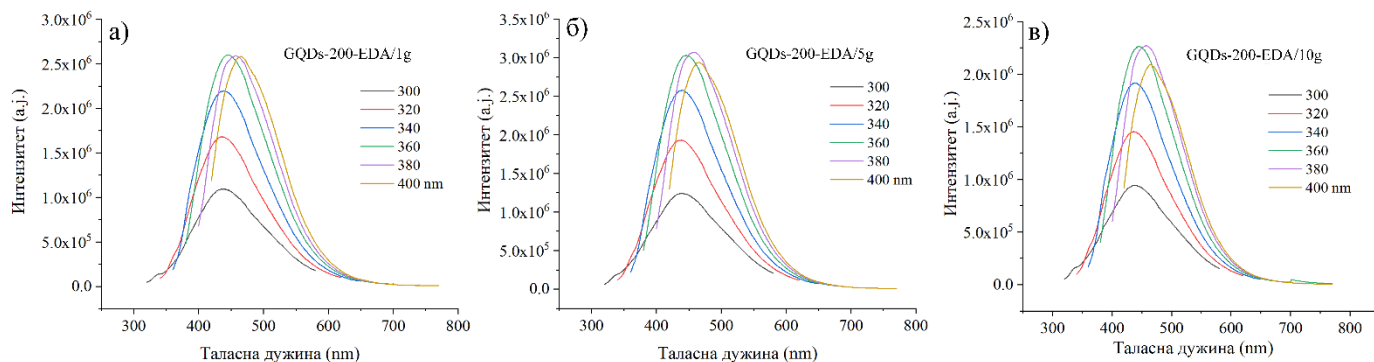
У сва четири узорка ГКТ примећено је померање центра емисионог пика при различитим таласним дужинама ексцитационе светлости, што јасно указује на ФЛ зависну од таласне дужине светлости којом се тачке побуђују. Добијени резултати указују да у случају гама

озрачених ГКТ, зависност од екситације није изражена као у случају неозрачених ГКТ. У узорку p-GQDs померање емисионог пика иде од 430 nm до 495 nm док је код GQD-200-EDA/IPA од 431 nm до 463 nm при таласним дужинама екситације од 300-400 nm. Неозрачене ГКТ емитују светлост од љубичастог до зеленог дела спектра, док су GQD-200-EDA/IPA ограничене на емисију у плавом делу спектра. Такође, интензитети ФЛ варирају у зависности од таласне дужине екситационе светлости. У случају неозрачених ГКТ максимум емисије забележен је при таласној дужини од 360 nm (Слика 4.1.8.1a), у узорцима GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA на 380 nm (Слика 4.1.8.1b и в), док је код GQDs-200-EDA/IPA максимум такође на 360 nm (Слика 4.1.8.1г). Промене се уочавају и посматрањем вредности FWHM (Табела 4.1.8.1.). Резултати показују смањење ових вредности у узорку GQDs-200-EDA/IPA при екситацијама на 340 и 360 nm, уколико се упореди са узорком p-GQDs. Сужавање емисионог пика указује на смањен удео дефеката у структури GQDs-200-EDA/IPA.

Табела 4.1.8.1. Подаци добијени анализом емисионих спектра узорака p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA, и GQDs-200-EDA/IPA.

	Позиција емисионог пика (nm)	FWHM (nm)	Интензитет/cps
p-GQDs	430 ^{Ex 300}	127	903749
	442 ^{Ex 320}	116	1847283
	455 ^{Ex 340}	115	2501273
	466 ^{Ex 360}	114	2807654
	478 ^{Ex 380}	131	2488539
	495 ^{Ex 400}	120	1976938
GQD-25-EDA/IPA	445 ^{Ex 300}	150	995415
	440 ^{Ex 320}	120	2000990
	442 ^{Ex 340}	110	3283672
	448 ^{Ex 360}	121	4466185
	460 ^{Ex 380}	121	5063667
	468 ^{Ex 400}	131	5019524
GQD-50-EDA/IPA	450 ^{Ex 300}	160	933955
	445 ^{Ex 320}	129	1681550
	446 ^{Ex 340}	116	2613572
	451 ^{Ex 360}	109	3552914
	462 ^{Ex 380}	121	4027447
	473 ^{Ex 400}	130	3990662
GQD-200-EDA/IPA	431 ^{Ex 300}	127	1221731
	430 ^{Ex 320}	116	1859705
	433 ^{Ex 340}	111	2470557
	442 ^{Ex 360}	109	2839841
	455 ^{Ex 380}	120	2700198
	463 ^{Ex 400}	130	2436757

На слици 4.1.8.2. представљени су ФЛ спектри узорака GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g снимљени при таласним дужинама екситационе светлости опсега 300-400 nm. На емисионим спектрима свих узорака примећено је померање емисионог пика према већим таласним дужинама, што значи да ФЛ и ових ГКТ зависи од таласне дужине екситационе светлости.



Слика 4.1.8.2. Емисиони спектри узорака GQDs-200-EDA/1g (а), GQDs-200-EDA/5g (б), и GQDs-200-EDA/10g (в) снимљени при таласним дужинама ексцитационе светлости у опсегу 300-400 nm. Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

Према подацима из Табеле 4.1.8.2. може се приметити да је зависност мање изражена у односу на узорак р-GQDs, где је померање емисионог пика било од 430-495 nm. У узорку GQDs-200-EDA/1g емисиони пик је померен од 441 до 465 nm, у узорку GQDs-200-EDA/5g, од 438 до 465 nm, и у узорку GQDs-200-EDA/10g од 439 до 466 nm. У случају GQDs-200-EDA/1g максимум емисије забележен је при таласној дужини ексцитације од 360 nm, док су случају GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g забележени при ексцитацији од 380 nm. На основу позиција емисионих пикова може се закључити да ове ГКТ емитују светлост у плавом делу спектра електромагнетног зрачења при свим таласним дужинама ексцитације. Вредности интензитета ФЛ ових ГКТ су веће у односу на р-GQDs, при чему је највећа вредност забележена у узорку GQDs-200-EDA/5g. На основу ових резултата може се закључити да увођење азота у структуру ГКТ доводи до повећања интензитета ФЛ, као и до мање изражене зависности позиције пика од таласне дужине светлости коришћене за ексцитацију. Посматрањем вредности FWHM озрачених узорака (Табела 4.1.8.2.), у односу на узорак р-GQDs нису примећене значајне промене.

Табела 4.1.8.2. Подаци добијени анализом емисионих спектра узорака GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g.

	Позиција емисионог пика (nm)	FWHM (nm)	Интензитет/cps
GQDs-200-EDA/1g	441 ^{Ex 300}	127	1095082
	436 ^{Ex 320}	116	1682314
	439 ^{Ex 340}	118	2197876
	447 ^{Ex 360}	123	2599566
	457 ^{Ex 380}	122	2590304
	465 ^{Ex 400}	129	2584144
GQDs-200-EDA/5g	438 ^{Ex 300}	132	1239596
	439 ^{Ex 320}	119	1931034
	442 ^{Ex 340}	119	2576008
	446 ^{Ex 360}	122	3029036
	458 ^{Ex 380}	123	3071398
	465 ^{Ex 400}	130	2936478
GQDs-200-EDA/10g	439 ^{Ex 300}	130	941924
	436 ^{Ex 320}	118	1455166
	439 ^{Ex 340}	119	1916766
	444 ^{Ex 360}	124	2265520
	458 ^{Ex 380}	123	2272670
	466 ^{Ex 400}	130	2092036

Такође, одређене су вредности квантног приноса фотолумнисценце (енг. *photoluminescence quantum yield - PL QY*). Вредности квантног приноса ФЛ за све врсте тачака израчунате су помоћу једначине:

$$QY_{GQDs} = QY_{REF} (A_{REF}/A_{GQDs}) (F_{GQDs}/F_{REF}) (n_{GQDs}/n_{REF})^2 \quad (4.1.8.1.)$$

где је QY квантни принос ФЛ, F-интеграл интензитета ФЛ, A-вредност апсорпције на таласној дужини коришћеној за побуду, n-рефрактивни индекс растварача, а ознаке, „REF” и „GQD” означавају референтно једињење (родамин В, QY= 31%) и узорке графенских квантних тачака. У Табели 4.1.8.3. представљене су вредности квантног приноса р-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA мереног на две таласне дужине ексцитационе светлости: 320 и 340 nm.

Табела 4.1.8.3. Вредности квантног приноса ФЛ у узорцима p-GQDs, GQDs-25-EDA/IPA, GQDs-50-EDA/IPA и GQDs-200-EDA/IPA мереног на таласним дужинама ексцитационе светлости од 320 и 340 nm.

Узорак	QY ₃₂₀ (%)	QY ₃₄₀ (%)
p-GQDs	2,07	1,45
GQDs-25-EDA/IPA	5,11	4,69
GQDs-50-EDA/IPA	1,87	1,59
GQDs-200-EDA/IPA	18,40	16,61
Родамин В	31	31

У табели 4.1.8.4. представљене су вредности квантног приноса узорака GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g изражене у процентима и измерене на таласној дужини ексцитационе светлости од 360 nm. Вредности квантног приноса гама озрачених ГКТ дозом од 200 kGy потврђују његово повећање у односу на p-GQDs, услед увођења N у њихову структуру у условима гама зрачења.

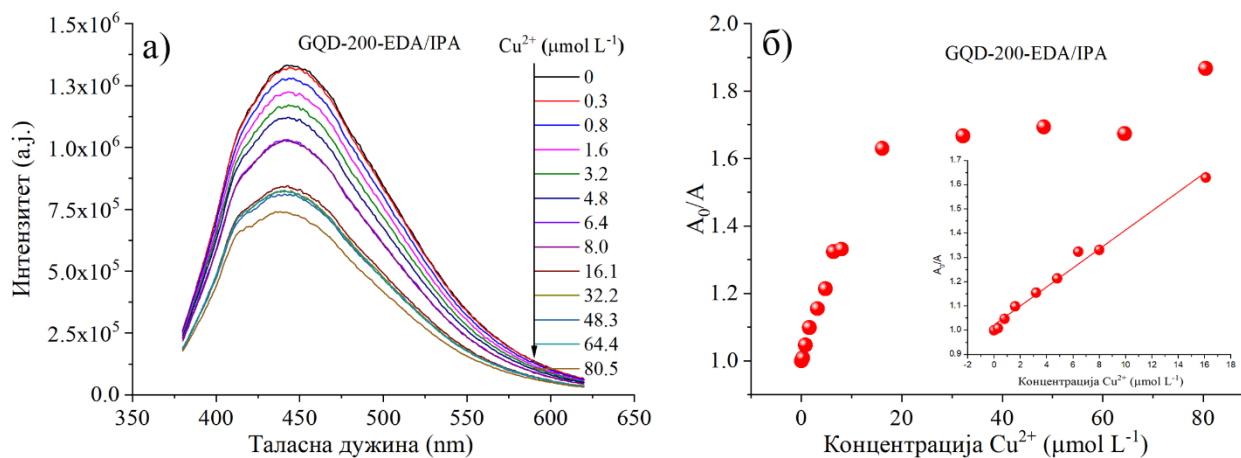
Табела 4.1.8.4. Вредности квантног приноса ФЛ у узорцима GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g, и GQDs-200-EDA/10g мерене на таласној дужини ексцитационе светлости од 360 nm.

Узорак	QY ₃₆₀ (%)
GQDs-200-EDA/1g	7,24
GQDs-200-EDA/5g	6,77
GQDs-200-EDA/10g	5,82
Родамин В	31

4.2. Фотолуминисцентна детекција катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} и пестицида малатиона и 3-амино-1,2,4-триазола

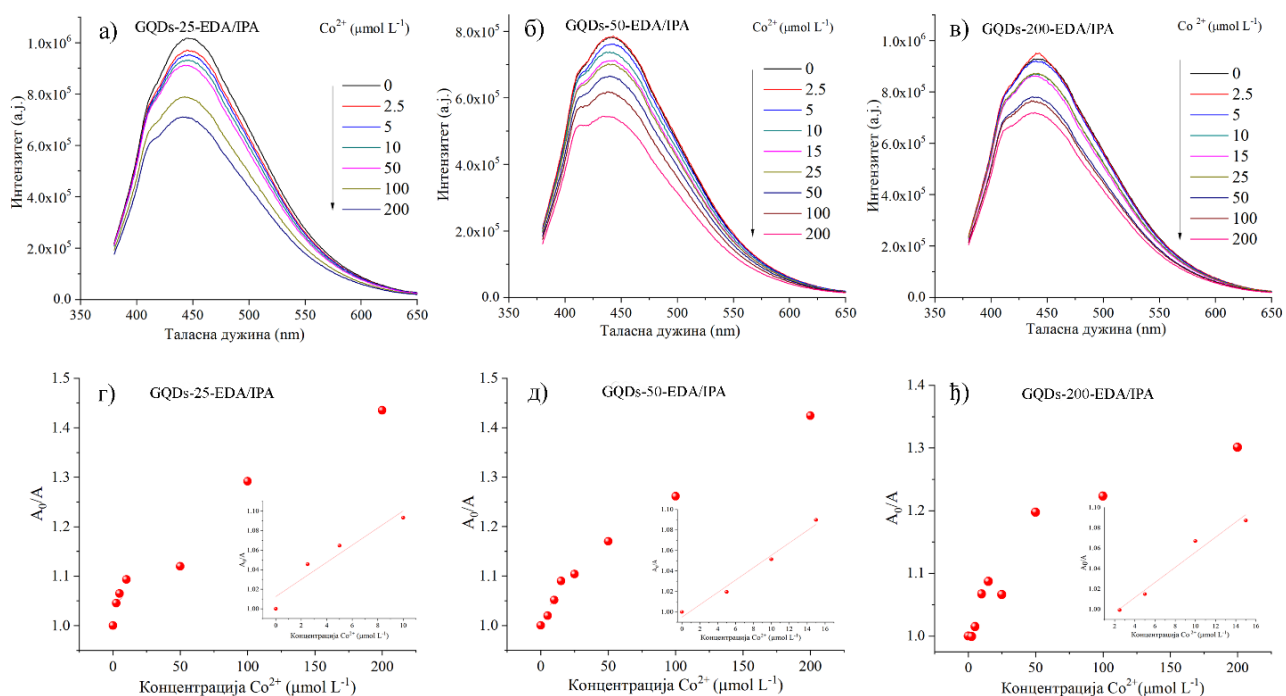
Интензитет ФЛ GQDs-200-EDA/IPA измерен је у присуству јона бакра (Cu^{2+}) у опсегу концентрација $0\text{--}80,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. На Слици 4.2.1.а приказани су емисиони спектри GQDs-200-EDA/IPA добијени мерењем интензитета ФЛ по додатку различитих концентрација јона бакра у систем. Са повећањем концентрације Cu^{2+} , интензитет емисије ГКТ се смањује. Јони бакра доводе до смањења интензитета ФЛ, које је описано једначином 1.3.5.2.2.

Крива зависности интеграла површина испод емисионог спектра ФЛ (A_0/A) од концентрација Cu^{2+} за GQDs-200-EDA/IPA приказана је на Слици 4.2.1.б. Слика лево у оквиру ових слика приказује резултате линеарног фита експерименталних података. На основу приказаних резултата види се да интензитет ФЛ тачака опада линеарно у опсегу концентрација Cu^{2+} $0,3\text{--}16,1 \mu\text{mol L}^{-1}$. Линеарност између A_0/A и концентрације Cu^{2+} јона описана је једначином $A_0/A = 1,0216 + 0,03914 [\text{Cu}^{2+}]$. Вредност $R^2 = 0,984$ добијена линеарним фитовањем указује на постојање линеарног односа између интензитета ФЛ тачака и концентрације Cu^{2+} у том опсегу. Вредност границе детекције израчунате помоћу једначине 1.3.5.3.1. је 156 nmol L^{-1} .



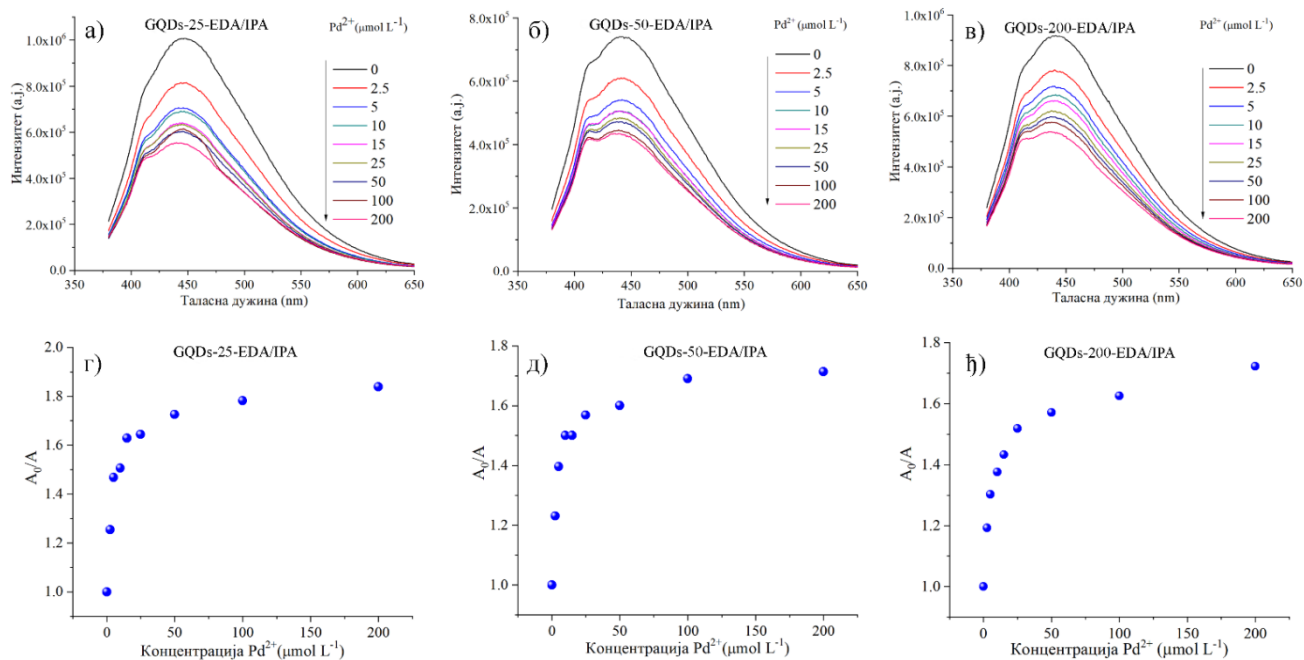
Слика 4.2.1. Емисиони спектри а) GQDs-200-EDA/IPA у присуству Cu^{2+} , б) ($0\text{--}80,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) и зависност A_0/A од концентрације Cu^{2+} јона. У доњем десном углу представљени су резултати линеарног фитовања. Слика преузета и модификована из референце [268] са дозволом Ceramics International Copyright 2022.

