

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2733917

Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжёлых металлов (преимущественно кобальта) в воде на основе квантовых точек тройного состава

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет ИТМО" (Университет ИТМО) (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2019130944

Приоритет изобретения 27 сентября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 08 октября 2020 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 сентября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 21/643 (2020.02); B82Y 40/00 (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019130944, 27.09.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.09.2019

Дата регистрации:
08.10.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2019

(45) Опубликовано: 08.10.2020 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,
49, лит. А, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Дубовик Алексей Юрьевич (RU),
Баранов Александр Васильевич (RU),
Куршанов Данил Александрович (RU),
Баранов Михаил Александрович (RU),
Богданов Кирилл Вадимович (RU),
Ушакова Елена Владимировна (RU),
Черевков Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Национальный
исследовательский университет ИТМО"
(Университет ИТМО) (RU)

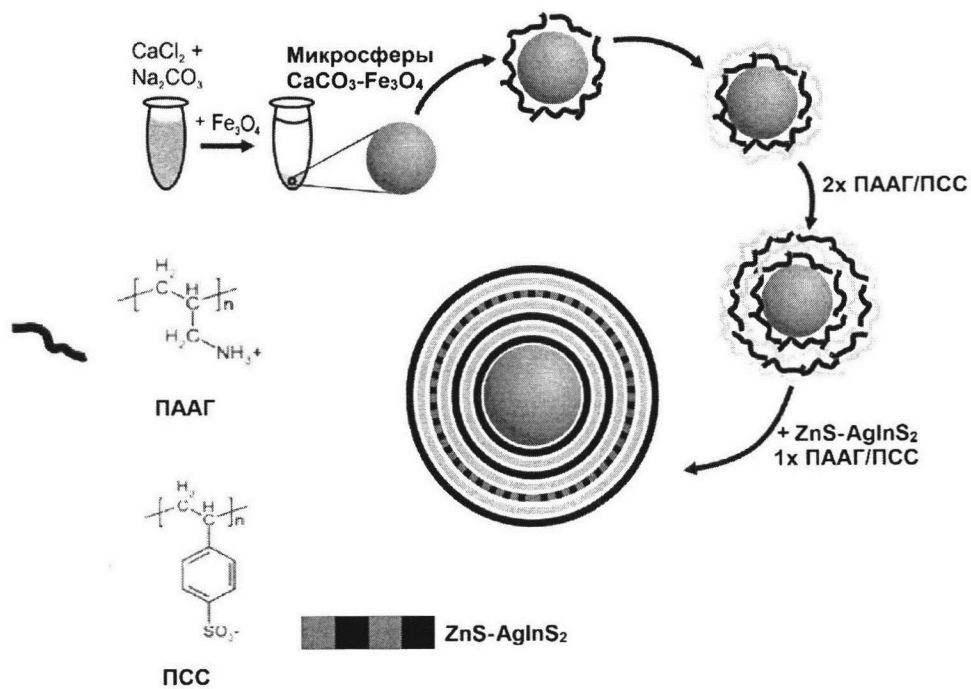
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Cambrea L.R., Yelton C.A.,
Meylemans H.A. "ZnS-AgInS₂ Fluorescent
Nanoparticles for Low Level Metal Detection in
Water", ACS SYMPOSIUM SERIES, т. 1210,
2015 г., стр. 195-210. CN 108956972 A, 07.12.2018.
US 2009200486 A1, 13.08.2009. RU 2456579 C1,
20.07.2012.

(54) Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжёлых металлов (преимущественно кобальта) в воде на основе квантовых точек тройного состава

(57) Реферат:

Изобретение относится к области измерительной техники и касается люминесцентного сенсора концентрации ионов тяжёлых металлов в воде. Сенсор выполнен на основе раствора квантовых точек тройного состава ZnS-AgInS₂. В водный раствор введены гибридные комплексы на основе микросфер карбоната кальция (CaCO₃), легированные магнитными наночастицами Fe₃O₄, а квантовые

точки тройного состава покрыты полиэлектролитной оболочкой, состоящей из чередующихся слоев полиаллиламин гидрохлорида (ПААГ) и поли(4-стиролсульфоната натрия) (ПСС). Технический результат заключается в снижении токсичности сенсора, повышении чувствительности и точности определения концентрации ионов тяжелых металлов, увеличении срока эксплуатации сенсора. 2 н.п. ф-лы, 4 ил.



Метод послойного нанесения
оболочки из полиэлектролитов

Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 21/643 (2020.02); *B82Y 40/00* (2020.02)(21)(22) Application: **2019130944, 27.09.2019**(24) Effective date for property rights:
27.09.2019Registration date:
08.10.2020

Priority:

(22) Date of filing: **27.09.2019**(45) Date of publication: **08.10.2020 Bull. № 28**

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, lit.
A, Universitet ITMO, OIS i NTI**

(72) Inventor(s):

**Dubovik Aleksej Yurevich (RU),
Baranov Aleksandr Vasilevich (RU),
Kurshanov Danil Aleksandrovich (RU),
Baranov Mikhail Aleksandrovich (RU),
Bogdanov Kirill Vadimovich (RU),
Ushakova Elena Vladimirovna (RU),
Cherevko Sergej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
universitet ITMO" (Universitet ITMO) (RU)**(54) **LUMINESCENT SENSOR FOR CONCENTRATION OF HEAVY METAL IONS (MAINLY COBALT) IN WATER BASED ON TERNARY QUANTUM DOTS**

(57) Abstract:

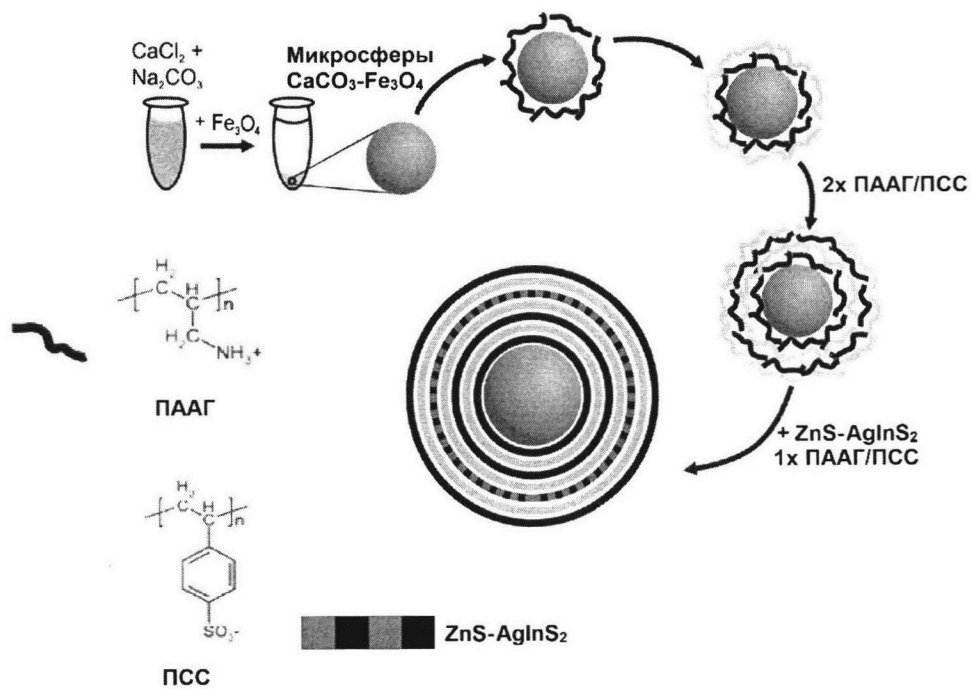
FIELD: measurement.

SUBSTANCE: invention relates to the field of measurement equipment and concerns a luminescent sensor for concentration of ions of heavy metals in water. Sensor is based on a solution of quantum dots of ternary composition ZnS-AgInS_2 . Into aqueous solution there are introduced hybrid complexes based on calcium carbonate (CaCO_3) microspheres, doped with magnetic nanoparticles Fe_3O_4 , and the triple-

content quantum dots are coated with a polyelectrolyte shell consisting of alternating layers of polyallylamine hydrochloride (PAGE) and poly(4-sodium styrene sulphonate) (PSS).

EFFECT: technical result consists in reducing toxicity of sensor, high sensitivity and accuracy of determining concentration of ions of heavy metals, longer service life of sensor.

2 cl, 4 dwg



Метод послойного нанесения
оболочки из полиэлектролитов

Фиг. 1

Изобретение относится к системе химических сенсоров для детектирования и оценки концентрации ионов металлов в пробах воды и гидрофильных жидкостей и может быть использовано в медицине, биологии, экологии и различных отраслях промышленности.