На Слици 4.2.2. представљени су емисиони спектри узорка: GQDs-25-EDA/IPA (а), GQDs-50-EDA/IPA (б) и GQDs-200-EDA/IPA (в) у присуству јона Co^{2+} у опсегу концентрација $0\text{--}200 \mu\text{mol L}^{-1}$. Из приложених резултата може се приметити да постоји тренд опадања интензитета ФЛ у сва три узорка ГКТ. Линеарним фитовањем криве зависности A_0/A од концентрације Co^{2+} јона добија се да код GQDs-25-EDA/IPA (г) и GQDs-50-EDA/IPA (д) интензитет опада линеарно у опсегу концентрација $0\text{--}10$ ($R^2 = 0,91$) и $0\text{--}15 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$), редом, док у случају GQDs-200-EDA/IPA (ђ) опсег линеарности обухвата концентрације од $2,5\text{--}15 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,98$). Линеарне зависности A_0/A од концентрације Co^{2+} јона представљене су једначинама $A_0/A = 1,0125 + 0,0088 [\text{Co}^{2+}]$, $A_0/A = 0,99501 + 0,0060 [\text{Co}^{2+}]$, и $A_0/A = 0,9819 + 0,0074 [\text{Co}^{2+}]$, док су вредности граница детекције $3,73$, $2,79$, и $3,71 \mu\text{mol L}^{-1}$, редом.



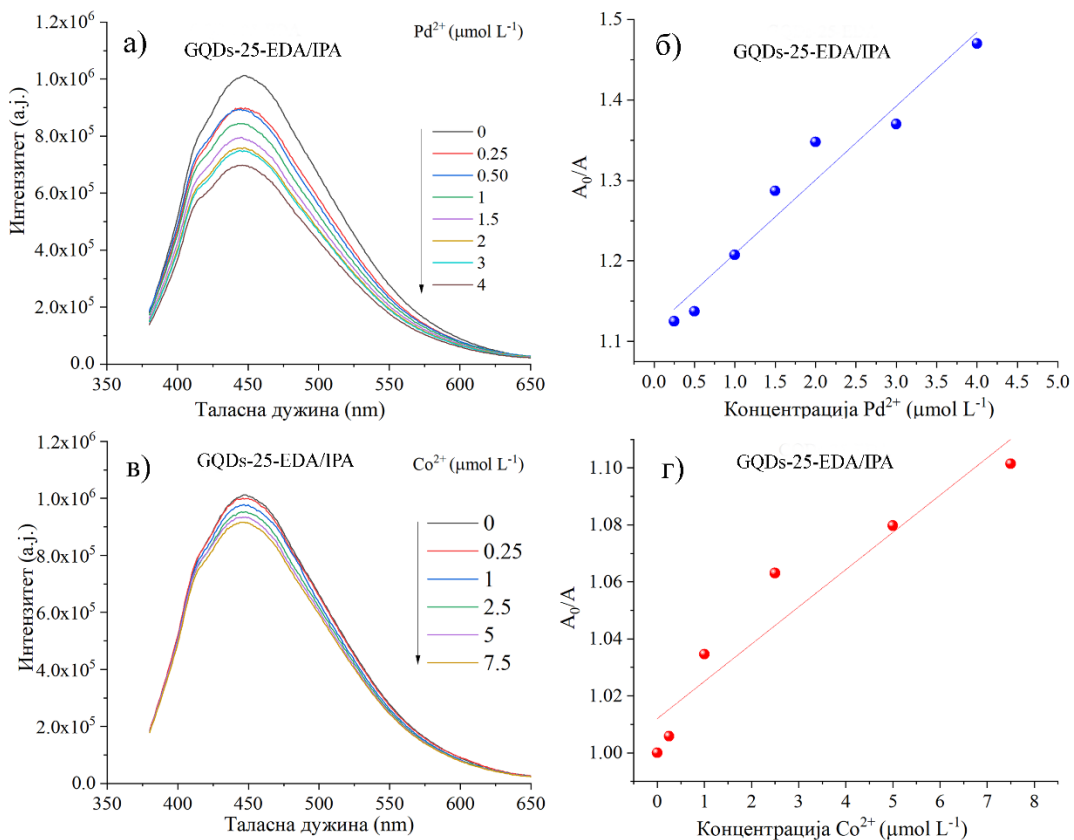
Слика 4.2.2. Емисиони спектри а) GQDs-25-EDA/IPA, б) GQDs-50-EDA/IPA, и в) GQDs-200-EDA/IPA у присуству Co^{2+} (0-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) и зависност A_0/A од концентрације Co^{2+} јона. У доњем десном углу представљени су резултати линеарног фитовања. Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

На Слици 4.2.3. приказани су емисиони спектри узорака: GQDs-25-EDA/IPA (а), GQDs-50-EDA/IPA (б) и GQDs-200-EDA/IPA (в) добијени мерењем интензитета ФЛ у присуству јона Pd^{2+} у опсегу концентрација 0-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Из приложених резултата може се приметити да са повећањем концентрације ових јона, долази до смањења интензитета ФЛ графенских тачака.



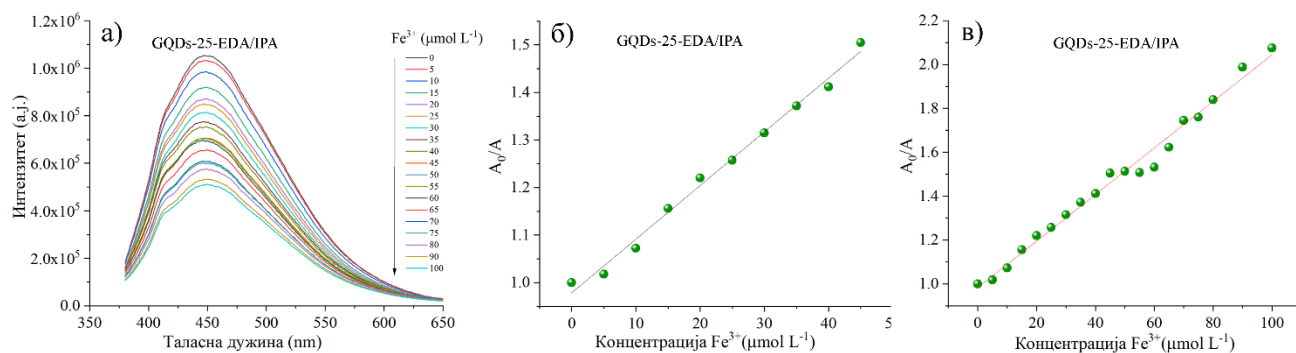
Слика 4.2.3. Емисиони спектри а) GQDs-25-EDA/IPA, б) GQDs-50-EDA/IPA, и в) GQDs-200-EDA/IPA у присуству Co^{2+} (0-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$) и зависност A_0/A од концентрације Co^{2+} јона г), д) и ж). Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

Може се приметити да је интензитет ФЛ у свим узорцима ГКТ нагло смањен при најнижим тестираним концентрацијама Pd^{2+} јона. Линарни одговор пронађен је у уском опсегу концентрација: 0-5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Водећи се овим резултатима, измерен је интензитет ФЛ GQDs-25-EDA/IPA у опсегу концентрација 0-4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (слика 4.2.4а). Линеарно смањење интензитета забележено је при порасту концентрација јона од 0,25 до 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Слика 4.2.4б). Вредност R^2 била је 0,950. Линеарна зависност представљена је једначином $A_0/A = 1,11711 + 0,00933 [\text{Pd}^{2+}]$. Граница детекције је била 657 nmol L^{-1} што је значајно ниже од 5-10 ppm (28-56 $\mu\text{mol L}^{-1}$), дозвољеног опсега концентрација Pd^{2+} у фармацеутским производима прописаног од стране WHO [276]. Такође, испитана је детекција Co^{2+} јона у опсегу концентрација 0-7,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Резултати овог испитивања приказани су на Слици 4.2.4в. Са порастом концентрације Co^{2+} јона, примећено је смањење интензитета ФЛ GQDs-25-EDA/IPA. Линеарна зависност представљена је једначином $A_0/A = 0,9113 + 0,0131 [\text{Co}^{2+}]$. Резултати линеарног фитовања података зависности A_0/A представљени су на Слици 4.2.4в. Линеарни одговор забележен је у целом опсегу испитаних концентрација Co^{2+} јона, при чему је $R^2 = 0,91$. Вредност границе детекције у овом случају била је 1,79 $\mu\text{mol L}^{-1}$.



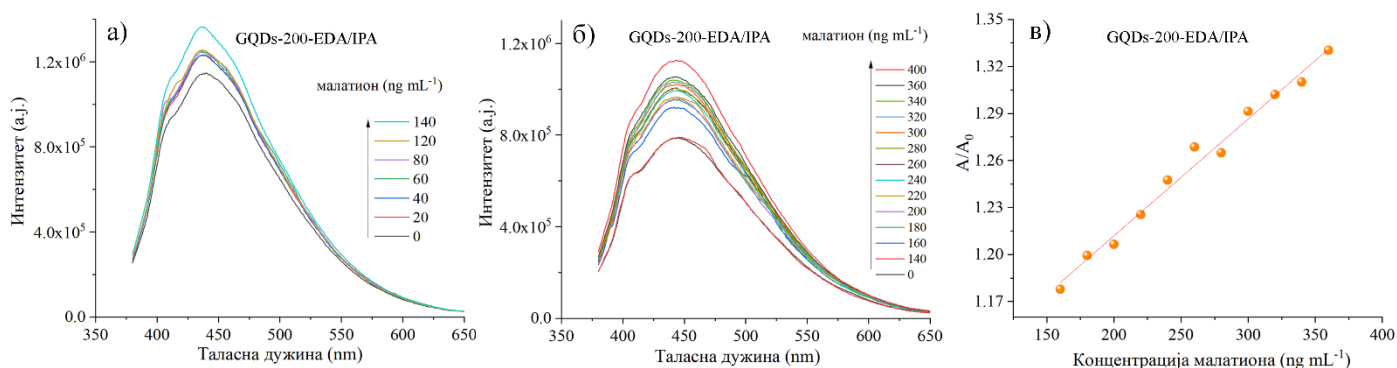
Слика 4.2.4. Емисиони спектри GQDs-25-EDA/IPA, у присуству Pd²⁺ (0-4 μmol L⁻¹) (а) и Co²⁺ (0-7,5 μmol L⁻¹) (в) и криве добијене линеарним фитовањем графика зависности A₀/A од концентрације Pd²⁺ б), и Co²⁺ (г). Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

Емисиони спектри GQDs-25-EDA/IPA у присуству Fe³⁺ јона при концентрацијама од 0 до 100 μmol L⁻¹ показују смањење интензитета ФЛ са порастом концентрације (Слика 4.2.5а). Линеарним фитовањем података зависности A₀/A од концентрације Fe³⁺ јона линеарни одговор пронађен је у опсегу 0-45 (R² = 0,99) (Слика 4.2.5б). Дobar линеарни одговор пронађен је и у целом опсегу тестираних концентрација од 0 до 100 μmol L⁻¹ (R² = 0,98) (Слика 4.2.5в). Линеарне зависности за ова два опсега представљене су једначинама: A₀/A = 0,97863 + 0,01129 [Fe³⁺] и 0,9825 + 0,0106 [Fe³⁺]. Вредности границе детекције биле су: 2,55 μmol L⁻¹ за опсег 0-45 μmol L⁻¹ што је ниже од максималне дозвољене концентрације Fe³⁺ јона у води за пиће (0,3 ppm or 5,37 μmol L⁻¹) прописаној од стране U.S. EPA [277] и 4.42 μmol L⁻¹ за опсег 0-100 μmol L⁻¹. Из приложених резултата може се закључити да GQDs-25-EDA/IPA показују већу осетљивост према Fe³⁺ јонима, при нижим тестираним концентрацијама.



Слика 4.2.5. Емисиони спектар GQDs-25-EDA/IPA, у присуству Fe^{3+} у опсегу концентрација 0-100 $\mu\text{M L}^{-1}$ а) и криве добијене линеарним фитовањем графика зависности A_0/A од концентрације Fe^{3+} за опсег 0 - 45 $\mu\text{M L}^{-1}$ б), и 55 - 100 $\mu\text{M L}^{-1}$ в). Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

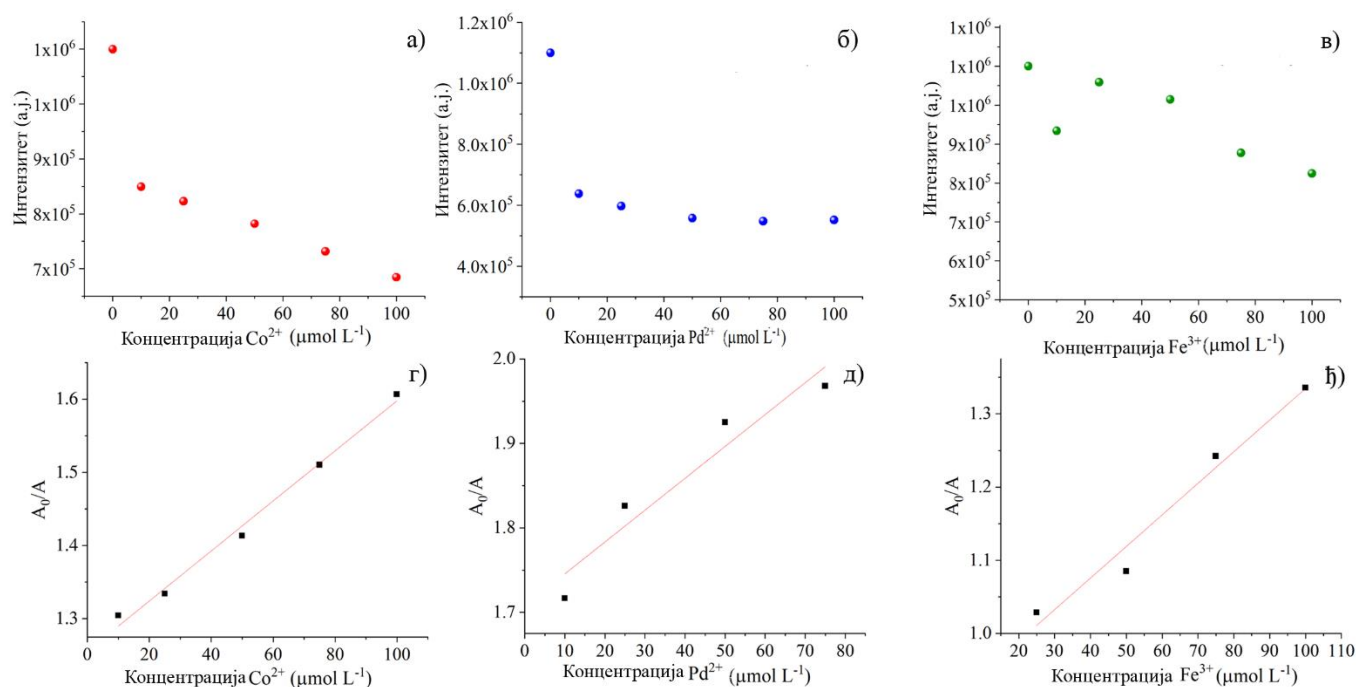
На слици 4.2.6а. представљен је емисиони спектар GQDs-200-EDA/IPA у присуству малатиона у опсегу концентрација 0-140 ng mL^{-1} (0-0,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$). Повећање интензитета ФЛ при порасту концентрације малатиона је забележено, међутим у овом опсегу линеарност није установљена. Детекција овог инсектицида испитана је и у опсегу концентрација 140 до 400 ng mL^{-1} (0,4-1,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$) (Слика 4.2.6б). На Слици 4.2.6в представљени су резултати линеарног фитовања зависности интеграла испод емисионог пика GQDs-200-EDA/IPA од концентрације малатиона. На основу ових резултата може се закључити да је интензитет ФЛ линеарно повећан у опсегу концентрација малатиона 160-360 ng mL^{-1} (0,48-1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) при чему је $R^2 = 0,986$. Граница детекције била је 31,41 ng mL^{-1} што одговара вредности од 94 nmol L^{-1} . Добијена вредност границе детекције нижа је од максималне дозвољене концентрације малатиона у води за пиће (100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (302,5 nmol L^{-1}) за децу, и 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ (605 nmol L^{-1}) за одрасле) на основу прописа ЕРА [278]. Ово истраживање представља основу за развој сензора за детекцију комерцијално доступних пестицида који се слабо растварају у води.



Слика 4.2.6. Емисиони спектар GQDs-200-EDA/IPA, у присуству малатиона у опсегу концентрација 0-140 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (а), 0-400 ng mL^{-1} (б) и крива добијена линеарним фитовањем графика зависности A/A_0 од концентрације малатиона (в). Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

На Слици 4.2.7., представљени су максимуми интензитета ФЛ GQDs-25-EDA/IPA мерених у узорцима речне воде у присуству јона Co^{2+} (а), Pd^{2+} (б) и Fe^{3+} (в) у концентрацијама 25, 50, 75 и 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$. На свим сликама се може приметити смањење интензитета ФЛ са повећањем концентрације испитаног јона. На сликама 4.2.7.г, д, и ђ представљени су резултати линеарног фитовања експерименталних података зависности A/A_0 од концентрација Co^{2+} , Pd^{2+} , и

Fe^{3+} , редом. Линеарност је забележена у опсезима 10-100, 10-75, и 25-100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (вредности R^2 су биле 0,99, 0,92 и 0,97), за Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} , редом.



Слика 4.2.7. Максимуми интензитета ФЛ QGDs-25-EDA/IPA у узорцима речне воде у присуству Co^{2+} (а), Pd^{2+} (б), и Fe^{3+} (в), и резултати линеарног фитовања експерименталних података зависности A/A_0 од концентрације Co^{2+} (г), Pd^{2+} (д) и Fe^{3+} (ђ). Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

Процентуалне вредности приноса аналитичке методе приказани су у Табели 4.2.1.

Табела 4.2.1. Процентуалне вредности приноса аналитичке методе добијени испитивањем детекције Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} јона у узорку речне воде.