Важным порогом, стоящим на пути перехода к постиндустриальному обществу, является нейтрализация последствий технологического развития и исключение их долговременного влияния на здоровье и благополучие населения. Среди источников промышленного загрязнения важную роль играют ионы тяжелых металлов. Накопление их в организме приводит к серьезным поражениям нервной, кровеносной систем и пищеварительного тракта. В высокотехнологичных микросистемах, используемых в современных задачах биологии и экологии, необходимо обеспечить возможность детектирования таких элементов путем разработки сенсоров соответствующего масштаба. При разработке методов борьбы с загрязнением, вызванным тяжелыми металлами, основное внимание уделяется железу, свинцу, ртути и кадмию. В то же время, «менее токсичные» металлы как кобальт и никель даже в малых количествах, находящиеся в питьевой или проточной воде, могут при продолжительном контакте нанести существенный урон здоровью. Они накапливаются во внутренних органах и костной ткани, и являются известными канцерогенами.

Высокой перспективностью в решении этой проблемы обладают люминесцентные сенсоры, в которых оцениваются оптические параметры сигнала люминофора, добавленного в анализируемый образец. В качестве люминесцирующего материала применяют традиционные полупроводниковые нанокристаллы «Оптическое определение ионов металлов с использованием

полупроводниковых квантовых точек» (Lou Y. et al. Metal ions optical sensing by semiconductor quantum dots // J. Mater. Chem. C. The Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 2, №4. P. 595-613.), регистрируется прямой сигнал флуоресценции или параметры Ферстеровского переноса энергии с другими структурами и его изменение в присутствии ионов тяжелых металлов.

Проблемы оценки токсичности частично решены в сенсоре «Композит для обнаружения ионов металлов, содержащих нанокристаллы ZnS:Mn, функционализированные водорастворимым лигандом, и способ детектирования ионов металлов» (Патент Южной Кореи №KR 101798709 B1, МПК G01N 31/22, заявка 00/705, 40А, дата публикации 01.12.2016, дата приоритета 20.05.2015).

Среди изобретений присутствуют инновационные сенсоры с применением углеродных точек «Флуоресцентный сенсор на ионы кобальта и способ его применения» (Патент КНР №CN 105548130 В, МПК G01N 21/64, заявка 10/109, 893, дата публикации 16.03.2018, дата приоритета 29.02.2016) [6]. Этот сенсор используется для обнаружения ионов кобальта, однако выбор люминофора приводит к его низкой эффективности. Материал наночастиц обладает низкой токсичностью и хорошей биосовместимостью, однако на сегодняшний день он крайне плохо изучен. Низкая эффективность люминесценции и плохая форма спектра не позволяют достичь точности, подобной наночастицам со стабильной кристаллической структурой. Методы, применяемые для получения углеродных точек, несовершенны, являются трудоемкими и длительными по времени. Недостатком патента является базовая идея о возможности использования в качестве детектирующего материала без достаточной разработки технологии приготовления и эксплуатации.

Таким образом, большинство недостатков доступных сегодня устройств заключаются в том, что нанокристаллы, обладающие лучшими люминесцентными параметрами, представляют собой гидрофобные токсичные соединения, а применение более

безопасных соединений сопровождается

падением чувствительности детектирования. В данном устройстве в качестве более экологичной альтернативы кадмийсодержащим квантовым точкам планируется использовать квантовые точки тройного состава Ag-In-S(Se), покрытые оболочкой ZnS, которые сочетают в себе низкую токсичность, хорошие люминесцентные параметры и имеют времена затухания люминесценции в сотни наносекунд, что улучшает точность их измеряемого сигнала.

При этом патентом не защищены прецеденты использования систем с содержанием люминофоров в виде тройных соединений такого состава для детектирования тяжелых металлов. Единственное упоминание подобных нанокристаллов имеется в статье «Флуоресцентные наночастицы ZnS-AgInS₂ для обнаружение металлов низких концентраций в воде» (Cambrea L.R., Yelton C.A., Meylemans H.A. ZnS-AgInS₂ Fluorescent Nanoparticles for Low Level Metal Detection in Water // ACS Symposium Series. 2015. Vol. 1210. P. 195-210), где рассматривается реакция нескольких образцов чистых квантовых точек с различными металлосодержащими аналитами.

Полупроводниковые нанокристаллы хорошо совместимы с полимерами и их внедрение в полимерные пленки позволяет получить функциональный материал с отличными люминесцентными качествами, который готов к внедрению в более сложные устройства. Это является справедливым и для квантовых точек тройного состава. «Композитная пластина с квантовыми точками и полимером для светоизлучающего диода и метод ее изготовления» (Патент Южной Кореи №KR 20130115771, МПК C09K 11/02, заявка 00/383, 92, дата публикации 22.10.2013, дата приоритета 13.04.2012) описывает несколько вариантов формирования полимерной пленки из поливинилпирролидона либо поливинилового спирта с квантовыми точками тройного состава с медью CuInS₂/ZnS и создание композиционной пластины из такой пленки и неорганического слоя на поверхности, предназначенного для защиты тройных квантовых точек от окисления и деградации. Композиционная пластина

предназначена для создания светоизлучающих устройств. В патенте «Композитный люминесцентный материал на основе квантовых точек AgInS₂/полиметилметакрилата и его применение» (Патент КНР №CN 104263361, МПК C09K 11/62, заявка 10/404,473, дата публикации 07.01.2015, дата приоритета 15.08.2014) описывается схожий люминесцентный материал на основе твердотельной пленки из полиметилметакрилата и квантовых точек AgInS₂ разного размера и длины волны излучения. Такая пленка в сочетании с кристаллом Ce:YAG и чипом GaN составляет устройство светодиода. Композитные материалы на основе квантовых точек, внедренных в полимеры, описанные в данных патентах, представляют собой довольно грубые макроскопические объекты, которые предназначены для оптоэлектроники и не могут быть применены в сложных задачах биологии. В свою очередь внедрение в полимерные микрокапсулы, которое применяется в данном устройстве, отвечает задачам малого масштаба и высокого качества объектов, что позволяет с большой точностью исследовать очень малые объемы жидкостей.

Наиболее близким к заявляемому изобретению и принят в качестве прототипа сенсор на основе квантовых точек тройного состава на ионы тяжелых металлов (см. «Флуоресцентные наночастицы ZnS-AgInS₂ для обнаружение металлов низких концентраций в воде» (Cambrea L.R., Yelton C.A., Meylemans H.A. ZnS-AgInS₂ Fluorescent Nanoparticles for Low Level Metal Detection in Water // ACS Symposium Series. 2015. Vol.

1210. Р. 195-210)), которые получают перемешиванием 2-4 ммоль солей металлов Zn (NO₃)₂, AgNO₃, In(NO₃)₃, 2-4 ммоль диэтилдитиокарбамата в 20 мл воды в течение 5 минут, полученный осадок отфильтровывается и промывается поочередно водой и метанолом, высушивается сутки в сушильном шкафу при 40°C, из полученного порошка отбирается навеска массой 50 мг, переносится в стеклянную колбу, нагревается до 180°C в течение 30 минут, после добавления 1 мл додециламина смесь выдерживается 3 минуты, после охлаждения центрифугируется на скорости 5000 об/мин в течение 15 минут, надосадочная жидкость смешивается с

метанолом и опять центрифугируется на скорости 5000 об/мин в течение 15 минут, полученный осадок растворяется либо в хлороформе, либо в диметилсульфоксиде. Согласно его описанию, в качестве первоначального индикатора присутствия ионов металлов используется визуально различимое тушение люминесценции пробы при ультрафиолетовом облучении. При необходимости количественного анализа образцы подвергаются спектральному анализу.

Прототип имеет следующие недостатки:

1. В качестве люминофоров используются чистые серебросодержащие квантовые точки, которые после исследования невозможно выделить из исследуемого вещества, что создает определенный уровень сопутствующего вторичного загрязнения. При этом используемые в примере поверхностные молекулы додециламина обладают высокой реакционной способностью и могут присоединяться к другим веществам, содержащимся в реальных пробах воды.

2. Сенсор демонстрирует впечатляющую эффективность только в случае ионов меди Cu²⁺, притом только в ацетонитриле, в то время как целевым растворителем является вода. В случае, например, кобальта сенсор обладает низкой чувствительностью и не позволяет зарегистрировать концентрации менее 50 мкМ.