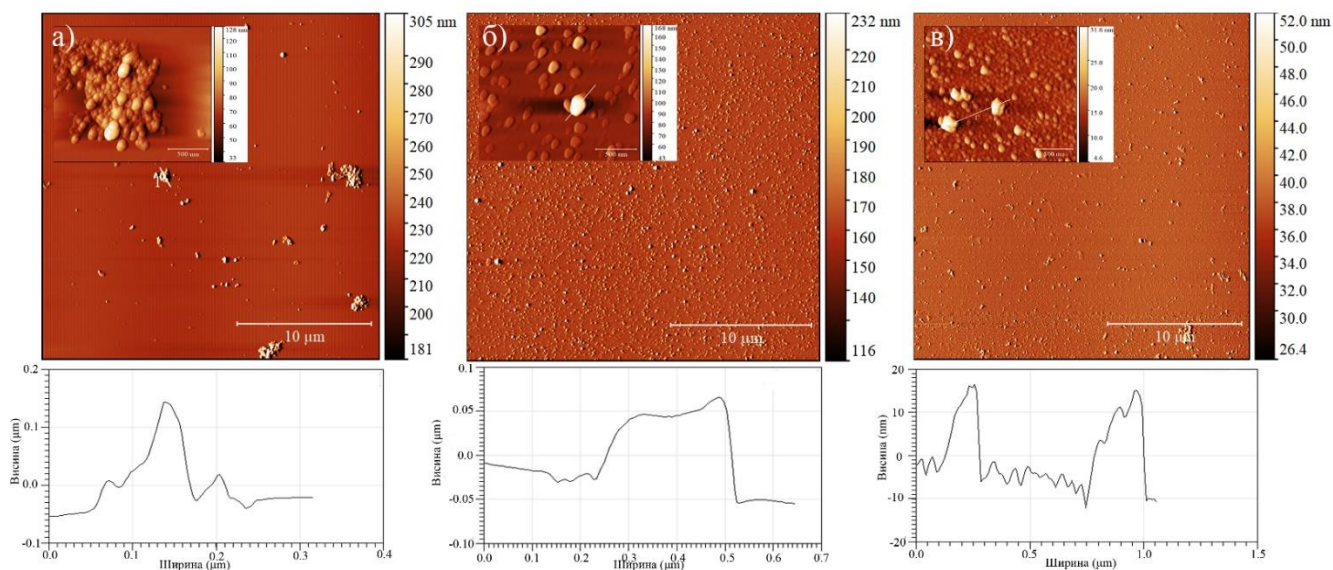
Узорак	Co^{2+} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Pd^{2+} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Fe^{3+} ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Речна вода	Додато 75	Додато 75	Додато 75
	Нађено 74,3	Нађено 68,9	Нађено 78,6
	R (%) 99,1	R (%) 91,3	R (%) 104,8

На основу приказаних резултата може се закључити да QGDs-25-EDA/IPA могу бити коришћене као ФЛ пробе за детекцију Co^{2+} , Pd^{2+} , и Fe^{3+} у узорку сакупљеном из животне средине, што овој методи даје практичан значај.

4.3. Испитивање морфологије ГКТ у присуству јона Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}

Морфолошке промене ГКТ у присуству металних јона испитане су AFM техником. На Слици 4.3.1. приказане су AFM слике узорка QGDs-50-EDA/IPA у присуству Pd^{2+} (а) и Co^{2+} (б), и снимак узорка QGDs-25-EDA/IPA у присуству Fe^{3+} (с). На основу резултата других истраживања, познато је да метални јони доводе до организовања ГКТ у агрегате [279, 280]. Co^{2+}

и Fe^{3+} условили су формирање униформно распоређених агрегата ГКТ висине 50 и 30 nm, редом док су Pd^{2+} изазвали организацију ГКТ у крупне агрегате димензија и преко 100 nm. Може се закључити да ГКТ формирају агрегате различитих димензија у зависности од моларне масе јона. Chen и сарадници испитали су хидродинамички пречник и брзину стварања ГКТ агрегата у присуству различитих катјона (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}) [280]. Они су доказали да тежи катјони доводе до бржег формирања агрегата већих димензија у односу на лакше катјоне. Јони Co^{2+} и Fe^{3+} (моларних маса 58,93 и 55,84 g mol^{-1} , редом) су лакши од Pd^{2+} јона са масом од 106,43 g mol^{-1} . Ови резултати су у сагласности са већ објављеним и јасно указују на постојање корелације између моларне масе јона и димензија агрегата ГКТ.

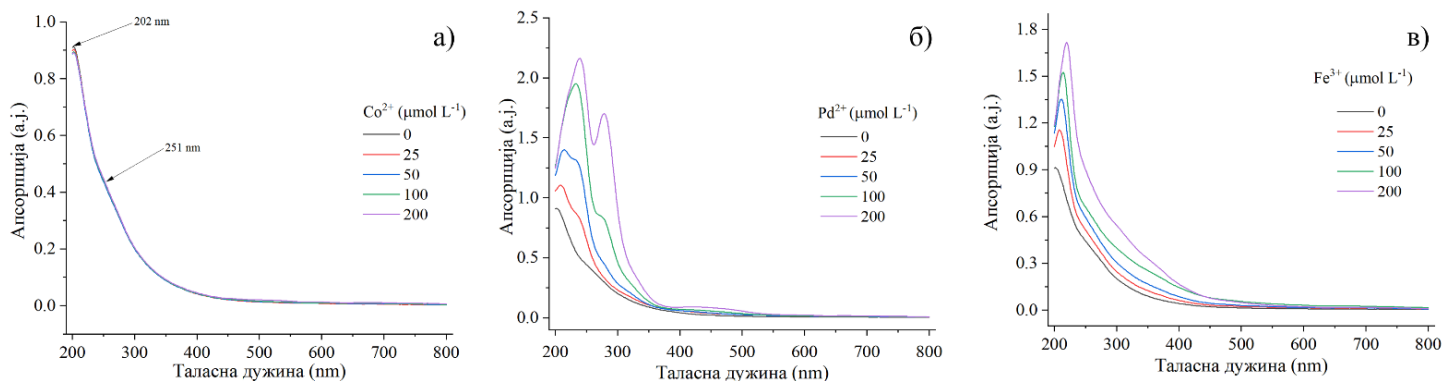


Слика 4.3.1. AFM слике GQDs-50-EDA/IPA у присуству Pd^{2+} и Co^{2+} јона (а, б) у GQDs-25-EDA/IPA у присуству Fe^{3+} јона (в) са профилима висина честица. Додатне слике у горњим десним угловима приказују агрегате графенских тачака формираних у присуству ових јона. Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

4.4. Испитивање интеракција ГКТ са катјонима Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} помоћу UV-Vis спектроскопије

У неколико истраживања предложен је механизам интеракције између аминокиселинских функционализованих ГКТ и металних јона [225, 243, 281, 282]. Као што је већ поменуто, јони тешких метала имају тенденцију ка успостављању метал-лиганд интеракција захваљујући полупопуњеним d орбиталама. Функционалне групе на ивицама и површини, ГКТ остварују координационе везе са катјонима. Амино и депротонване карбоксилне групе су донори електрона у оваквим везама. Резултат ових интеракција је смањење интензитета ФЛ ГКТ. У случају узорка GQDs-25-EDA/IPA и GQDs-50-EDA/IPA карбоксилне групе су на $\text{pH}=7$ депротонване што је потврђено вредностима ξ потенцијала од -18,8 и -15,1 mV, редом. Амино групе у узорку GQDs-200-EDA су протонване (ξ потенцијал је +9,1 mV). Међутим, ФТИЦ анализа је показала присуство и карбоксилних група у овом узорку. Претпоставља се да ове групе реагују са металима. Захваљујући интеракцији са металима, ГКТ су организоване у агрегате, што је потврђено AFM анализом. Висина агрегата ГКТ указује на слагање графенских слојева у присуству металних јона. Такође, да би се стекао бољи увид у типове интеракција, снимљени су апсорпциони спектри GQDs-25-EDA/IPA у присуству Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} (Слика 4.4.1.). На спектру GQDs-25-EDA/IPA (Слика 4.4.1a), трака на 202 nm потиче од π - π^* прелаза у

ароматичним С-С везама. Слабије изражена трака на 251 nm је приписана $n-\pi^*$ прелазима у С=О везама карбоксилних група. У присуству различитих концентрација Co^{2+} јона, значајне промене у спектрима GQDs-25-EDA/IPA (Слика 4.4.1а) нису примећене. Међутим, AFM анализа је потврдила формирање агрегата. С друге стране, апсорпциони спектри GQDs-25-EDA/IPA снимљени у присуству Pd^{2+} и Fe^{3+} показују значајне промене (Слика 4.4.1б и в). Прво интензитет апсорпције повећан је са повећањем концентрације јона. Ово повећање може се приписати повећању степена агрегације [283]. У присуству Pd^{2+} , трака на 202 nm је померена на 207, 213, 232, и 239 nm, при 25, 50, 100, и 200 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Pd^{2+} јона. У многим публикованим радовима доказано је формирање π комплекса између Pd^{2+} и С=С веза код угљеничних материјала са графенском структуром [284], графена [285] и активног угља [286]. Померање апсорпционе траке у овом региону може се приписати трансферу π електрона ГКТ у d орбитале Pd^{2+} . Трака на 251 nm постала је израженија и померена удесно на 235, 233, 275, and 278 nm, при истим концентрацијама Pd^{2+} , захваљујући промени хемијског окружења око С=О везе. Нова апсорпциона трака лоцирана на око 430 nm такође указује на формирање комплекса [287]. Слични апсорпциони спектри добијени су снимањем узорака GQDs-25-EDA/IPA у присуству Fe^{3+} јона. Интензитет траке на 251 nm је повећан са повећањем концентрације јона, али без промене позиције. Повећање интензитета такође може указати на трансфер наелектрисања између јона и ГКТ [288]. Додатно трака на 202 nm је већег интензитета и померена је на 207, 210, 214, и 219 nm са порастом концентрације Fe^{3+} од 25-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Промене у овом региону такође могу указати на катјон- π интеракције [289, 290].



Слика 4.4.1. UV-Vis апсорпциони спектри узорка GQDs-25-EDA/IPA у присуству Co^{2+} (а), Pd^{2+} (б) and Fe^{3+} (в) у опсегу концентрација 0-200 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

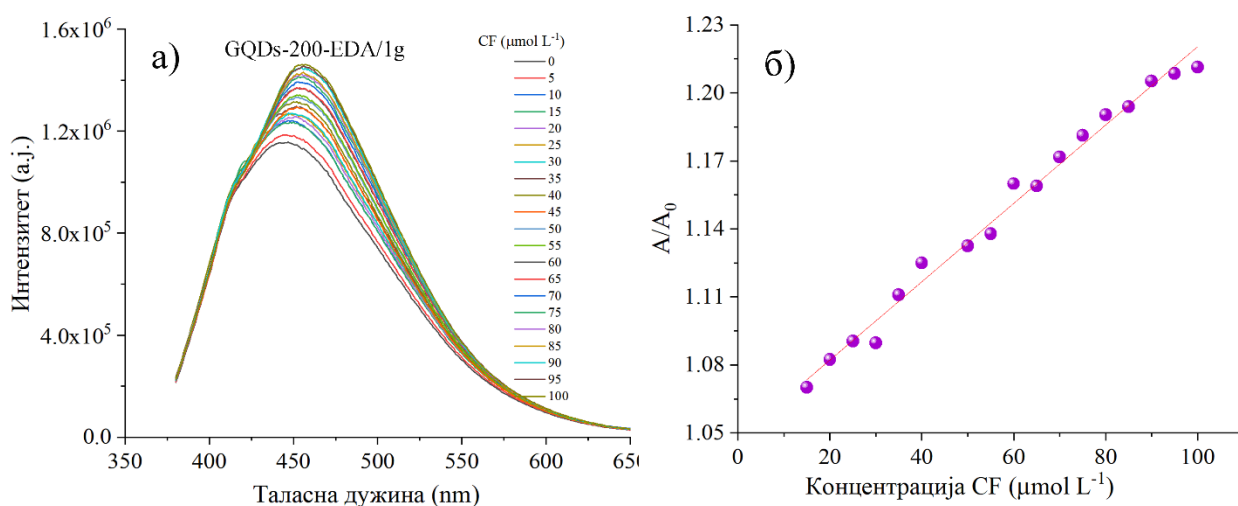
Посматрајући резултате добијене помоћу ФЛ и UV-Vis спектроскопије као и AFM анализе може се закључити да:

- постоји линеарна зависност између интензитета ФЛ ГКТ и концентрација катјона метала у одређеним опсезима, те је највећи степен линеарности добијен за јон Fe^{3+} , што указује на постојање динамичког гашења ФЛ у свим узорцима. Претпоставља се да је у систему GQDs-25-EDA/IPA - Fe^{3+} ово доминантан механизам;
- померање апсорпционих пикова које се приписују $\pi-\pi^*$ прелазима у ароматичним С-С везама указује на трансфер π електрона ГКТ у d орбитале катјона;
- појава новог пика на апсорпционом спектру GQDs-25-EDA у присуству Pd^{2+} због формирања комплекса, указује да се поред динамичког у систему јавља и статичког гашења.

- одсуство нових апсорпционих пикова на UV-Vis спектрима GQDs-25-EDA у присуству Fe^{3+} јона, већ промена позиције и повећање интензитета постојећих иду у прилог тврдњи о доминантности динамичког гашења ФЛ у овом случају;
- у присуству металних јона долази до међусобног организовања ГКТ у агрегате.

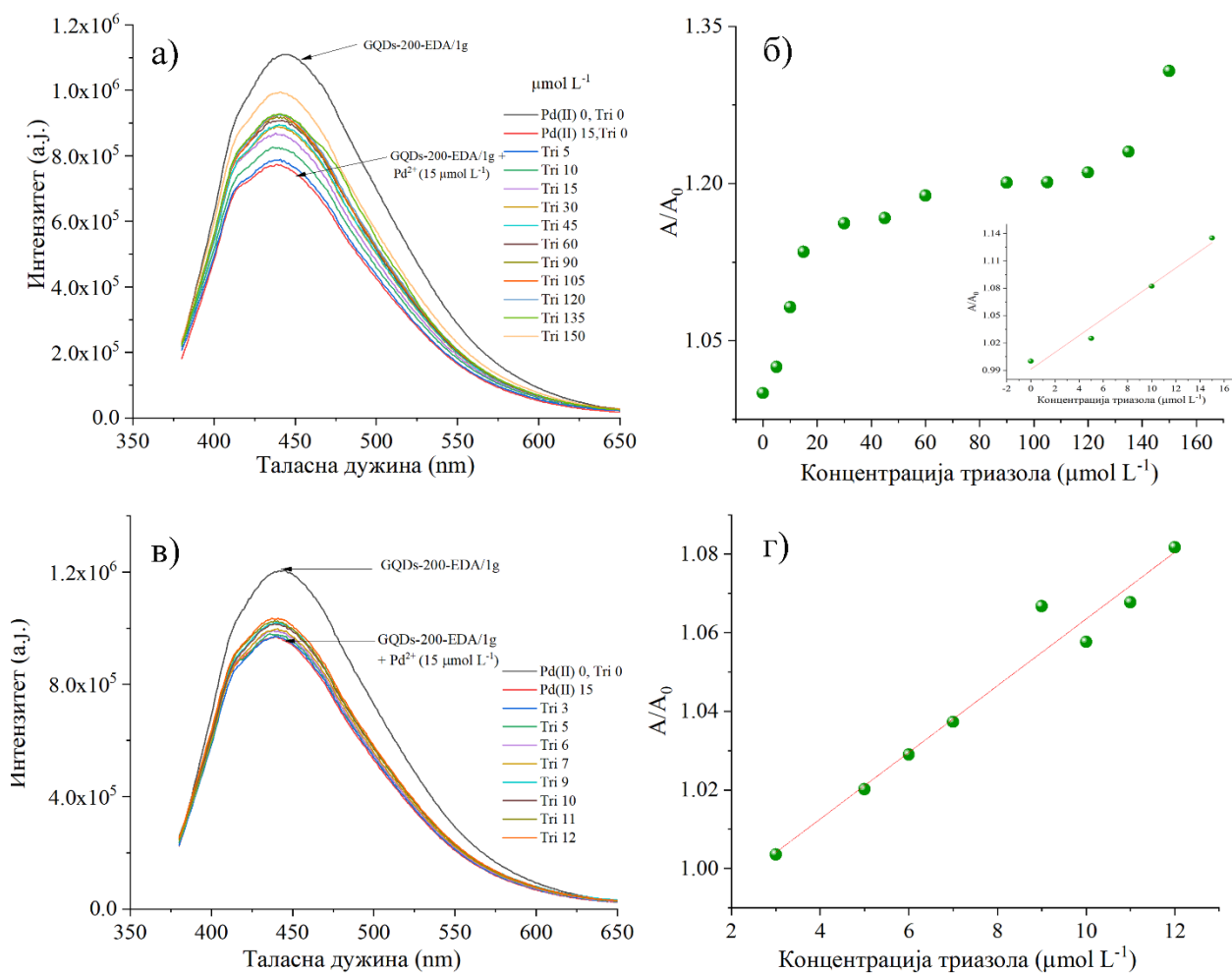
4.5 Фотолуминисцентна детекција карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола

На слици 4.5.1а. представљени су емисиони спектри GQDs-200-EDA/1g у присуству различитих концентрација карбофурана у опсегу $0-100 \mu\text{mol L}^{-1}$. Посматрањем спектра може се уочити пораст интензитета ФЛ ГКТ са повећањем концентрације пестицида. Линеарна зависност између A/A_0 и концентрације карбофурана представљена је једначином $A/A_0 = 1,04757 + 0,00173 [\text{CF}]$. ФЛ ГКТ расте линеарно у опсегу концентрација карбофурана $15-100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Слика 4.5.1б), при чему је $R^2 = 0,98$, што указује на високу линеарну зависност. Вредност границе детекције израчуната према једначини 1.3.5.3.1. је $5,4 \mu\text{mol L}^{-1}$.



Слика 4.5.1. Емисиони спектар GQDs-200-EDA/1g, у присуству карбофурана у опсегу концентрација $0-100 \mu\text{mol L}^{-1}$ (а) и резултати линеарног фитовања (б). Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

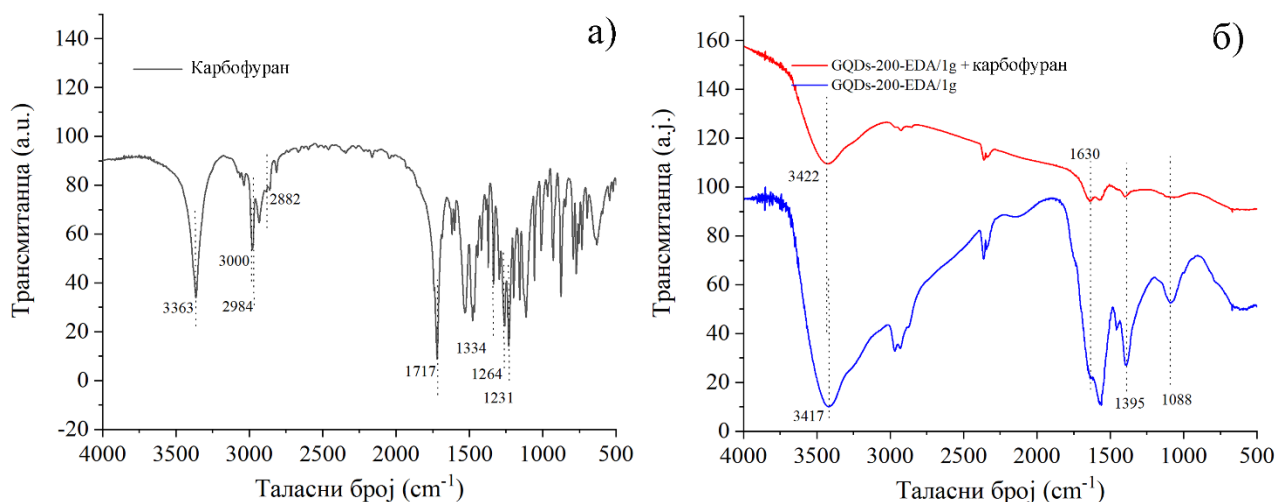
Емисиони спектри GQDs-200-EDA/1g у присуству Pd^{2+} јона у концентрацији од $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ и различитих концентрација триазола у опсегу $0-150 \mu\text{mol L}^{-1}$ и $0-12 \mu\text{mol L}^{-1}$ приказани су на слици 4.5.2. под а и в, редом. У оквиру оба опсега испитаних концентрација интензитет ФЛ ГКТ се у присуству Pd^{2+} драстично смањује, док по додатку растућих концентрација 3-амино-1,2,4-триазола, долази до поновног раста, при чему концентрација од $150 \mu\text{mol L}^{-1}$ доводи до обнављања ФЛ ГКТ. Добар линеарни одговор забележен је у опсезима $0-15 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Слика 4.5.2в.) и $0-12 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Слика 4.5.2б.). Вредности R^2 су $0,97$ и $0,96$ док границе детекције износе $3,09$ и $2,03 \mu\text{mol L}^{-1}$. Претпостављено је да након додатка 3-амино-1,2,4-триазола у смешу GQDs-200-EDA/1g/ Pd^{2+} , долази до изградње Pd^{2+} /3-амино-1,2,4-триазола комплекса, при чему се раскидају везе између ГКТ и Pd^{2+} јона. Ово резултује регенерацијом интензитета њихове ФЛ, захваљујући ослобађању флуорофора ГКТ из комплекса.



Слика 4.5.2. Емисиони спектар GQDs-200-EDA/1g у присуству Pd²⁺ јона и 3-амино-1,2,4-триазола у опсегу концентрација 0-150 μmol L⁻¹ (а), и 0-12 μmol L⁻¹ (в), зависност A/A₀ од концентрације триазола (б), са линеарним фитом података у опсегу концентрација 3-амино-1,2,4-триазола 0-15 μmol L⁻¹ у десном доњем углу, и линеарни фит података у опсегу концентрација 3-амино-1,2,4-триазола 0-12 μmol L⁻¹ (г). Сlike преузета и модификоване из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

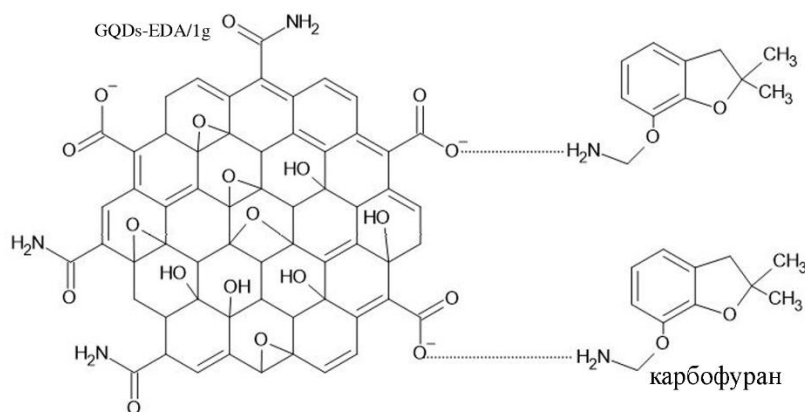
4.6 Испитивање механизма детекције карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола помоћу ФТИЦ спектроскопије

Механизам повећања GQDs-200-EDA/1g у присуству карбофурана испитан је помоћу ФТИЦ спектроскопије. На слици 4.6.1. представљени су ФТИЦ спектри карбофурана (а), као и упоредни спектри GQDs-200-EDA/1g у одсуству и присуству овог пестицида (б). На спектру чистог карбофурана уочавају се траке на 1231 и 1264 cm⁻¹ које су приписане истежућим C-O-C вибрацијама, где је један C везан за ароматични прстен, док је други везан за алифатичну структуру. Трака високог интензитета на 1717 cm⁻¹ потиче од савијајућих C=O вибрација из функционалних група. Траке у опсегу 2882-3000 cm⁻¹ потичу од симетричних и асиметричних савијајућих -CH₂ и -CH₃ вибрација [291]. У спектру су присутне и траке на 1334 и 3363 cm⁻¹ које су приписане савијајућим C-N и N-H вибрацијама у амино групама карбофурана, редом [291, 292].



Слика 4.6.1. ФТИЦ спектри карбофурана (а) и GQDs-200-EDA/1g у одуству и присуству карбофурана (б). Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

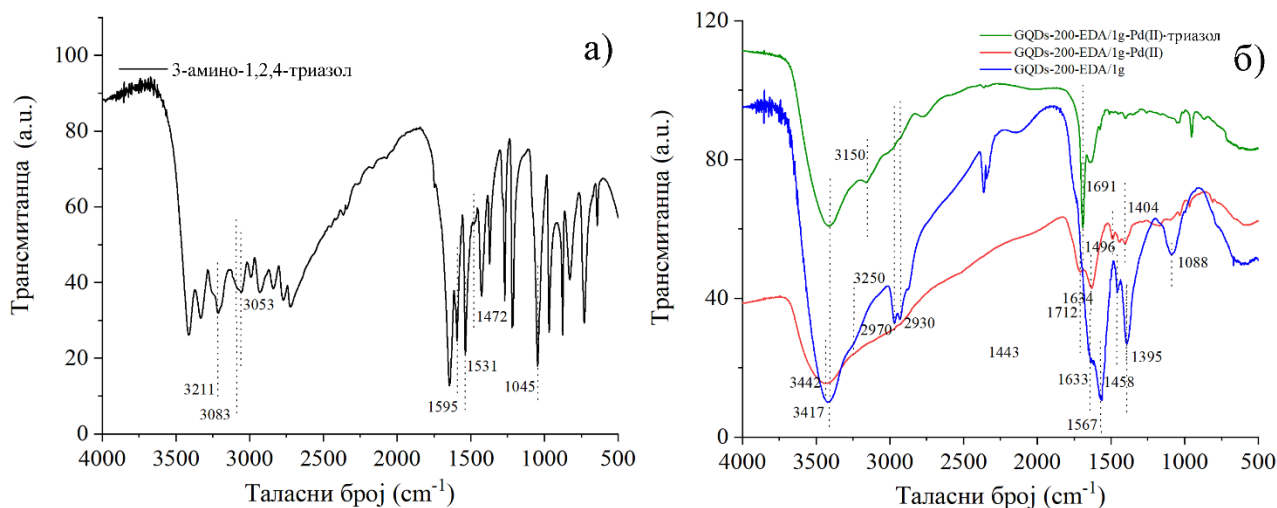
ФТИЦ спектри GQDs-200-EDA/1g у одуству и присуству карбофурана су представљени на слици 4.6.1б. трака на 3417 cm⁻¹ на спектру нетретираних ГКТ која одговара истежућим О-Н вибрацијама у хидроксилним групама је померена на 3422 cm⁻¹ након додатка карбофурана. Мала промена у положају ове траке је вероватно последица везивања карбофурана на површини ГКТ [292]. Слаба трака на 1630 cm⁻¹ уочена у узорку GQDs-200-EDA/1g указује на присуство карбоксилне функционалне групе. Након додатка карбофурана, она постаје дефинисана и интензивнија Ова промена може се приписати савијајуће О-Н вибрације у водоничним везама формираним између карбофурана и графенских тачака [293]. Интензивне траке на 1088 и 1395 cm⁻¹ детектоване на спектру GQDs-200-EDA/1g су приписане симетричним истежућим С-О вибрацијама у епоксидним групама и савијајућим С-О-Н вибрацијама, редом. Након третмана ГКТ карбофураном, интензитет ових трака се смањује и постају скоро неуочљиве у спектру. Промена у интензитету трака указује на учешће ових веза у интеракцијама карбофурана и GQDs-EDA/1g [294]. Код различитих угљеничних материјала као што су биоугаљ шећерне трске [292], биоугаљ пиринчане љуске [294], биоотпад од чаја [293], и поморанчина кора [295] доказана је адсорпција карбофурана формирањем водоничних веза између функционалних група на њиховој површини и пестицида. На рН > 3,78 карбофуран се понаша и као протон-донор и као протон-акцептор у водоничној вези [292]. На основу ФТИЦ спектра GQDs-200-EDA/1g у присуству карбофурана, промене у тракама приписаним О-Н, -COOH, -C-O, и -C-OH везама, потврдиле су формирање водоничних веза између молекула карбофурана и кисеоничних група ГКТ. Узимајући у обзир вредност ξ потенцијала за узорак (-28,0 mV), кисеоничне групе на површини ГКТ су депротонване на рН 7, па је карбофуран у овом случају протон-донор (Слика 4.6.2.). На основу овог може бити објашњено повећање интензитета ФЛ ГКТ (Поглавље 1.3.5.4.2 *Интеракције у оквиру „turn-on“ механизма*) у присуству карбофурана.



Слика 4.6.2. Формирање водоничне везе између функционалних група графенских квантних тачака и молекула карбофурана. Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

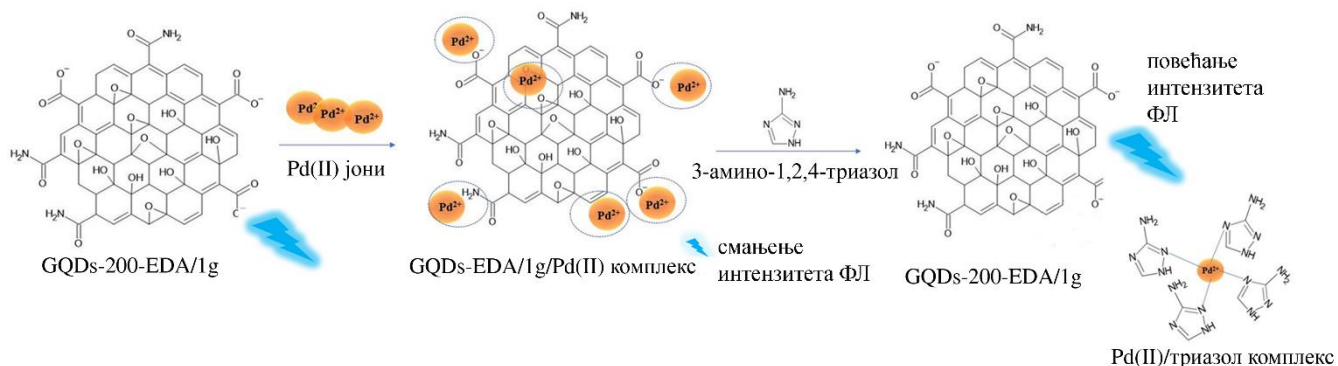
ФТИЦ спектроскопија је употребљена и за испитивање механизма детекције 3-амино-1,2,4-триазола користећи Pd^{2+} јоне у смањењу интензитета ФЛ. На слици 4.6.3а. представљен је ФТИЦ спектар 3-амино-1,2,4-триазола. Траке на 3083 cm^{-1} и 3054 cm^{-1} су приписане вибрацијама C-H у ароматичном прстену [296]. Изражена трака на 3211 cm^{-1} је приписана савијајућим N-H вибрацијама у амино групама [296]. Трака детектована на 1531 и 1472 cm^{-1} потиче од истежућих C=C вибрација у ароматичном домену молекула 3-амино-1,2,4-триазола [296]. Интензивна трака уочена на 1595 и 1045 cm^{-1} указује на присуство ендоцикличних N=N и C-N-C веза, редом [214].

На слици 4.6.3б. представљени су ФТИЦ спектри чистих GQDs-200-EDA/1g, у присуству Pd^{2+} , као и система GQDs-200-EDA/1g/ Pd^{2+} /триазол. Поредићи спектре самих GQDs-200-EDA/1g и оне снимљене након мешања ових тачака са Pd^{2+} јонима, уочене су значајне промене. Прво, трака на 3417 cm^{-1} је мањег интензитета и померена на 3432 cm^{-1} услед формирања комплекса тачака са јонима [297]. Траке на 2970 , 2930 , и 2870 cm^{-1} на спектру ГКТ приписане истежућим C-H вибрацијама у -CH и -CH₂ групама нису уочене на спектру након додатка Pd^{2+} јона. Трака лоцирана на 3250 cm^{-1} која потиче од вибрација истезања N-H веза у амино групама је такође нижег интензитета у присуству Pd^{2+} јона што је последица стварања комплекса са амино групама [298]. Трака на 1633 cm^{-1} је померена на 1712 cm^{-1} и више изражена због формирања метал-лиганд комплекса [297]. Трака на 1567 cm^{-1} приписана C=C везама је померена на 1634 cm^{-1} што потврђује катјон-π интеракције [299, 300]. Трака на 1458 cm^{-1} која води порекло од вибрација C-N веза у амидним групама ГКТ је нижег интензитета и померена на 1496 cm^{-1} захваљујући координационој вези, где N атоми играју улогу електрон-донора [225]. Још једна промена је уочена: трака на 1395 cm^{-1} која указује на присуство C-O веза је нижег интензитета и померена на 1404 cm^{-1} захваљујући формирању комплекса [301, 302]. Такође, трака на 1088 cm^{-1} приписана вибрацијама C-O-H није уочена на спектру након додатка Pd^{2+} јона.



Слика 4.6.3. ФТИЦ спектри 3-амино-1,2,4-триазола (а) и GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/1g/Pd²⁺, и GQDs-200-EDA/1g/Pd²⁺/триазола (б). Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

Након додатка 3-амино-1,2,4-триазола, трака на 3417 cm⁻¹ је уочена на првобитној позицији, захваљујући отпуштању -ОН из комплекса са Pd²⁺ јонима. Траке на 2970 и 2930 cm⁻¹ су делимично такође делимично обновљене. Трака на 1630 cm⁻¹ је поново детектована али и померена на 1691 cm⁻¹. Трака приписана C=C везама није у потпуности обновљена, што доказује поновно успостављање π коњугованог система у структури графенских тачака. Након додатка 3-амино-1,2,4-триазола траке на 1458, ФТИЦ анализе потврђују предложени механизам детекције триазола (Слика 4.6.4.).

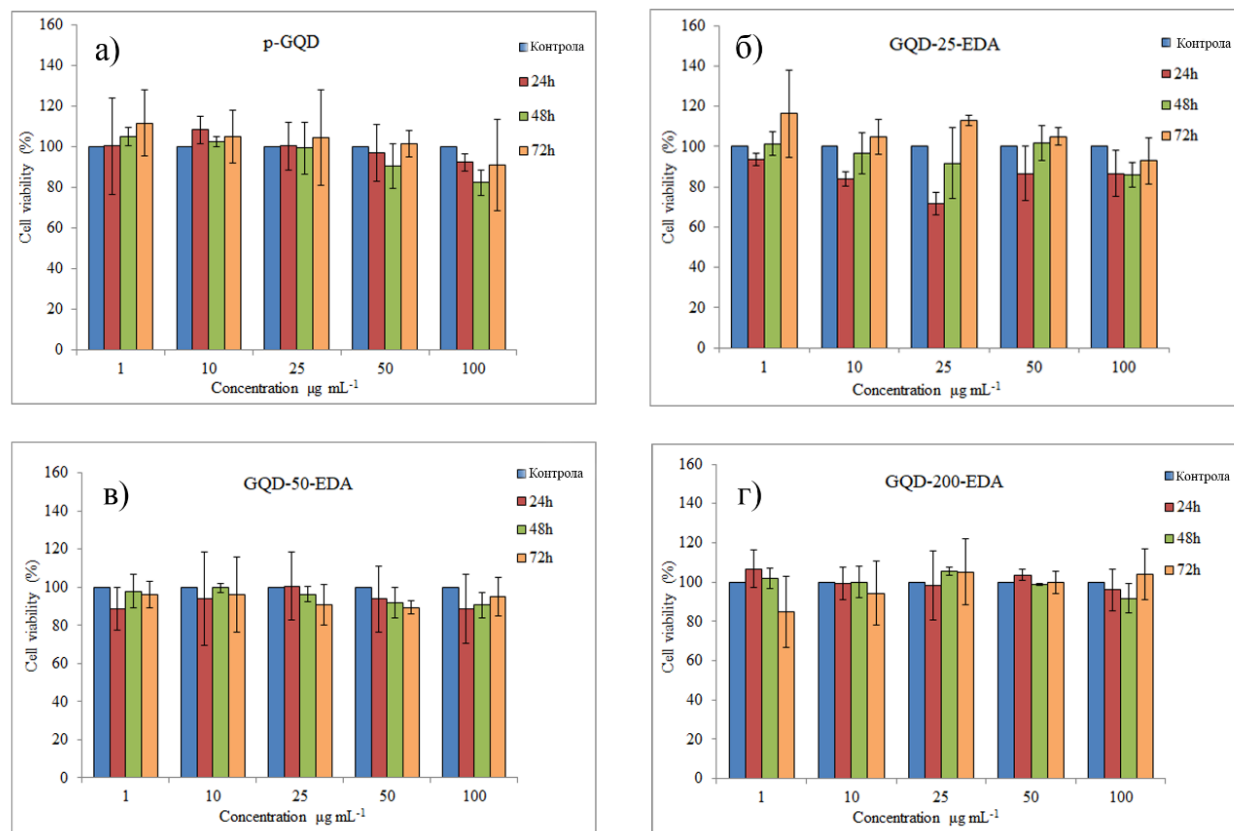


Слика 4.6.4. Механизам детекције 3-амино-1,2,4-триазола помоћу GQDs-200-EDA/1g користећи Pd²⁺ јоне за смањење интензитета ФЛ. Слика преузета и модификована из референце [269] са дозволом MDPI AG. Copyright 2022.