3. Во многих случаях, в том числе для свинца, получены неоднозначные данные без явной зависимости от концентрации. В системе происходят множественные виды взаимодействий, приводящие как к тушению, так и к усилению люминесценции, что не позволяет однозначно интерпретировать полученные при анализе с помощью такого сенсора данные. Для прототипа является сложным получить полное тушение.

4. Квантовый выход используемых в прототипе квантовых точек невелик, 16-23%.

Техническими задачами, на решение которых направлено предполагаемое изобретение, являются упрощение технологии изготовления, увеличение чувствительности, специализация сенсора для ионов кобальта, уменьшение влияния используемых веществ на окружающую среду и возможность очистки воды от тяжелых металлов после измерений.

Сущность предполагаемого изобретения состоит в том, что в качестве элемента, чувствительного к присутствию ионов металлов, используются не чистые квантовые точки, а гибридные комплексы на основе микросфер CaCO₃, легированные магнитными наночастицами Fe₃O₄ и покрытые полиэлектролитной оболочкой, состоящей из чередующихся слоев полиаллиламин гидрохлорида (ПААГ) и поли(4-стиролсульфоната натрия) (ПСС) с внедренным слоем квантовых точек тройного состава ZnS-AgInS₂.

Таким образом все соединения остаются изолированными от взаимодействия с исследуемой средой. Сенсор рассчитан на двухвалентные ионы тяжелых металлов Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺. Предполагаемый сенсор оптимально оперирует в среде, имеющей кислотность в диапазоне pH от 7 до 9, что соответствует стандартным значениям для питьевой воды.

При этом в предлагаемом сенсоре используются квантовые точки, которые обладают исходным квантовым выходом 30-40%, потому соизмеримые прототипу величины наблюдаются уже у комплексов с магнитными наночастицами.

Принцип действия сенсора состоит в том, что ионы металлов, находящиеся в пробе воды, связываются с комплексами сенсора и тушат люминесценцию квантовых точек, причем полимерная оболочка изолирует квантовые точки от попадания в исследуемую среду, а магнитные наночастицы позволяют выделить комплексы из пробы после исследования. Уровень тушения достаточен для визуального определения на месте исследования, а стабильный отклик позволяет количественно определить концентрацию в лабораторных условиях.

Предлагаемый сенсор для детектирования тяжелых металлов имеет следующие преимущества:

1. Предлагаемый сенсор демонстрирует высокую чувствительность к ионам кобальта, так как он позволяет детектировать концентрации менее 5 нМ. Сенсор хорошо применим также для определения содержания никеля и свинца в концентрациях от 10 нМ.

2. Пониженная токсичность за счет полной изоляции квантовых точек и магнитных частиц от исследуемой среды полиэлектролитными оболочками.

3. Увеличенный срок службы сенсора благодаря изоляции поверхности квантовых точек от разрушающего внешнего воздействия слоями полиэлектролита.

4. Возможность удаления сенсора из пробы после анализа, достигаемая применением магнитных наночастиц, благодаря которым комплексы могут быть выделены из раствора магнитным полем вместе со связанными ионами металла.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется на фигурах 1-4, на которых представлены:

Фиг. 1. Схематическое изображение изготовления сенсора в виде последовательных шагов формирования комплексов и используемых веществ.

Фиг. 2. Спектры, демонстрирующие тушение, и референтные кривые для определения концентрации катионов Co^{2+} в пробе.

Фиг. 3. Спектры, демонстрирующие тушение и референтные кривые для определения концентрации катионов тяжелых металлов Ni^{2+} и Pb^{2+} в пробе.

Фиг. 4. Спектры, демонстрирующие уменьшение содержания ионов металлов в пробе после удаления сенсора и повторного анализа.

Пример.