4.7 Испитивање цитотоксичности графенских квантних тачака

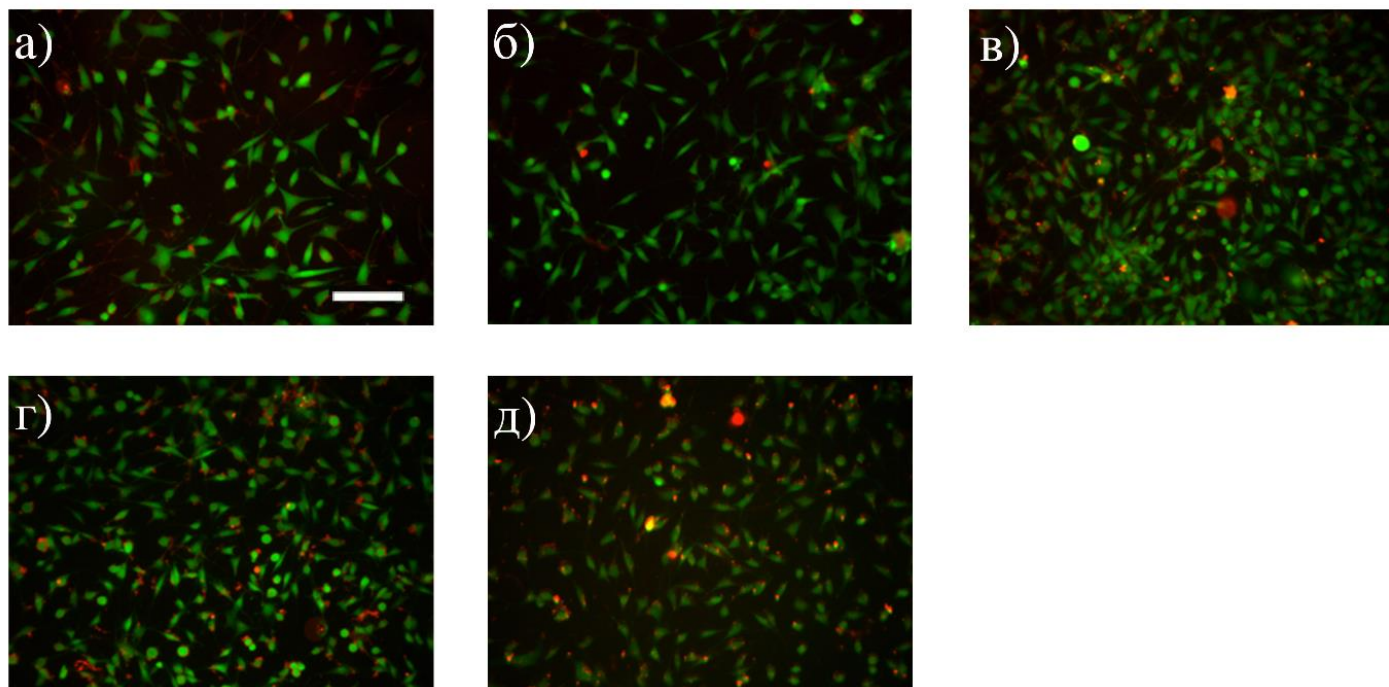
На слици 4.7.1 представљени су резултати МТТ теста цитотоксичности ГКТ према MRC-5 ћелијама. У свим тестираним узорцима вијабилност ћелија била је већа од 71 %. При свим анализираним концентрацијама р-GQDs, GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA, и GQD-200-EDA/IPA током сва три временска периода MRC-5 ћелије показале су вијабилност око 80 %, те се ови узорци могу сматрати нетоксичним. Када су ћелије третиране дисперзијом GQD-25-EDA/IPA концентрације од 25 μg mL⁻¹ уочена је ниска цитотоксичност (71 %) након 24h. Све

остале концентрације овог узорка при свим временским интервалима нису биле цитотоксичне према MRC-5 ћелијама. Може се закључити да ГКТ не доводе до поремећаја активности ћелијских сукцинат дехидрогеназа.



Слика 4.7.1. Вијабилност ћелија одређена МТТ тестом у присуству p-GQDs (а), GQD-25-EDA/IPA (б), GQD-50-EDA/IPA (в) и GQD-200-EDA/IPA (г). Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

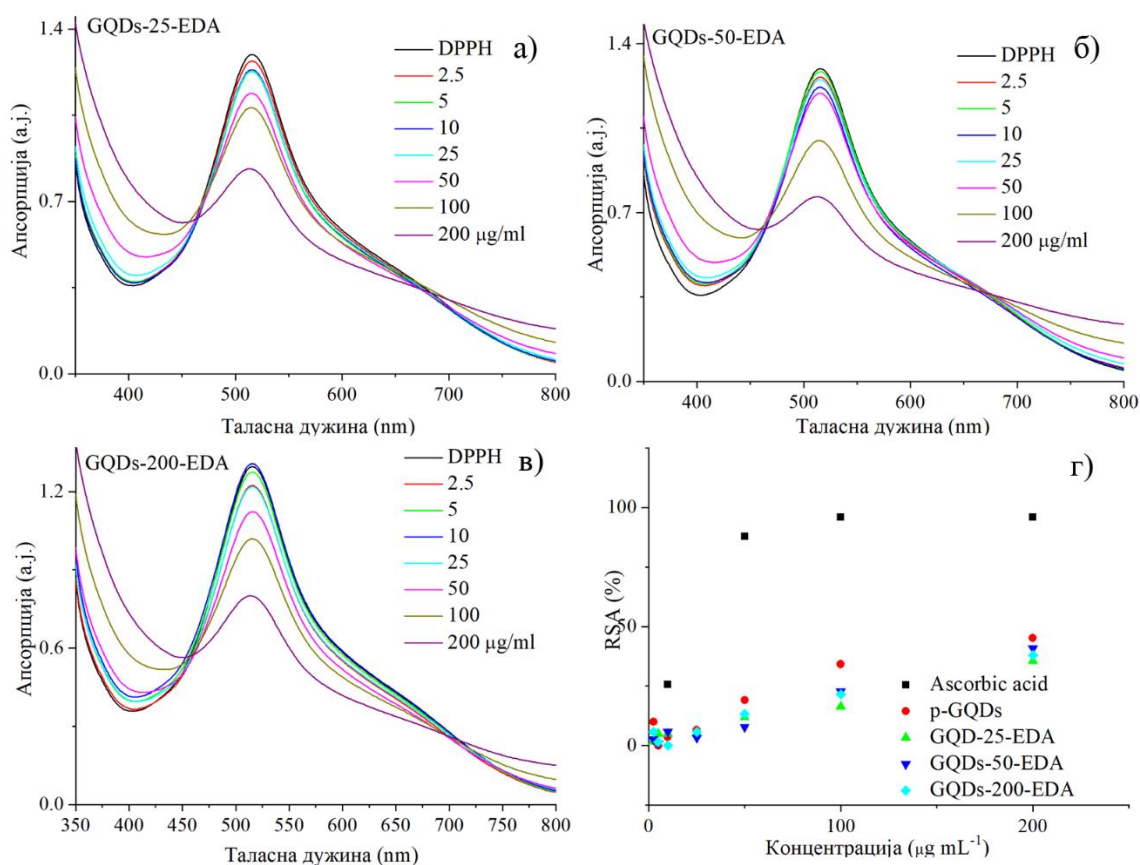
LD тестом није доказана цитотоксичност ниједног узорка ГКТ у концентрацији од 100 µg mL⁻¹ (Слика 4.7.2.). На сликама се може видети да у сваком узорку преовладају живе ћелије (зелено обојене) са врло малим уделом мртвих ћелија (црвено обојене). На основу ових резултата може се закључити да гама озрачене аминокиселине функционализоване ГКТ не доводе до оштећења мембрана MRC-5 ћелија.



Слика 4.7.2. Флуоресцентна микроскопија а) контролних MRC-5 ћелија и ћелија инкубираних 48h са 100 g mL^{-1} , б) p-GQD, в) GQD-25-EDA/IPA, г) GQD-50-EDA/IPA и д) GQD-200-EDA/IPA. Црвена боја означава мртве, док зелена боја означава живе ћелије. Скала димензије од $100 \text{ }\mu\text{m}$ приказана на слици а) иста је за све слике. Слика преузета и модификована из референце [275] са дозволом Journal of Luminescence. Copyright, 2022.

4.6. Испитивање антиоксидативне активности ГКТ – DPPH тест

На слици 4.8.1. представљени су UV-Vis спектри DPPH у присуству различитих концентрација опсега $0\text{-}200 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ GQD-25-EDA/IPA (а), GQD-50-EDA/IPA (б) и GQD-200-EDA/IPA (в). Стабилни радикал DPPH показује изражену апсорпциону траку позиционирану на 515 nm . Уколико је тестирани материјал способан да деактивира овај радикал, његова апсорпција на овој таласној дужини се смањује. Као што се може приметити на спектрима, интензитет апсорпције на 515 nm се смањује са повећањем концентрације ГКТ. Израчунавањем RSA (%) може се закључити да сви узорци гама озрачених ГКТ показују сличну антиоксидативну способност. Ове гама озрачене аминокиселине функционализоване редуковане ГКТ поседују аминокиселине групе, због чега имају способност донирања водоника.



Слика 4.8.1. UV-Vis спектри DPPH у присуству различитих концентрација опсега 0-200 $\mu\text{g mL}^{-1}$ GQD-25-EDA/IPA (а), GQD-50-EDA/IPA (б) и GQD-200-EDA/IPA (в) и вредности RSA израчунате за аскорбинску киселину и узорке ГКТ у опсегу концентрација 0-200 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Слика преузета и модификована из референце са дозволом Ceramics International [268]. Copyright 2022.

4.9. Испитивање антимикуробних особина ГКТ -МИС тест

У табели 4.9.1. представљени су резултати одређивања МИС вредности за узорке p-GQDs, GQDs-25-EDA, GQDs-50-EDA, и GQDs-200-EDA према сојевима бактерија *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhimurium*, и *Pseudomonas aeruginosa*, као и једне врсте гљивице *Candida albicans*. На основу података из табеле 4.9.1. може се закључити да ниједна испитана концентрација ГКТ није довела до значајног смањења раста патогених сојева микроорганизама. Све добијене вредности МИС биле су изнад највеће тестиране концентрације $> 1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, изузев узорка p-GQDs који је при концентрацији од $125 \mu\text{g mL}^{-1}$ довео до инхибиције раста бактеријског соја *Bacillus subtilis*. Ови резултати указују да гама озрачене аминокиселине функционализоване ГКТ не поседују антимикуробни потенцијал.

Табела 4.9.1. Резултати одређивања МИС узорака p-GQDs, GQDs-25-EDA, GQDs-50-EDA, и GQDs-200-EDA

	ГКТ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	p-GQD	GQD-25-EDA/IPA	GQD-50-EDA/IPA	GQD-200-EDA/IPA
грам позитивне бактерије	<i>S. aureus</i> (ATCC 6538)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
	<i>E. faecalis</i> (ATCC 29212)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
	<i>B. subtilis</i> (ATCC 6633)	125	> 1000	> 1000	> 1000
грам негативне бактерије	<i>E. coli</i> (ATCC 8739)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
	<i>K. pneumoniae</i> (NCIMB 9111)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
	<i>S. Typhimurium</i> (ATCC 14028)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
	<i>P. aeruginosa</i> (ATCC 9027)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
Гљиве	<i>C. albicans</i> (ATCC 10231)	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000

5. Закључци

Графенске квантне тачке су нетоксични биокомпатибилни наноматеријали који показују ефекат фотолуминисценције. У присуству различитих анализата, долази до промене интензитета ФЛ због чега се оне често испитују за могућност примене у оптичкој детекцији. Допирањем различитим хетероатомима могу се побољшати њихова оптичка својства као што су интензитет и квантни принос ФЛ. Функционализација такође омогућава стварање нових места за везивање анализата који се детектује.

У оквиру ове докторске дисертације графенске квантне тачке успешно су синтетисане еколошки прихватљивом методом електрохемијске оксидације графитних електрода користећи дисперзију NaOH у етанолу као средину за одигравање хемијске реакције. Након синтезе, структура графенских тачака је успешно модификована уз помоћ гама зрачења у различитим срединама (вода/ЕДА/ИПА и вода/ЕДА), при различитим дозама гама зрачења (25, 50 и 200 kGy), као и у присуству различитих маса извора азота (ЕДА 1, 5 и 10g).

На основу добијених резултата утврђено је да модификоване тачке мењају интензитет ФЛ у присуству различитих анализата, што указује на могућност њихове примене у детекцији одабраних металних јона и пестицида. Изведени су следећи закључци:

- AFM микроскопија показала је да су све честице у узорцима p-GQD, GQD-25-EDA/IPA и GQD-50-EDA/IPA добро дисперговане, кружног облика, док су у узорцима озраченим на 200 kGy забележени агломерати који код GQD-200-EDA/IPA имају висину и до 20 nm. Закључено је да гама озрачивање ГКТ у редуционој средини на дози од 200 kGy доводи до њиховог организовања у агломерате.
- Резултати мерења ξ потенцијала показали су да су наночестице у узорцима p-GQD, GQD-25-EDA/IPA и GQD-50-EDA/IPA, GQDs-200-EDA/1g, GQDs-200-EDA/5g и GQDs-200-EDA/10g негативно наелектрисане, док наночестице у узорку GQD-200-EDA/IPA позитивно наелектрисане, где је измерена вредност ξ потенцијала од +9,1 mV. Закључено је да примена дозе и средине за зрачење утичу на промену наелектрисања честица.
- ФТИЦ анализа је показала да је гама зрачењем ГКТ у средини вода/ИПА/ЕДА долази до редуције кисеоничних група, док је азот успешно уграђен у њихову структуру у форми амино група. Гама озрачивањем ГКТ у средини вода/ЕДА при дози од 200 kGy постигнуто је увођење N атома доминантно у облику амидних група. XPS анализа је показала да је након озрачивања у присуству ИПА, у структуру квантних тачака уведен мањи проценат азота (3,016% у узорку GQD-200-EDA/IPA), док је након зрачења без ИПА проценат овог атома био 7,05%. Озрачивање ГКТ у различитим срединама и при различитим дозама зрачења утицало је на врсту функционалне групе као и на проценат уграђеног азота.
- Резултати фотолуминисцентне спектроскопије показали су је да азот у структури допираних ГКТ довео до смањења зависности интензитета ФЛ од таласне дужине ексцитационе светлости, у односу на p-GQDs при чему оне показују емисију од плаво-љубичастог до плаво-зеленог дела спектра, док све модификоване ГКТ емитују искључиво плаву светлост. Структурна модификација је до повећања интензитета ФЛ, као и њеног квантног приноса чија је највећа вредност забележена у узорку GQD-200-EDA/IPA (18,40%).

- Након модификације, добијене тачке испитане су као потенцијалне пробе за неензимску, оптичку детекцију одабраних јона и пестицида. Границе детекције за поједине анализе биле су:
 - Cu^{2+} - 156 nmol L^{-1} за GQD-200-EDA/IPA;
 - Co^{2+} - 1,79 $\mu\text{mol L}^{-1}$, 2,79, и 3,71 $\mu\text{mol L}^{-1}$, за GQD-25-EDA/IPA, GQD-50-EDA/IPA, и GQD-200-EDA/IPA, редом;
 - Pd^{2+} - 657 nmol L^{-1} за GQD-25-EDA/IPA;
 - Fe^{3+} - 2,55 $\mu\text{mol L}^{-1}$ за GQD-25-EDA/IPA;
 - малатион - 94 nmol L^{-1} за GQD-200-EDA/IPA;
 - карбофуран - 5,4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ за GQDs-200-EDA/1g;
 - 3-амино-1,2,4-триазол - 2,03 $\mu\text{mol L}^{-1}$ за GQDs-200-EDA/1g.

Вредности R (99,1%, 91,3%, 104,8%) добијене испитивањем ФЛ детекције Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} у узорцима речне воде, указују на могућу практичну примену ових фотолуминисцентних материјала као сензора за детекцију анализираних јона.

- Резултати МТТ и LD теста цитотоксичности указују да су ГКТ модификоване гама зрачењем у присуству ЕДА/ИПА нецитотоксичан материјал.
- Поређењем са резултатима других истраживања може се закључити да се гама озрачене ГКТ добијене у овој дисертацији могу потенцијално употребити као економски исплативе и нетоксичне пробе за детекцију Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} јона, као и пестицида малатиона, карбофурана и 3-амино-1,2,4-триазола.
- На основу резултата DPPH теста закључено је да осим у детекцији одабраних анализа, постоји и могућност примене озрачених ГКТ као антиоксидативних агенаса.

6. Литература

1. Green, C. and K.A. Byrne, *Biomass: Impact on Carbon Cycle and Greenhouse Gas Emissions*, in *Encyclopedia of Energy*, C.J. Cleveland, Editor. 2004, Elsevier: New York. p. 223-236.
2. Jovanović, S., *Gamma Rays in Carbon-Based Nanomaterials Modification*, in *Gamma irradiation: Properties, Effects and Development of New Materials*, J. Brock, Editor. 2021. Nova Science Publishers Inc: New York. p. 65-121.
3. Fan, Q., et al., *Five carbon allotropes from Squaroglitter structures*. *Computational Materials Science*, 2020. 178: p. 109634.
4. Kroto, H.W., et al., *C60: Buckminsterfullerene*. *Nature*, 1985. 318(6042): p. 162-163.
5. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, 1991. 354(6348): p. 56-58.
6. Chung, D.D.L., *Review Graphite*. *Journal of Materials Science*, 2002. 37(8): p. 1475-1489.
7. Falcao, E.H.L. and F. Wudl, *Carbon allotropes: beyond graphite and diamond*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007. 82(6): p. 524-531.
8. Kiss, M., et al., *Diamond diffractive optics—recent progress and perspectives*. *Advanced Optical Technologies*, 2021. 10(1): p. 19-30.
9. Sengupta, R., et al., *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*. *Progress in Polymer Science*, 2011. 36(5): p. 638-670.
10. Randviir, E.P., D.A.C. Brownson, and C.E. Banks, *A decade of graphene research: production, applications and outlook*. *Materials Today*, 2014. 17(9): p. 426-432.
11. Nasir, S., et al., *Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications*. *Materials*, 2018. 11(2): p. 259.
12. Novoselov, K.S., et al., *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science*, 2004. 306(5696): p. 666-669.
13. Prekodravac, J.R., et al., *A comprehensive review on selected graphene synthesis methods: from electrochemical exfoliation through rapid thermal annealing towards biomass pyrolysis*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021. 9(21): p. 6722-6748.
14. Czerniak-Reczulska, M., A. Niedzielska, and A. Jędrzejczak, *Graphene as a Material for Solar Cells Applications*. *Advances in Materials Science*, 2015. 15(4): p. 67-81.
15. Zhao, L., et al., *Advances in the applications of graphene adsorbents: From water treatment to soil remediation*. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2019. 39(1): p. 47-76.
16. Kubyshkina, E., *Ab initio modelling of interfaces in nanocomposites for high voltage insulation*. PhD dissertation, KTH Royal Institute of Technology, 2018.
17. Brodie, B.C., *XIII. On the atomic weight of graphite*. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, 1859(149): p. 249-259.
18. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. *Journal of the american chemical society*, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
19. Tajul Arifin, N. and M. Aziz, *Effect of reduction time on optical properties of reduced graphene oxide*. *Jurnal Teknologi*, 2017. 79(1-2): p. 25-28.
20. Azizighannad, S. and S. Mitra, *Stepwise Reduction of Graphene Oxide (GO) and Its Effects on Chemical and Colloidal Properties*. *Scientific Reports*, 2018. 8(1): p. 10083.
21. Montes-Navajas, P., et al., *Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions*. *Langmuir*, 2013. 29(44): p. 13443-13448.
22. Chen, D., H. Feng, and J. Li, *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. *Chemical Reviews*, 2012. 112(11): p. 6027-6053.

23. Kumar, S., et al., *Tunable (violet to green) emission by high-yield graphene quantum dots and exploiting its unique properties towards sun-light-driven photocatalysis and supercapacitor electrode materials*. *Materials Today Communications*, 2017. 11: p. 76-86.
24. Lyu, B., et al., *Facile, gram-scale and eco-friendly synthesis of multi-color graphene quantum dots by thermal-driven advanced oxidation process*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. 388: p. 124285.
25. Liu, Z., et al., *Highly sensitive fluorescence sensor for mercury(II) based on boron- and nitrogen-co-doped graphene quantum dots*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. 566: p. 357-368.
26. Algarra, M., et al., *Insights into the formation of N doped 3D-graphene quantum dots. Spectroscopic and computational approach*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020. 561: p. 678-686.
27. Chung, S., R.A. Revia, and M. Zhang, *Graphene Quantum Dots and Their Applications in Bioimaging, Biosensing, and Therapy*. *Advanced Materials*, 2021. 33(22): p. 1904362.
28. Ponomarenko, L.A., et al., *Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots*. *Science*, 2008. 320(5874): p. 356-358.
29. Jovanović, S.P., et al., *Enhancing photoluminescence of graphene quantum dots by thermal annealing of the graphite precursor*. *Materials Research Bulletin*, 2017. 93: p. 183-193.
30. Henna, T.K. and K. Pramod, *Graphene quantum dots redefine nanobiomedicine*. *Materials Science and Engineering: C*, 2020. 110: p. 110651.
31. Kundu, S. and V.K. Pillai, *Synthesis and characterization of graphene quantum dots*. *Physical Sciences Reviews*, 2020. 5(4): p. 20190013.
32. Facure, M.H.M., et al., *A review on graphene quantum dots and their nanocomposites: from laboratory synthesis towards agricultural and environmental applications*. *Environmental Science: Nano*, 2020. 7(12): p. 3710-3734.
33. Pan, D., et al., *Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots*. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2010. 22: p. 734-738.
34. Peng, J., et al., *Graphene quantum dots derived from carbon fibers*. *Nano Letters*, 2012. 12(2): p. 844-849.
35. Kosynkin, D.V., et al., *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. *Nature*, 2009. 458(7240): p. 872-876.
36. Sk, M.A., et al., *Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014. 2(34): p. 6954-6960.
37. Deng, M., et al., *Graphene Quantum Dots: Efficient Mechanosynthesis, White-Light and Broad Linearly Excitation-Dependent Photoluminescence and Growth Inhibition on Bladder Cancer Cells*. *Dalton Transactions*, 2020. 49: p. 2308-2316.
38. Jovanović, S.P., et al., *Modification of Structural and Luminescence Properties of Graphene Quantum Dots by Gamma Irradiation and Their Application in a Photodynamic Therapy*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015. 7(46): p. 25865-25874.
39. Yan, Y., et al., *Systematic Bandgap Engineering of Graphene Quantum Dots and Applications for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction*. *ACS Nano*, 2018. 12(4): p. 3523-3532.
40. Jin, S.H., et al., *Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups*. *ACS Nano*, 2013. 7(2): p. 1239-1245.
41. Younis, M.R., et al., *Recent Advances on Graphene Quantum Dots for Bioimaging Applications*. *Frontiers in Chemistry*, 2020. 8: p.424
42. Zhang, L., et al., *Preparation of graphene quantum dots for bioimaging application*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012. 12(3): p. 2924-2928.

43. Wang, S., I.S. Cole, and Q. Li, *The toxicity of graphene quantum dots*. RSC Advances, 2016. 6(92): p. 89867-89878.
44. Ristic, B.Z., et al., *Photodynamic antibacterial effect of graphene quantum dots*. Biomaterials, 2014. 35(15): p. 4428-4435.
45. Rojas-Andrade, M.D., et al., *Antimicrobial activity of graphene oxide quantum dots: impacts of chemical reduction*. Nanoscale Advances, 2020. 2(3): p. 1074-1083.
46. Zhao, L., Y. Wang, and Y. Li, *Antioxidant Activity of Graphene Quantum Dots Prepared in Different Electrolyte Environments*. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2019. 9(12): p. 1708.
47. Ruiz, V., et al., *Tuning the antioxidant activity of graphene quantum dots: Protective nanomaterials against dye decoloration*. Carbon, 2017. 116: p. 366-374.
48. Dorontić, S., S. Jovanović, and A. Bonasera, *Shedding Light on Graphene Quantum Dots: Key Synthetic Strategies, Characterization Tools, and Cutting-Edge Applications*. Materials, 2021. 14(20): p. 6153.
49. Tian, P., et al., *Graphene quantum dots from chemistry to applications*. Materials Today Chemistry, 2018. 10: p. 221-258.
50. Umrao, S., et al., *Microwave Bottom-Up Route for Size-Tunable and Switchable Photoluminescent Graphene Quantum Dots Using Acetylacetone: New Platform for Enzyme-Free Detection of Hydrogen Peroxide*. Carbon, 2014. 81: p. 514-524.
51. Ren, J., L. Malfatti, and P. Innocenzi, *Citric Acid Derived Carbon Dots, the Challenge of Understanding the Synthesis-Structure Relationship*. Journal of Carbon Research, 2021. 7(1): p. 2.
52. Bressi, V., et al., *Graphene Quantum Dots by Eco-Friendly Green Synthesis for Electrochemical Sensing: Recent Advances and Future Perspectives*. Nanomaterials, 2021. 11(5).
53. Dey, T., et al., *Surface state selective tunable emission of graphene quantum dots exhibiting novel thermal quenching characteristics*. Carbon, 2018. 140: p. 394-403.
54. Hong, G.L., et al., *Fabrication of ultra-small monolayer graphene quantum dots by pyrolysis of trisodium citrate for fluorescent cell imaging*. Int J Nanomedicine, 2018. 13: p. 4807-4815.
55. More, M.P., et al., *Controlled synthesis of blue luminescent graphene quantum dots from carbonized citric acid: Assessment of methodology, stability, and fluorescence in an aqueous environment*. Materials Chemistry and Physics, 2018. 220: p. 11-22.
56. Bayat, A. and E. Saievar-Iranizad, *Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states*. Journal of Luminescence, 2017. 192: p. 180-183.
57. Li, X., et al., *Multicolour light emission from chlorine-doped graphene quantum dots*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. 1(44): p. 7308-7313.
58. Hai, X., et al., *Tuning the optical properties of graphene quantum dots for biosensing and bioimaging*. Journal of Materials Chemistry B, 2018. 6(20): p. 3219-3234.
59. Shehab, M., S. Ebrahim, and M. Soliman, *Graphene quantum dots prepared from glucose as optical sensor for glucose*. Journal of Luminescence, 2017. 184: p. 110-116.
60. Hassanzadeh, J. and A. Khataee, *Ultrasensitive chemiluminescent biosensor for the detection of cholesterol based on synergetic peroxidase-like activity of MoS₂ and graphene quantum dots*. Talanta, 2018. 178: p. 992-1000.
61. Kaur, M., M. Kaur, and V.K. Sharma, *Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment*. Advances in Colloid and Interface Science, 2018. 259: p. 44-64.
62. Chen, J., et al., *Sweet graphene quantum dots for imaging carbohydrate receptors in live cells*. FlatChem, 2017. 5: p. 25-32.

63. Permatasari, F.A., et al., *Role of C–N Configurations in the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots Synthesized by a Hydrothermal Route*. Scientific Reports, 2016. 6(1): p. 21042.
64. Qu, D., et al., *Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots*. Scientific Reports, 2014. 4(1): p. 5294.
65. Wu, X., et al., *Fabrication of highly fluorescent graphene quantum dots using L-glutamic acid for in vitro/in vivo imaging and sensing*. Journal of materials chemistry. C, 2013. 1(31): p. 4676-4684.
66. Durán, G.M., et al., *Analysis of penicillamine using Cu-modified graphene quantum dots synthesized from uric acid as single precursor*. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2017. 7(5): p. 324-331.
67. Bian, S., et al., *Facile synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as fluorescent sensing probes for Ag⁺ ions detection*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. 242: p. 231-237.
68. Wang, W., et al., *Sulfur and phosphorus co-doped graphene quantum dots for fluorescent monitoring of nitrite in pickles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019. 221: p. 117211.
69. Shen, S., et al., *Graphene Quantum Dots with High Yield and High Quality Synthesized from Low Cost Precursor of Aphanitic Graphite*. Nanomaterials (Basel, Switzerland), 2020. 10(2): p. 375.
70. Kalita, H., et al., *Electrochemical synthesis of graphene quantum dots from graphene oxide at room temperature and its soil moisture sensing properties*. Carbon, 2020. 165: p. 9-17.
71. Chua, C.K., et al., *Synthesis of Strongly Fluorescent Graphene Quantum Dots by Cage-Opening Buckminsterfullerene*. ACS Nano, 2015. 9(3): p. 2548-2555.
72. Shinde, D.B. and V.K. Pillai, *Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes*. Chemistry – A European Journal, 2012. 18(39): p. 12522-12528.
73. Xu, H., et al., *Synthesis of N-doped graphene quantum dots from bulk N-doped carbon nanofiber film for fluorescence detection of Fe³⁺ and ascorbic acid*. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2021. 29(3): p. 218-226.
74. Ye, R., et al., *Coal as an abundant source of graphene quantum dots*. Nature Communications, 2013. 4(1): p. 2943.
75. Li, K., et al., *Technical synthesis and biomedical applications of graphene quantum dots*. Journal of Materials Chemistry B, 2017. 5(25): p. 4811-4826.
76. Deng, J., et al., *Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite oxide in pure water via one-step electrochemical tailoring*. RSC Advances, 2015. 5(38): p. 29704-29707.
77. Shin, Y., et al., *Mass Production of Graphene Quantum Dots by One-Pot Synthesis Directly from Graphite in High Yield*. Small, 2014. 10(5): p. 866-870.
78. Wen, J., et al., *Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application*. Materials Today Communications, 2016. 8: p. 127-133.
79. Calabro, R.L., D.-S. Yang, and D.Y. Kim, *Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: Comparison with chemical oxidation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2018. 527: p. 132-140.
80. Wang, Y., et al., *Carbon nanomaterials with sp² or/and sp hybridization in energy conversion and storage applications: A review*. Energy Storage Materials, 2020. 26: p. 349-370.
81. Liu, W., et al., *Graphene Quantum Dots-Based Advanced Electrode Materials: Design, Synthesis and Their Applications in Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis*. Advanced Energy Materials, 2020. 10(29): p. 2001275.
82. Chen, W., et al., *Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review*. Nanotechnology Reviews, 2018. 7(2): p. 157-185.

83. Ye, R., et al., *Coal as an abundant source of graphene quantum dots*. Nat Commun, 2013. 4: p. 2943.
84. Ji, Y., et al., *Biological Potential of Polyethylene Glycol (PEG)-Functionalized Graphene Quantum Dots in In Vitro Neural Stem/Progenitor Cells*. Nanomaterials, 2021. 11(6): p. 1446.
85. Lu, J., et al., *One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids*. ACS nano, 2009. 3(8): p. 2367-75.
86. Zhou, J., et al., *An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs)*. Journal of the American Chemical Society, 2007. 129(4): p. 744-745.
87. Long, Y.-M., et al., *Shifting and non-shifting fluorescence emitted by carbon nanodots*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22: p. 5917-5920.
88. Liu, M., et al., *Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging*. Analyst, 2016. 141(9): p. 2657-2664.
89. Ahirwar, S., S. Mallick, and D. Bahadur, *Electrochemical Method To Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots*. ACS Omega, 2017. 2(11): p. 8343-8353.
90. Shamshina, J.L., O. Zavgorodnya, and R.D. Rogers, *Ionic Liquids*, in *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)*, P. Worsfold, et al., Editors. 2019, Academic Press: Oxford. p. 218-225.
91. Lee, J., U. von Gunten, and J.-H. Kim, *Persulfate-Based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks*. Environmental Science & Technology, 2020. 54(6): p. 3064-3081.
92. Li, Y., et al., *Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups*. Journal of the American Chemical Society, 2012. 134(1): p. 15-8.
93. Li, H., et al., *Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design*. Angewandte Chemie, 2010. 49: 4430-4434
94. Hoang, T.T., H.P. Pham, and Q.T. Tran, *A Facile Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots for Organic Solar Cell Efficiency Improvement*. Journal of Nanomaterials, 2020. 2020: p. 3207909.
95. Liu, W., et al., *Graphene Quantum Dots-Based Advanced Electrode Materials: Design, Synthesis and Their Applications in Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis*. Advanced Energy Materials, 2020. 10(29): p. 2001275.
96. Ankica, A.-J., *Fluorescentni i fosforescentni spektri*, in *Molekulska spektrohemijska spektrohemijski aspekt*. 2002, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju: Beograd. p. 499
97. Jovanović, S., *Photoluminescence of carbon-based nanomaterials: Fullerenes, carbon nanotubes, graphene, graphene oxide, graphene and carbon quantum dots in Photoluminescence Advanced in Research and Applications*, Marsden, E. Editor, 2018, Nova Science Publishers: Inc, New York, p. 167-196.
98. Liu, R., et al., *Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology*. Journal of the American Chemical Society, 2011. 133(39): p. 15221-3.
99. Pan, D., et al., *Cutting sp² clusters in graphene sheets into colloidal graphene quantum dots with strong green fluorescence*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(8): p. 3314-3318.
100. Zhu, S., et al., *Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state*. Nano Today, 2017. 13: p. 10-14.
101. Santiago, S.R.M., et al., *Origin of tunable photoluminescence from graphene quantum dots synthesized via pulsed laser ablation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. 18(32): p. 22599-22605.

102. Zhu, S., et al., *Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to Up-Conversion Bioimaging Applications*. *Advanced Functional Materials*, 2012. 22(22): p. 4732-4740.
103. Lingam, K., et al., *Evidence for Edge-State Photoluminescence in Graphene Quantum Dots*. *Advanced Functional Materials*, 2013. 23(40): p. 5062-5065.
104. Qian, Z., et al., *Surface Functionalization of Graphene Quantum Dots with Small Organic Molecules from Photoluminescence Modulation to Bioimaging Applications: An Experimental and Theoretical Investigation*. *RSC Advances*, 2013. 3: p. 14571-14579
105. Tang, L., et al., *Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013. 1(32): p. 4908-4915.
106. Kuzhandaivel, H., et al., *Sulfur and nitrogen-doped graphene quantum dots/PANI nanocomposites for supercapacitors*. *New Journal of Chemistry*, 2021. 45(8): p. 4101-4110.
107. Guo, Z., et al., *Phosphorus-doped graphene quantum dots loaded on TiO₂ for enhanced photodegradation*. *Applied Surface Science*, 2020. 526: p. 146724.
108. Ge, S., et al., *One-step synthesis of boron-doped graphene quantum dots for fluorescent sensors and biosensor*. *Talanta*, 2019. 199: p. 581-589.
109. Tam, T.V., et al., *One-pot synthesis of N-doped graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for Fe³⁺ ions detection*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014. 202: p. 568-573.
110. Feng, J., et al., *Theoretical study on the optical and electronic properties of graphene quantum dots doped with heteroatoms*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018. 20(22): p. 15244-15252.
111. Wang, R., et al., *Amino-functionalized graphene quantum dots prepared using high-softening point asphalt and their application in Fe³⁺ detection*. *Applied Surface Science*, 2019. 467-468: p. 446-455.
112. Su, J., et al., *Preparation of graphene quantum dots with high quantum yield by a facile one-step method and applications for cell imaging*. *Materials Letters*, 2020. 271: p. 127806.
113. Temerov, F., et al., *Preparation and photoluminescence properties of graphene quantum dots by decomposition of graphene-encapsulated metal nanoparticles derived from Kraft lignin and transition metal salts*. *Journal of Luminescence*, 2019. 206: p. 403-411.
114. Wang, L., et al., *Gram-scale synthesis of single-crystalline graphene quantum dots with superior optical properties*. *Nature Communications*, 2014. 5(1): p. 5357.
115. Fries, F. and S. Reineke, *Statistical treatment of Photoluminescence Quantum Yield Measurements*. *Scientific Reports*, 2019. 9(1): p. 15638.
116. Kuo, W.S., et al., *Amino-Functionalized Nitrogen-Doped Graphene-Quantum-Dot-Based Nanomaterials with Nitrogen and Amino-Functionalized Group Content Dependence for Highly Efficient Two-Photon Bioimaging*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020. 21(8): p. 2939.
117. Zhu, S., et al., *One-step synthesis of fluorescent graphene quantum dots as an effective fluorescence probe for vanillin detection*. *RSC Advances*, 2021. 11(16): p. 9121-9129.
118. Antić-Jovanović, A., *Elektronski spektri*, in *Molekulska spektrohemijska-spektrohemijski aspekt*. 2002, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju, Beograd. p. 499.
119. Zhang, J., et al., *Preparation of Graphene Quantum Dots and Their Application in Cell Imaging*. *Journal of Nanomaterials*, 2016. 2016: p. 9245865.
120. Amjadi, M., J.L. Manzoori, and T. Hallaj, *Chemiluminescence of graphene quantum dots and its application to the determination of uric acid*. *Journal of Luminescence*, 2014. 153: p. 73-78.
121. Hallaj, T., et al., *Chemiluminescence reaction of glucose-derived graphene quantum dots with hypochlorite, and its application to the determination of free chlorine*. *Microchimica Acta*, 2015. 182(3): p. 789-796.

122. Su, M., et al., *Chemiluminescence of graphene quantum dots induced by acidic potassium permanganate and its application to quenchometric flow-injection assays of hydroquinone in water*. Journal of Luminescence, 2016. 177: p. 204-208.
123. Agrawal, N., et al., *Post-synthetic modification of graphene quantum dots bestows enhanced biosensing and antibiofilm ability: efficiency facet*. RSC Advances, 2022. 12(20): p. 12310-12320.
124. Chen, L.-C., et al., *Architecting Nitrogen Functionalities on Graphene Oxide Photocatalysts for Boosting Hydrogen Production in Water Decomposition Process*. Advanced Energy Materials, 2016. 6(22): p. 1600719.
125. Sun, L., et al., *Role of Pyridinic-N for Nitrogen-doped graphene quantum dots in oxygen reaction reduction*. Journal of Colloid and Interface Science, 2017. 508: p. 154-158.
126. Luo, Z., et al., *Graphene quantum dots modified with adenine for efficient two-photon bioimaging and white light-activated antibacteria*. Applied Surface Science, 2018. 434: p. 155-162.
127. Kis, A., et al., *Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging*. Nature Materials, 2004. 3(3): p. 153-157.
128. Krasheninnikov, A.V., et al., *Ion-irradiation-induced welding of carbon nanotubes*. Physical Review B, 2002. 66(24): p. 245403.
129. Todorović-Marković, B., et al., *Covalent modification of single wall carbon nanotubes upon gamma irradiation in aqueous media*. Hemijska industrija, 2011. 65: p. 479-487.
130. G. Marković, S.S.-J., V. Jovanović, J. Budinski-Simendić, M. Marinović-Cincović, *Gamma irradiation: Properties, Behavior and Application in Gamma irradiation: Properties, Effects and Development of New Materials*, J. Brock, Editor. 2021., Nova Science Publishers: Inc New York. p. 1-27.
131. Yang, J., et al., *60 Co Gamma Ray Damage in Homoepitaxial β -Ga₂O₃ Schottky Rectifiers*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2019. 8: p. Q3041-Q3045.
132. Saldaña, G., et al., *High Density Devices Applied to a Gamma-Camera Implementation*. 2012.
133. Chen, W., et al., *Efficient preparation of highly hydrogenated graphene and its application as a high-performance anode material for lithium ion batteries*. Nanoscale, 2012. 4(6): p. 2124-2129.
134. Jovanović, S., et al., *A novel method for the functionalization of γ -irradiated single wall carbon nanotubes with DNA*. Nanotechnology, 2009. 20: p. 445602.
135. Guo, J., et al., *The effects of γ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2005. 16: p. 2385-8.
136. Skakalova, V., U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, *Gamma-irradiated and functionalized single wall nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2004. 13(2): p. 296-298.
137. Wu, W.T., et al., *One-step functionalization of multi-walled carbon nanotubes with Ag/polymer under γ -ray irradiation*. Nanotechnology, 2008. 19(12): p. 125607.
138. Le Caër, S., *Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation*. Water, 2011. 3(1): p. 235-253.
139. Wang, Y., et al., *Influence of irradiation upon few-layered graphene using electron-beams and gamma-rays*. Applied Physics Letters, 2014. 105(2): p. 023102.
140. Zhang, Y., et al., *Structural evolution of defective graphene under heat treatment and gamma irradiation*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2018. 97: p. 151-154.
141. Li, J., et al., *γ -ray irradiation effects on graphene oxide in an ethylenediamine aqueous solution*. Radiation Physics and Chemistry, 2014. 94: p. 80-83.
142. Zhang, B., et al., *Radiation induced reduction: an effective and clean route to synthesize functionalized graphene*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(16): p. 7775-7781.