Синтез квантовых точек:

В предлагаемом сенсоре используются квантовые точки состава ZnS-AgInS_2 , полученные по протоколу, например, описанному в работе «Точный подбор размера высоколюминесцентных водорастворимых квантовых точек состава Ag-In-S и Ag-In-S/ZnS » (Raevskaya A. et al. A Fine Size Selection of Brightly Luminescent Water-Soluble Ag-In-S and Ag-In-S/ZnS Quantum Dots // J. Phys. Chem. C., 2017. Vol. 121, №16. P. 9032-9042) методу. В 96 мл воды при магнитном перемешивании добавляются 1,0 мл водного 0,1 М раствора нитрата серебра, 2 мл водного 1,0 М раствора меркаптоуксусной кислоты и 0,2 мл водного 5,0 М раствора аммиака. К полученной желтой суспензии поочередно добавляются 0,45 мл водного 5,0 М раствора аммиака и 0,7 мл водного 1,0 М раствора хлорида индия в водном 0,2 М растворе азотной кислоты. Затем при перемешивании добавляется 1,0 мл водного 1,0 М раствора сульфида натрия и полученный раствор нагревается на водяной бане при 90-95°C в течение 30 минут. Потом при интенсивном перемешивании добавляется 1,0 мл водного 1,0 М раствора меркаптоуксусной кислоты

и 1,0 мл водного раствора 1,0 М ацетата цинка в водном 0,01 М растворе азотной кислоты. Раствор нагревается на водяной бане при 90-95°C в течение 30 минут. Полученные квантовые точки тройного состава ZnS-AgInS₂ концентрируются с помощью вакуумно-ротационного испарителя.

5 Синтез сфер карбоната кальция (CaCO₃), легированных магнитными наночастицами состава Fe₃O₄:

В соотношении 1:1 смешивают водный 0,33 М раствор CaCl₂ и водный 0,33 М раствор Na₂CO₃ с добавлением 100 мкл водного раствора магнитных наночастиц состава Fe₃O₄.

10 Через 30 секунд реакции полученные сферы CaCO₃ центрифугируются 40 секунд на скорости 2500 об/мин. Образовавшийся осадок промывается два раза дистиллированной водой и осаждается центрифугированием в течение 40 секунд на скорости 2500 об/мин, надосадочная жидкость удаляется.

15 Процесс получения сенсора, схематически изображенный на Фиг. 1, состоит в следующем: к осажденным сферам CaCO₃ добавляется 1 мл 0,5 М раствора NaCl с концентрацией полиэлектролита ПААГ 6 мг/мл (pH 6,5). Полученная дисперсия встряхивается в течение 10 минут. Избыток полиэлектролита удаляется с помощью двух стадий отмывки: центрифугирование 30 секунд на скорости 4000 об/мин, удаление надосадочной жидкости и добавление 1 мл дистиллированной воды. Затем к сферам
20 добавляется 1 мл 0,5 М раствор NaCl с концентрацией полиэлектролита ПСС 6 мг/мл (pH 6,5). Полученная дисперсия встряхивается в течение 10 минут. Избыток полиэлектролита удаляется с помощью двух стадий отмывки: центрифугирование 30 секунд на скорости 4000 об/мин и добавление 1 мл дистиллированной воды, удаление надосадочной жидкости. После двойного покрытия бинарным слоем полиэлектролитов
25 к сферам добавляется 100 мкл водного раствора квантовых точек тройного состава ZnS-AgInS₂. Раствор встряхивается в течение 10 минут и далее центрифугируется 30 секунд на скорости 4000 об/мин с целью удаления непрореагировавших квантовых точек тройного состава вместе с надосадочной жидкостью. К полученному составу
30 добавляется 1 мл 0,5 М раствора NaCl с концентрацией полиэлектролита ПСС 6 мг/мл (pH 6,5). Полученная дисперсия встряхивается в течение 10 минут. Избыток полиэлектролита удаляется с помощью двух стадий отмывки: центрифугирование 30 секунд на скорости 4000 об/мин, удаление надосадочной жидкости и добавление 1 мл дистиллированной воды. Затем к сферам добавляется 1 мл 0,5 М раствор NaCl с
35 концентрацией полиэлектролита ПААГ 6 мг/мл (pH 6,5). Полученная дисперсия встряхивается в течение 10 минут. Избыток полиэлектролита удаляется с помощью двух стадий отмывки: центрифугирование 30 секунд на скорости 4000 об/мин и добавление 1 мл дистиллированной воды, удаление надосадочной жидкости.