143. He, Y.-L., et al., *The synergy reduction and self-assembly of graphene oxide via gamma-ray irradiation in an ethanediamine aqueous solution*. Nuclear Science and Techniques, 2016. 27(3): p. 61.
144. Wang, T., et al., *Gamma ray shifted and enhanced photoluminescence of graphene quantum dots*. Journal of Materials Chemistry C, 2016. 4(44): p. 10538-10544.
145. Milenković, M., et al., *Facile Synthesis of L-Cysteine Functionalized Graphene Quantum Dots as a Bioimaging and Photosensitive Agent*. Nanomaterials, 2021. 11(8): p. 1879
146. Kumar, Y.R., et al., *Graphene quantum dot based materials for sensing, bio-imaging and energy storage applications: a review*. RSC Advances, 2020. 10(40): p. 23861-23898.
147. Liu, Q., et al., *Graphene quantum dots for energy storage and conversion: from fabrication to applications*. Materials Chemistry Frontiers, 2020. 4(2): p. 421-436.
148. Liu, W.-W., et al., *Superior Micro-Supercapacitors Based on Graphene Quantum Dots*. Advanced Functional Materials, 2013. 23(33): p. 4111-4122.
149. Kim, J., et al., *Synthesis of graphene quantum dots-coated hierarchical CuO microspheres composite for use as binder-free anode for lithium-ion batteries*. Composites Part B: Engineering, 2021. 222: p. 109083.
150. Chao, D., et al., *Graphene Quantum Dots Coated VO₂ Arrays for Highly Durable Electrodes for Li and Na Ion Batteries*. Nano Letters, 2015. 15(1): p. 565-573.
151. Yoon, H., et al., *Toward highly efficient luminescence in graphene quantum dots for optoelectronic applications*. Chemical Physics Reviews, 2021. 2(3): p. 031303.
152. Perini, G., et al., *Unravelling the Potential of Graphene Quantum Dots in Biomedicine and Neuroscience*. International Journal of Molecular Sciences, 2020. 21(10): p. 3712.
153. Markovic, Z.M., et al., *Graphene quantum dots as autophagy-inducing photodynamic agents*. Biomaterials, 2012. 33(29): p. 7084-7092.
154. Wang, H., et al., *Nitrogen and boron dual-doped graphene quantum dots for near-infrared second window imaging and photothermal therapy*. Applied Materials Today, 2019. 14: p. 108-117.
155. Zhao, C., et al., *Synthesis of graphene quantum dots and their applications in drug delivery*. Journal of Nanobiotechnology, 2020. 18(1): p. 142.
156. Kim, D., et al., *Graphene quantum dots prevent α -synucleinopathy in Parkinson's disease*. Nature Nanotechnology, 2018. 13(9): p. 812-818.
157. Mousavi, S.M., et al., *Bioactive Graphene Quantum Dots Based Polymer Composite for Biomedical Applications*. Polymers, 2022. 14(3): p. 617.
158. Li, N., et al., *Graphene quantum dots based fluorescence turn-on nanoprobe for highly sensitive and selective imaging of hydrogen sulfide in living cells*. Biomaterials Science, 2018. 6(4): p. 779-784.
159. McGrath, M.J. and C.N. Scanail, *Sensing and Sensor Fundamentals*, in *Sensor Technologies: Healthcare, Wellness, and Environmental Applications*, M.J. McGrath and C.N. Scanail, Editors. 2013, Apress: Berkeley, CA. p. 15-50.
160. Jones, D.P., *Preface in Biomedical sensors*. Watson Joe Editor. 2010, Momentum Press, LLC, New York, p. IX.
161. Chen, K.Y., et al., *Redefining the roles of sensors in objective physical activity monitoring*. Medicine & Science in Sports Exercise, 2012. 44(1 Suppl 1): p. S13-23.
162. Fraden, J., *Sensor Classification*, in *Handbook of Modern Sensors, Physics, Designs and Applications*. 2016, Springer Cham: New York, USA. p. XIX, 758.
163. Hulanicki, A., S. Glab, and F. Ingman, *Chemical sensors: definitions and classification*. Pure and Applied Chemistry, 1991. 63(9): p. 1247-1250.

164. Li, L., B. Liu, and Z. Chen, *Heavy metal ion discrimination based on distinct interaction between single-stranded DNA and methylene blue*. *Analytical Methods*, 2019. 11(1): p. 17-20.
165. Zhang, Q., et al., *Development of a Fluorescent-type Sensor Based on Rhodamine B for Fe(III) Determination*. *Chemistry Letters*, 2017. 47(2): p. 122-125.
166. Lesiak, A., et al., *Optical Sensors Based on II-VI Quantum Dots*. *Nanomaterials*, 2019. 9(2): p. 192.
167. Mansuriya, B.D. and Z. Altintas, *Applications of Graphene Quantum Dots in Biomedical Sensors*. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2020. 20(4): p. 1072.
168. Wang, D., et al., *Chemically tailoring graphene oxides into fluorescent nanosheets for Fe³⁺ ion detection*. *Carbon*, 2012. 50(6): p. 2147-2154.
169. Chakraborti, H., et al., *Interfacing water soluble nanomaterials with fluorescence chemosensing: Graphene quantum dot to detect Hg²⁺ in 100% aqueous solution*. *Materials Letters*, 2013. 97: p. 78-80.
170. Qi, Y.-X., et al., *Highly sensitive and selective fluorescent detection of cerebral lead(ii) based on graphene quantum dot conjugates*. *Chemical Communications*, 2013. 49(90): p. 10599-10601.
171. Wang, Q., et al., *Graphene quantum dots wrapped square-plate-like MnO₂ nanocomposite as a fluorescent turn-on sensor for glutathione*. *Talanta*, 2020. 219: p. 121180.
172. S. A, N. and F. P. B. C, *Development of a turn-on graphene quantum dot-based fluorescent probe for sensing of pyrene in water*. *RSC Advances*, 2020. 10(21): p. 12119-12128.
173. Nair, R.V., et al., *Fluorescent turn-off sensor based on sulphur-doped graphene quantum dots in colloidal and film forms for the ultrasensitive detection of carbamate pesticides*. *Microchemical Journal*, 2020. 157: p. 104971.
174. Pongprom, A., N. Chansud, and O. Bunkoed, *A fluorescence sensor probe based on porous carbon, molecularly imprinted polymer and graphene quantum dots for the detection of trace sulfadimethoxine*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2022. 427: p. 113812.
175. Sohal, N., B. Maity, and S. Basu, *Recent advances in heteroatom-doped graphene quantum dots for sensing applications*. *RSC Advances*, 2021. 11(41): p. 25586-25615.
176. Fuyou, d., et al., *A highly sensitive and selective "on-off-on" fluorescent sensor based on nitrogen doped graphene quantum dots for the detection of Hg²⁺ and paraquat*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019. 288: p. 96-103.
177. Gehlen, M.H., *The centenary of the Stern-Volmer equation of fluorescence quenching: From the single line plot to the SV quenching map*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2020. 42: p. 100338.
178. Genovese, D., et al., *Static quenching upon adduct formation: a treatment without shortcuts and approximations*. *Chemical Society Reviews*, 2021. 50(15): p. 8414-8427.
179. Afshar, E.A., et al., *Ultrasensitive and highly selective "turn-on" fluorescent sensor for the detection and measurement of melatonin in juice samples*. *Chemosphere*, 2022. 295: p. 133869.
180. Mohapatra, S., M.K. Bera, and R.K. Das, *Rapid "turn-on" detection of atrazine using highly luminescent N-doped carbon quantum dot*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018. 263: p. 459-468.
181. Tentu, N.R., *Validation of Analytical Methods*. in *Calibration and validation of analytical methods, a sampling of current approaches*, Stauffer T., M., Editor, 2018., IntechOpen, Rijeka, p. 133-141.
182. Alankar, S. and B.G. Vipin, *Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods*. *Chronicles of Young Scientists*, 2011. 2(1): p. 21-25.

183. Yang, Y., et al., *The Fluorescent Quenching Mechanism of N and S Co-Doped Graphene Quantum Dots with Fe(3+) and Hg(2+) Ions and Their Application as a Novel Fluorescent Sensor*. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), 2019. 9(5): p. 738.
184. Huang, H., et al., *The electron-transfer based interaction between transition metal ions and photoluminescent graphene quantum dots (GQDs): A platform for metal ion sensing*. *Talanta*, 2013. 117: p. 152-157.
185. Zu, F., et al., *The quenching of the fluorescence of carbon dots: A review on mechanisms and applications*. *Microchimica Acta*, 2017. 184(7): p. 1899-1914.
186. Zhang, L., et al., *Boron-Doped Graphene Quantum Dots for Selective Glucose Sensing Based on the "Abnormal" Aggregation-Induced Photoluminescence Enhancement*. *Analytical Chemistry*, 2014. 86(9): p. 4423-4430.
187. Das, R.K. and S. Mohapatra, *Highly luminescent, heteroatom-doped carbon quantum dots for ultrasensitive sensing of glucosamine and targeted imaging of liver cancer cells*. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017. 5(11): p. 2190-2197.
188. Le, T.H., et al., *Detection of Ferric Ions and Catecholamine Neurotransmitters via Highly Fluorescent Heteroatom Co-Doped Carbon Dots*. *Sensors*, 2020. 20(12): p. 3470.
189. Liu, W. and X. Zhu, *A novel fluorescence "turn off-on" sensor based on N-doped graphene quantum dots in amino acid ionic liquid medium and its application*. *Talanta*, 2019. 197: p. 59-67.
190. Du, F., et al., *A highly sensitive and selective "on-off-on" fluorescent sensor based on nitrogen doped graphene quantum dots for the detection of Hg²⁺ and paraquat*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019. 288: p. 96-103.
191. Huang, S., et al., *Graphene quantum dots as on-off-on fluorescent probes for chromium(VI) and ascorbic acid*. *Microchimica Acta*, 2015. 182(9): p. 1723-1731.
192. Muralikrishna, I.V. and V. Manickam, *Introduction*, in *Environmental Management*, I.V. Muralikrishna and V. Manickam, Editors. 2017, Butterworth-Heinemann. p. 1-4.
193. Manisalidis, I., et al., *Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review*. *Frontiers in public health*, 2020. 8: p. 14-14.
194. Stanek, L.W. and J.S. Brown, *Pollution Air in Encyclopedia of toxicology 2014*, Elsevier., p. 995-1002
195. Rashtian, J., D.E. Chavkin, and Z. Merhi, *Water and soil pollution as determinant of water and food quality/contamination and its impact on female fertility*. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 2019. 17(1): p. 5.
196. Khan, S., et al., *Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies – A review*. *Journal of Hazardous Materials*, 2021. 417: p. 126039.
197. Briffa, J., E. Sinagra, and R. Blundell, *Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans*. *Heliyon*, 2020. 6(9): p. e04691.
198. Irvine, G.W., T.B. Pinter, and M.J. Stillman, *Defining the metal binding pathways of human metallothionein 1a: balancing zinc availability and cadmium seclusion*. *Metallomics*, 2016. 8(1): p. 71-81.
199. Engwa, G., et al., *Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans in Poisoning in the Modern World*, Karcioğlu, O., Editor, 2019. p. IntechOpen, Rijeka, p.1-23.
200. Singh, R., et al., *Heavy metals and living systems: An overview*. *Indian J Pharmacol*, 2011. 43(3): p. 246-53.
201. Leyssens, L., et al., *Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects*. *Toxicology*, 2017. 387: p. 43-56.

202. Barceloux, D.G. and D. Barceloux, *Cobalt*. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 1999. 37(2): p. 201-216.
203. Eid, R., N.T.T. Arab, and M.T. Greenwood, *Iron mediated toxicity and programmed cell death: A review and a re-examination of existing paradigms*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular Cell Research, 2017. 1864(2): p. 399-430.
204. Gil Choi, M., et al., *Colorimetric analysis of palladium using thiocarbamate hydrolysis and its application for detecting residual palladium in drugs*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022: 429: p. 113920.
205. Jin, M., et al., *Review of the distribution and detection methods of heavy metals in the environment*. Analytical Methods, 2020. 12(48): p. 5747-5766.
206. Tudi, M., et al., *Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment*. Int J Environ Res Public Health, 2021. 18(3): p. 1112.
207. <https://www.fao.org/3/ni996en/ni996en.pdf>
208. Hassaan, M.A. and A. El Nemr, *Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques*. The Egyptian Journal of Aquatic Research, 2020. 46(3): p. 207-220.
209. Kaushal, J., M. Khatri, and S.K. Arya, *A treatise on Organophosphate pesticide pollution: Current strategies and advancements in their environmental degradation and elimination*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021. 207: p. 111483.
210. Aggarwal, R. and G. Sumran, *An insight on medicinal attributes of 1,2,4-triazoles*. European Journal of Medicinal Chemistry, 2020. 205: p. 112652.
211. Sharma, A., et al., *Global trends in pesticides: A looming threat and viable alternatives*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020. 201: p. 110812.
212. Badr, A.M., *Organophosphate toxicity: updates of malathion potential toxic effects in mammals and potential treatments*. Environmental Science Pollution Research Int, 2020. 27(21): p. 26036-26057.
213. Jensen, I.M. and P. Whatling, *Chapter 71 - Malathion: A Review of Toxicology*, in *Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition)*, R. Krieger, Editor. 2010, Academic Press: New York. p. 1527-1542.
214. Jber, N., *Journal of Global Pharma Technology Synthesis, Characterization and Evaluation the Biological activity for New Mesogenic 1, 3-oxazepine-4, 7-dione Derived from Trimesic Acid*. Journal of Global Pharma Technology, 2020. 11: p. 388-395.
215. Çakır, O., et al., *Sensitive and selective detection of amitrole based on molecularly imprinted nanosensor*. Journal of Molecular Recognition, 2021. 34(11): p. e2929.
216. Mishra, S., et al., *Carbofuran toxicity and its microbial degradation in contaminated environments*. Chemosphere, 2020. 259: p. 127419.
217. Lofty, H.M., A.E.-A.A. Abd El-Aleem, and H.H. Monir, *Determination of insecticides malathion and lambda-cyhalothrin residues in zucchini by gas chromatography*. Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University, 2013. 51(2): p. 255-260.
218. Luo, X. and J. Yang, *A Survey on Pollution Monitoring Using Sensor Networks in Environment Protection*. Journal of Sensors, 2019. 2019: p. 6271206.
219. Anas, N.A.A., et al., *Development of Graphene Quantum Dots-Based Optical Sensor for Toxic Metal Ion Detection*. Sensors, 2019. 19(18): p. 3850.
220. Long, F., A. Zhu, and H. Shi, *Recent advances in optical biosensors for environmental monitoring and early warning*. Sensors (Basel, Switzerland), 2013. 13(10): p. 13928-13948.
221. Lian, J., et al., *Recent Developments in Fluorescent Materials for Heavy Metal Ions Analysis From the Perspective of Forensic Chemistry*. Frontiers in Chemistry, 2020. 8.

222. Qiang, R., et al., *Electrochemical Trimming of Graphene Oxide Affords Graphene Quantum Dots for Fe³⁺ Detection*. ACS Applied Nano Materials, 2021. 4(5): p. 5220-5229.
223. Xiong, Z.-H., et al., *Color-tunable fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots derived from pineapple leaf fiber biomass to detect Hg²⁺*. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022. 50(2): p. 69-76.
224. Liu, X., et al., *Pristine graphene quantum dots for detection of copper ions*. Journal of Materials Research, 2014. 29(13): p. 1401-1407.
225. Wang, N., et al., *The aggregation induced emission quenching of graphene quantum dots for visualizing the dynamic invasions of cobalt(ii) into living cells*. Journal of Materials Chemistry B, 2017. 5(31): p. 6394-6399.
226. Anusuya, T., V. Kumar, and V. Kumar, *Hydrophilic graphene quantum dots as turn-off fluorescent nanoprobe for toxic heavy metal ions detection in aqueous media*. Chemosphere, 2021. 282: p. 131019.
227. Yao, M., et al., *Transforming glucose into fluorescent graphene quantum dots via microwave radiation for sensitive detection of Al³⁺ ions based on aggregation-induced enhanced emission*. Analyst, 2020. 145(21): p. 6981-6986.
228. Abbas, A., et al., *High yield synthesis of graphene quantum dots from biomass waste as a highly selective probe for Fe(3+) sensing*. Scientific reports, 2020. 10(1): p. 21262-21262.
229. Wang, Z., et al., *Yellow emissive nitrogen-doped graphene quantum dots as a label-free fluorescent probe for Fe³⁺ sensing and bioimaging*. Diamond and Related Materials, 2020. 104: p. 107749.
230. Wang, R., et al., *Highly fluorescent graphene quantum dots from biorefinery waste for tri-channel sensitive detection of Fe³⁺ ions*. Journal of Hazardous Materials, 2021. 412: p. 125096.
231. Xu, T.-T., et al., *Synthesis of high fluorescence graphene quantum dots and their selective detection for Fe³⁺ in aqueous solution*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. 243: p. 863-872.
232. Wang, H., et al., *One-step preparation of single-layered graphene quantum dots for the detection of Fe(3)*. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2020. 226: p. 117626.
233. Wang, B., et al., *Fluorescent graphene quantum dot nanoprobe for the sensitive and selective detection of mercury ions*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. 131: p. 384-387.
234. Liu, Z., et al., *Highly sensitive fluorescence sensor for mercury(II) based on boron- and nitrogen-co-doped graphene quantum dots*. J Colloid Interface Sci, 2020. 566: p. 357-368.
235. Gu, S., et al., *Sulfur and Nitrogen Co-Doped Graphene Quantum Dots as a Fluorescent Quenching Probe for Highly Sensitive Detection toward Mercury Ions*. ACS Applied Nano Materials, 2019. 2(2): p. 790-798.
236. Shi, B., et al., *One-pot green synthesis of oxygen-rich nitrogen-doped graphene quantum dots and their potential application in pH-sensitive photoluminescence and detection of mercury(II) ions*. Talanta, 2015. 142: p. 131-139.
237. Wang, F., et al., *Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper(II) ions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. 190: p. 516-522.
238. Wang, C., et al., *Graphene quantum dots nanosensor derived from 3D nanomesh graphene frameworks and its application for fluorescent sensing of Cu²⁺ in rat brain*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. 258: p. 672-681.
239. Zhang, Y., et al., *Coal-Derived Graphene Quantum Dots Produced by Ultrasonic Physical Tailoring and Their Capacity for Cu(II) Detection*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. 7(11): p. 9793-9799.

240. Sun, H., et al., *Highly Photoluminescent Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots Used for Sensing Copper Ions*. Chemistry – A European Journal, 2013. 19(40): p. 13362-13368.
241. Gao, B., et al., *Facile and highly effective synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots as a fluorescent sensing probe for Cu²⁺ detection*. Current Applied Physics, 2020. 20(4): p. 538-544.
242. Lin, L., et al., *Europium-decorated graphene quantum dots as a fluorescent probe for label-free, rapid and sensitive detection of Cu²⁺ and l-cysteine*. Analytica Chimica Acta, 2015. 891: p. 261-268.
243. Boonta, W., et al., *The synthesis of nitrogen and sulfur co-doped graphene quantum dots for fluorescence detection of cobalt(ii) ions in water*. Materials Chemistry Frontiers, 2020. 4(2): p. 507-516.
244. Dong, Y., et al., *Graphene quantum dots/L-cysteine coreactant electrochemiluminescence system and its application in sensing lead(II) ions*. ACS Appl Mater Interfaces, 2014. 6(3): p. 1646-51.
245. Li, Y., et al., *Highly sensitive fluorescent detection of dihydroxybenzene based on graphene quantum dots*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. 205: p. 227-233.
246. Kaur, M., S. Mehta, and S. Kansal, *Nitrogen doped graphene quantum dots: Efficient fluorescent chemosensor for the selective and sensitive detection of 2,4,6-trinitrophenol*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. 245.
247. Wang, F., et al., *Highly selective fluorometric detection of para-nitrophenol from its isomers by nitrogen-doped graphene quantum dots*. Microchemical Journal, 2021. 168: p. 106389.
248. Sahub, C., et al., *Effective biosensor based on graphene quantum dots via enzymatic reaction for directly photoluminescence detection of organophosphate pesticide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018. 258: p. 88-97.
249. Nemati, F., et al., *Sensitive recognition of ethion in food samples using turn-on fluorescence N and S co-doped graphene quantum dots*. Analytical Methods, 2018. 10(15): p. 1760-1766.
250. Roushani, M., et al., *Dual detection of Malation and Hg (II) by fluorescence switching of graphene quantum dots*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2018. 10: p. 308-313.
251. Jiménez-López, J., et al., *Graphene quantum dots-silver nanoparticles as a novel sensitive and selective luminescence probe for the detection of glyphosate in food samples*. Talanta, 2020. 207: p. 120344.
252. Talari, F.F., et al., *A novel sensitive aptamer-based nanosensor using rGQDs and MWCNTs for rapid detection of diazinon pesticide*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021. 9(1): p. 104878.
253. Liu, Y., et al., *Nitrogen-doped graphene quantum dots-based fluorescence molecularly imprinted sensor for thiacloprid detection*. Talanta, 2018. 183: p. 339-344.
254. Babazadeh, S., et al., *Colorimetric sensing of imidacloprid in cucumber fruits using a graphene quantum dot/Au (III) chemosensor*. Scientific Reports, 2020. 10(1): p. 14327.
255. Kyeyune, B., *Atomic Force Microscopy*. 2017.
256. Michler, G.H., *Electron Microscopy in Polymer Science*. Applied Spectroscopy Reviews, 1993. 28(4): p. 327-384.
257. Nimesh, S., *3 - Tools and techniques for physico-chemical characterization of nanoparticles*, in *Gene Therapy*, S. Nimesh, Editor. 2013, Woodhead Publishing. p. 43-63.
258. Theophanides, T., *Introduction to Infrared Spectroscopy*. in *Infrared Spectroscopy, Material Science, Engineering, and Technology*, Theophanides, T. Editor, 2012, IntechOpen, Rijeka, p. 1-10.
259. Jokanović, V., *Fotoelektronska spektroskopija X-zraka*. 2014. p. 9.

260. Petrović, J.S.S., *Spektrometrija fotonskog zračenja u radiološkom opsegu energija pomoću CdTe detektora*, in *Elektrotehnički fakultet*. 2015., Beograd: Beograd.
261. metode, F.z.F.h.N.f., *Spektroskopija fotoelektrona nastalih ozračivanjem mekim rendgenskim zracima*
262. Anwar, M., et al., *A Review of X-ray Photoelectron Spectroscopy Technique to Analyze the Stability and Degradation Mechanism of Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials*. *Materials*, 2022. 15(7).
263. Ankica, A.-J., *Elektronski spektri in Molekulska spektroskopija-spektrohemijski aspekt-*. 2002, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za Fizičku hemiju: Beograd p. 499.
264. Ankica, A.-J., *Fluorescentni i fosforescentni spektri*, in *Molekulska spektroskopija-spektrohemijski aspekt-*. 2002., Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju: Beograd. p. 499.
265. Aslantürk, Ö., *In Vitro Cytotoxicity and Cell Viability Assays: Principles, Advantages, and Disadvantages*. 2018.
266. Riss, T., et al., *Cytotoxicity Assays: In Vitro Methods to Measure Dead Cells*, in *Assay Guidance Manual*, S. Markossian, et al., Editors. 2004, Eli Lilly & Company and the National Center for Advancing Translational Sciences: Bethesda (MD).
267. Gajic, I., et al., *Antimicrobial Susceptibility Testing: A Comprehensive Review of Currently Used Methods*. *Antibiotics*, 2022. 11(4): p. 427.
268. Jovanović, S., et al., *Gamma irradiation of graphene quantum dots with ethylenediamine: Antioxidant for ion sensing*. *Ceramics International*, 2020. 46(15): p. 23611-23622.
269. Dorontic, S., et al., *Gamma-Ray-Induced Structural Transformation of GQDs towards the Improvement of Their Optical Properties, Monitoring of Selected Toxic Compounds, and Photo-Induced Effects on Bacterial Strains*. *Nanomaterials*, 2022. 12(15): p. 2714.
270. Kuo, N.-J., et al., *One-Pot Synthesis of Hydrophilic and Hydrophobic N-Doped Graphene Quantum Dots via Exfoliating and Disintegrating Graphite Flakes*. *Scientific Reports*, 2016. 6(1): p. 30426.
271. Hasan, M.T., et al., *Photo-and Electroluminescence from Nitrogen-Doped and Nitrogen–Sulfur Codoped Graphene Quantum Dots*. *Advanced Functional Materials*, 2018. 28(42): p. 1804337.
272. Xu, H., et al., *Nanospace-confined preparation of uniform nitrogen-doped graphene quantum dots for highly selective fluorescence dual-function determination of Fe³⁺ and ascorbic acid*. *RSC Advances*, 2018. 8(10): p. 5500-5508.
273. Feipeng, d., et al., *PEDOT:PSS/graphene quantum dots films with enhanced thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation*. *Scientific Reports*, 2018. 8.
274. Zhang, W., et al., *Graphenol defects induced blue emission enhancement in chemically reduced graphene quantum dots*. *Physical Chemistry Chemical Physics*., 2015. 17: p. 22361-22366.
275. Dorontic, S., et al., *Blue luminescent amino-functionalized graphene quantum dots as a responsive material for potential detection of metal ions and malathion*. *Journal of Luminescence*., 2022. 252: p. 119311.
276. Helal, A., et al., *An Ultrasensitive and Selective Metal–Organic Framework Chemosensor for Palladium Detection in Water*. *Inorganic Chemistry*, 2019. 58(3): p. 1738-1741.
277. Zhu, L., et al., *Lignin-based fluorescence-switchable graphene quantum dots for Fe³⁺ and ascorbic acid detection*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022. 194: p. 254-263.
278. Vasseghian, Y., et al., *A global systematic review of the concentrations of Malathion in water matrices: Meta-analysis, and probabilistic risk assessment*. *Chemosphere*, 2022. 291: p. 132789.

279. Bai, J.M., et al., *Graphene quantum dots combined with europium ions as photoluminescent probes for phosphate sensing*. Chemistry, 2013. 19(12): p. 3822-6.
280. Li, Q., B. Chen, and B. Xing, *Aggregation Kinetics and Self-Assembly Mechanisms of Graphene Quantum Dots in Aqueous Solutions: Cooperative Effects of pH and Electrolytes*. Environmental Science & Technology, 2017. 51(3): p. 1364-1376.
281. Fu, Y., G. Gao, and J. Zhi, *Electrochemical synthesis of multicolor fluorescent N-doped graphene quantum dots as a ferric ion sensor and their application in bioimaging*. Journal of Materials Chemistry B, 2019. 7(9): p. 1494-1502.
282. Li, L., et al., *Synthesis of nitrogen-doped and amino acid-functionalized graphene quantum dots from glycine, and their application to the fluorometric determination of ferric ion*. Microchimica Acta, 2015. 182(3): p. 763-770.
283. Gao, S., et al., *Palladium nanoparticles in situ generated in metal–organic films for catalytic applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(31): p. 12185-12193.
284. Simonov, P. A., Likholobov V. A., *Physicochemical Aspects of Preparation of Carbon-Supported Noble Metal Catalysts in Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*, Andrzej Wieckowski, Elena R. Savinova, Constantinos G. Vayenas, Editors, 2003., Marcel Dekker, Inc, New York, Basel, p: 430-476.
285. Yang, J., et al., *In Situ Reduction, Oxygen Etching, and Reduction Using Formic Acid: An Effective Strategy for Controllable Growth of Monodisperse Palladium Nanoparticles on Graphene*. ChemPlusChem, 2012. 77(4): p. 301-307.
286. Wojnicki, M., et al., *Palladium(II) Chloride Complex Ion Recovery from Aqueous Solutions Using Adsorption on Activated Carbon*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018. 63(3): p. 702-711.
287. Iranpoor, N., S. Rahimi, and F. Panahi, *In situ generated and stabilized Pd nanoparticles by N2,N4,N6-tridodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (TDTAT) as reactive and efficient catalyst for Suzuki-Miyaura reaction in water*. RSC Advances, 2015. 6: p. 3084-3090.
288. Zhou, X., et al., *Nitrogen-doped carbon dots with high quantum yield for colorimetric and fluorometric detection of ferric ions and in a fluorescent ink*. Microchimica Acta, 2019. 186(2): p. 67.
289. Zhao, G. and H. Zhu, *Cation– π Interactions in Graphene-Containing Systems for Water Treatment and Beyond*. Advanced Materials, 2020. 32(22): p. 1905756.
290. Liu, R., X. Zhu, and B. Chen, *A New Insight of Graphene oxide-Fe(III) Complex Photochemical Behaviors under Visible Light Irradiation*. Scientific Reports, 2017. 7(1): p. 40711.
291. Weerasooriya, R., et al., *Probing pyrite–carbofuran interactions with ζ potential and IR spectroscopic measurements*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. 396: p. 219-223.
292. Vimal, V., M. Patel, and D. Mohan, *Aqueous carbofuran removal using slow pyrolyzed sugarcane bagasse biochar: equilibrium and fixed-bed studies*. RSC Advances, 2019. 9(45): p. 26338-26350.
293. Vithanage, M., et al., *Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks*. Chemosphere, 2016. 150: p. 781-789.
294. Mayakaduwa, S.S., et al., *Insights into aqueous carbofuran removal by modified and non-modified rice husk biochars*. Environ Sci Pollut Res Int, 2017. 24(29): p. 22755-22763.
295. Chen, J.-q., Z.-j. Hu, and R. Ji, *Removal of carbofuran from aqueous solution by orange peel*. Desalination and Water Treatment, 2012. 49(1-3): p. 106-114.
296. Trivedi, M., et al., *Characterization of Physical, Spectral and Thermal Properties of Biofield Treated 1,2,4-Triazole*. Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research, 2015. 3.

297. He, P., et al., *Removal of Copper (II) by Biochar Mediated by Dissolved Organic Matter*. Scientific Reports, 2017. 7: p. 7091 .
298. Bisauriya, R., et al., *Tuning the Sensing Properties of N and S Co-Doped Carbon Dots for Colorimetric Detection of Copper and Cobalt in Water*. Sensors, 2022. **22**(7).
299. Fan, S., et al., *Cadmium removal from aqueous solution by biochar obtained by co-pyrolysis of sewage sludge with tea waste*. Research on Chemical Intermediates, 2018. 44(1): p. 135-154.
300. Tran, H.N., S.J. You, and H.P. Chao, *Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar*. Waste Manag Res, 2016. 34(2): p. 129-38.
301. Liu, L. and S. Fan, *Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(9): p. 8688-8700.
302. Zhu, X., et al., *Understanding the Selective Detection of Fe³⁺ Based on Graphene Quantum Dots as Fluorescent Probes: The K_{sp} of a Metal Hydroxide-Assisted Mechanism*. Analytical Chemistry, 2017. 89(22): p. 12054-12058.

Биографија аутора

Слађана (Драгослав) Доронтић, рођена Шеатовић, рођена је 13. септембра 1993. године у Градишци, Република Српска - Босна и Херцеговина. Основну школу „Стеван Сремац“ завршила је у Београду 2008. године, где је 2012. године завршила и средњу Медицинску школу Звездара, смер Лабораторијски техничар. Основне студије Биолошког факултета Универзитета у Београду на модулу Екологија завршила је 2016. године са просечном оценом 9,26. На мастер академске студије уписана је 2017. године на Биолошком факултету, на смеру Екологија – заштита животне средине и завршила их 2018. године са просечном оценом 9,50.

На докторске академске студије уписана је у октобру 2019. године на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, и до сада је положила све испите предвиђене планом и програмом. У периоду од јуна 2020. до јануара 2021. године била је корисник стипендије Министарства просвете, науке и технолошког развоја за студенте докторских студија. Као стипендиста министарства била је ангажована у оквиру истраживачке теме „Угљенични наноматеријали за примене у електроници, биомедицини и екологији“ број 0302202 која се реализује у оквиру Лабораторије за радијациону хемију и физику 030, Института за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију Универзитета у Београду, где је од јануара 2021. године запослена у оквиру исте теме. Ова тема се реализује по уговору о институционалном финансирању бр. 451-03-68/2022-14/200017 са Министарством просвете, науке и технолошког развоја. Ментори на докторским студијама су јој др Светлана Јовановић Вучетић виши научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча“, и др Бојана Недић Васиљевић, ванредни професор Факултета за физичку хемију. Досадашњи научно-истраживачки рад Слађане Доронтић био је фокусиран на синтезу, модификацију и анализу графенских квантних тачака као и на испитивање могућности њихове примене у оптичкој детекцији загађујућих супстанци у животној средини.

Резултати кандидаткиње везани за рад на Тези објављени су у три научна рада, од којих је један објављен у међународном часопису изузетних вредности, а два у врхунским међународним часописима. Кандидаткиња је такође написала велики део једног ревијалног рада и учествовала у реализацији још једног истраживачког рада који су објављени у врхунском међународном часопису. Такође је имала пет саопштења на скуповима од међународног значаја.

M21a - Објављени радови у међународним часописима изузетних вредности

1. Svetlana Jovanović, **Sladana Dorontić**, Dragana Jovanović, Gabriele Ciasca, Milica Budimir, Aurelio Bonasera, Michelangelo Scopelliti, Olivera Marković, Biljana Todorović Marković, *Gamma irradiation of graphene quantum dots with ethylenediamine: Antioxidant for ion sensing*, *Ceramics international*, 2020, 40 (15), 23611 – 23622, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.133>

M21 - Објављени радови у врхунским међународним часописима

1. **Sladjana Dorontic**, Aurelio Bonasera, Michelangelo Scopelliti, Olivera Marković, Danica Bajuk Bogdanović, Gabriele Ciasca, Sabrina Romano, Ivica Dimkić, Milica Budimir, Dragana Marinković, Svetlana Jovanovic, *Gamma-ray-induced structural transformation of GQDs towards the improvement of their optical properties, monitoring of selected toxic compounds, and photoinduced effects on bacterial strains*, *Nanomaterials* 2022, 12(15), 2714; <https://doi.org/10.3390/nano12152714>
2. **Sladjana Dorontic**, Aurelio Bonasera, Michelangelo Scopelliti, Marija Mojsin, Milena Stevanovic, Olivera Markovic, Svetlana Jovanovic, *Blue luminescent amino-functionalized*

graphene quantum dots as a responsive material for potential detection of metal ions and malathion, Journal of luminescence 2022, 252, 119311, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119311>

3. **Sladana Dorontić**, Svetlana Jovanović, Aurelio Bonasera, *Shedding light on graphene quantum dots: Key synthetic strategies, characterization tools and cutting-edge applications*, Materials, 2021, 14 (20), 6153; <https://doi.org/10.3390/ma14206153>
4. Svetlana Jovanovic, Aurelio Bonasera, **Sladjana Dorontic**, Danica Zmejkoski, Dusan Milivojevic, Tamara Janakiev, Biljana Todovic Markovic, *Antioxidative and photo-induced effects of different types of N-doped graphene quantum dots*, Materials 2022, 15(19), 6525, <https://doi.org/10.3390/ma15196525>

M33 - Саопштења са међународног скупа штампана у целини

1. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Aurelio Bonasera, Svetlana Jovanović, *Application of graphene quantum dots in heavy metals and pesticides detection*, 26th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 23-24, 2020, Proceedings, p. 179-182, ISBN 978-963-306-771-0
2. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Duška Kleut, Svetlana Jovanović, *Amino functionalized graphene quantum dots - new fluorescent sensor for Co²⁺ ions*, 27th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 22-23, 2021, Proceedings, p. 107-111, ISBN 978-963-306-835-9
3. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Duška Kleut, Svetlana Jovanović, *N-doped graphene quantum dots for detection of palladium(ii) ions and carbofuran*, 27th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 22-23, 2021, Proceedings p. 143-147, ISBN 978-963-306-835-9
4. **Sladana Dorontić**, Dušan Sredojević, Danica Bajuk-Bogdanović, Svetlana Jovanović, *The mechanism behind Pd(II) and carbofuran-induced change of graphene quantum dots photoluminescence intensity*, 28th International symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary, November 14-15, 2022, Proceedings p. 124-128, ISBN 978-963-306-904-2

M34 - Саопштења са међународног скупа штампана у изводу

1. **Sladana Dorontić**, Olivera Marković, Duška Kleut, Svetlana Jovanović, *Graphene quantum dots with amino groups as a potential photoluminescent probe for Fe(III) ions*, Nineteenth young researchers' conference materials science and engineering, Belgrade, December 1-3, 2021, Program and the Book of Abstracts, 35, ISBN 978-86-80321-36-3

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Слађана Доронтић

Број индекса 301/2019

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и модификација графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона

Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 9.1.2023

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Слађана Доронтић

Број индекса 0301/2019

Студијски програм Докторске академске студије на Факултету за физичку хемију

Наслов рада Синтеза и модификација графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+}

Ментор др Бојана Недић Васиљевић и др Светлана Јовановић Вучетић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 9.1.2023

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Синтеза и модификација графенских квантних тачака и њихова примена у детекцији катјона Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} и Fe^{3+} “

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 9.1.2023

1. Ауторство. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство – некомерцијално – без прерада. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прерада. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.