40 Работа сенсора проверяется следующим образом: добавление растворов тяжелых металлов к исходным растворам используемых комплексов приводит

к видимым изменениям (снижение интенсивности фотолюминесценции на 50%). При известном источнике загрязнения с помощью сенсора можно с высокой точностью определять концентрацию тяжелого металла в пробе по референтным значениям. Для этого проводилось подробное исследование влияния концентрации тяжелого металла
45 на спектральные свойства растворов люминофора. К 100 мкл раствора гибридных комплексов на основе микросфер CaCO₃, легированных магнитными наночастицами Fe₃O₄ и покрытых полиэлектролитной оболочкой, состоящей из чередующихся монослоев ПААГ и ПСС с внедренным слоем квантовых точек состава ZnS-AgInS₂,

добавлялся водный раствор с известными концентрациями Co^{2+} с концентрацией металла 0,001 М. Добавка 1 соответствует 10 мкл, 2-10 мкл, 3-10 мкл, 4-10 мкл, 5-40 мкл, 6-40 мкл, 7-30 мкл. После каждой добавки изменялся спектр поглощения и

фотолюминесценции. Для ионов кобальта Co^{2+} уже при концентрациях равных 5 нМ наблюдается снижение интенсивности на 50% (см Фиг. 2). В тестах с ионами Ni^{2+} и Pb^{2+} , проведенных в аналогичных условиях, тушение вдвое достигалось при концентрациях ионов металлов в растворе от 10 нМ (см Фиг. 3), что свидетельствует о возможности успешного применения сенсора для их определения в растворе. На основании измерений построены референтные регрессионные кривые (Фиг. 2-3), по которым может быть оценена неизвестная концентрация, зарегистрированная сенсором в реальной пробе.

Благодаря наличию в комплексе магнитных наночастиц Fe_3O_4 , сенсор может быть удален из пробы с использованием магнитного поля. К 100 мкл исходного раствора сенсора на основе микросфер $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-(ZnS-AgInS}_2\text{)}$ добавляется 20 мкл 0.001 М водного раствора ионов Co^{2+} . При смешивании сфер и ионов тяжелых металлов наблюдается уменьшение интенсивности фотолюминесценции квантовых точек, находящихся в структуре сенсора до 35% от исходного значения.

После образования комплексов с ионами Co^{2+} сенсор был удален из исследуемого раствора с помощью магнита. Раствор, очищенный от использованного сенсора, был снова подвергнут анализу с помощью $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-(ZnS-AgInS}_2\text{)}$ комплексов в тех же пропорциях. Новые показания интенсивности на Фиг. 4 показали крайне малое тушение люминесценции до 85% от исходного, что свидетельствует о значительном уменьшении содержания ионов металлов, извлеченных вместе с комплексами.

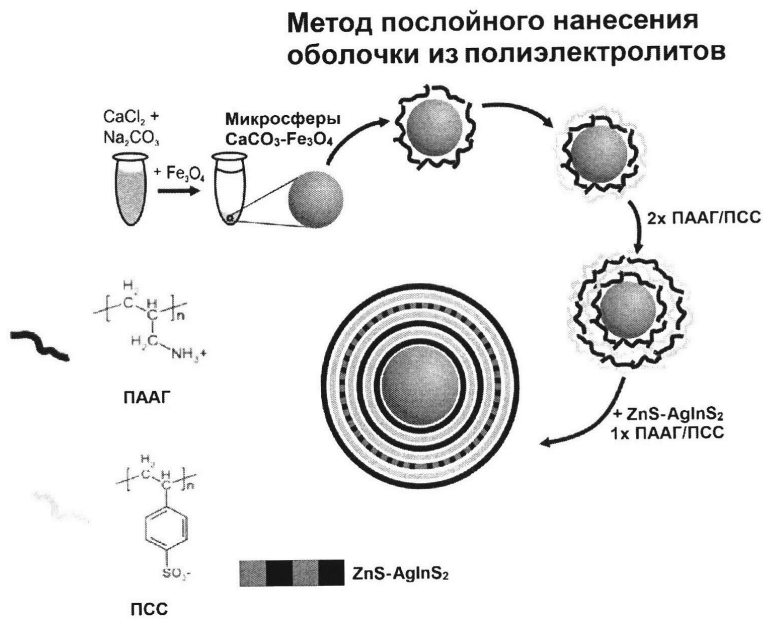
(57) Формула изобретения

1. Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжёлых металлов в воде на основе раствора квантовых точек тройного состава ZnS-AgInS_2 , отличающийся тем, что в водный раствор введены гибридные комплексы на основе микросфер карбоната кальция (CaCO_3), легированные магнитными наночастицами Fe_3O_4 , а квантовые точки тройного состава покрыты полиэлектролитной оболочкой, состоящей из чередующихся слоев полиаллиламин гидрохлорида (ПААГ) и поли(4-стиролсульфоната натрия) (ПСС).

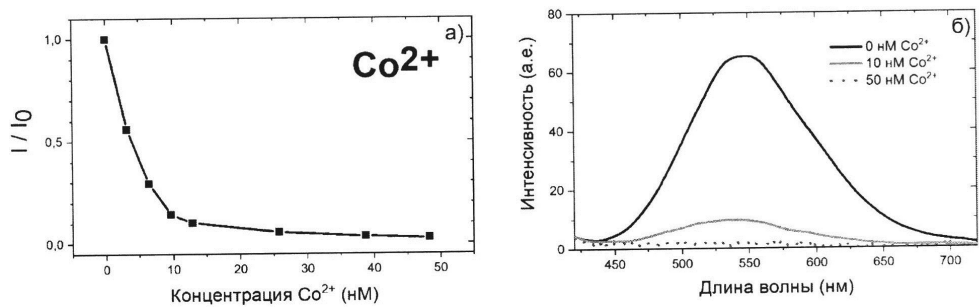
2. Способ изготовления люминесцентного сенсора концентрации ионов тяжёлых металлов в воде на основе квантовых точек тройного состава, при котором с неоднократным центрифугированием и промыванием водой изготавливают раствор с наночастицами ZnS-AgInS_2 , отличающийся тем, что предварительно синтезируют легированные магнитными наночастицами Fe_3O_4 сферы карбоната кальция (CaCO_3) смешиванием в соотношении 1:1 водного 0,33 М раствора CaCl_2 и водного 0,33 М раствора Na_2CO_3 с добавлением 100 мкл водного раствора магнитных наночастиц состава Fe_3O_4 , через 30 сек реакции полученные сферы карбоната кальция центрифугируют 40 сек на скорости 2500 об/мин, образовавшийся осадок промывают два раза дистиллированной водой и осаждают повторным центрифугированием в течение 40 сек на скорости 2500 об/мин, надосадочную жидкость удаляют, к полученным осаждённым сферам карбоната кальция, легированным магнитными наночастицами Fe_3O_4 , добавляется 1 мл 0,5 М раствора NaCl с концентрацией полиэлектролита ПААГ 6 мг/мл (рН 6,5), полученную дисперсию встряхивают в течение 10 мин, затем смесь

центрифугируют в течение 30 сек на скорости 4000 об/мин, надосадочную жидкость с избытком полиэлектролита ПААГ удаляют, осадок промывают два раза дистиллированной водой, после чего к полученным сферам добавляют 1 мл 0,5 М раствора NaCl с концентрацией полиэлектролита ПСС 6 мг/мл (рН 6,5), полученную дисперсию опять встряхивают в течение 10 мин, смесь центрифугируют в течение 30 сек на скорости 4000 об/мин и добавляют 1 мл дистиллированной воды, надосадочную жидкость с избытком полиэлектролита ПСС удаляют, осадок промывают два раза дистиллированной водой, далее процедуру нанесения и удаления избытка полиэлектролитов повторяют, после двойного покрытия бинарным слоем полиэлектролитов (ПААГ-ПСС-ПААГ-ПСС) к сферам добавляют 100 мкл водного раствора квантовых точек тройного состава ZnS-AgInS₂, для удаления непрореагировавших квантовых точек тройного состава и надосадочной жидкости полученную дисперсию встряхивают в течение 10 мин и центрифугируют в течение 30 сек на скорости 4000 об/мин, осадок промывают два раза дистиллированной водой, к полученному составу добавляют 1 мл 0,5 М раствора NaCl с концентрацией полиэлектролита ПСС 6 мг/мл (рН 6,5), полученную дисперсию встряхивают в течение 10 мин, избыток полиэлектролита удаляют с помощью двух стадий отмывки, заключающихся в центрифугировании в течение 30 сек на скорости 4000 об/мин, удалении надосадочной жидкости и добавлении 1 мл дистиллированной воды, затем добавляют 1 мл 0,5 М раствора NaCl с концентрацией полиэлектролита ПААГ 6 мг/мл (рН 6,5), полученную дисперсию встряхивают в течение 10 мин, избыток полиэлектролита удаляют повторением двух стадий отмывки.

1

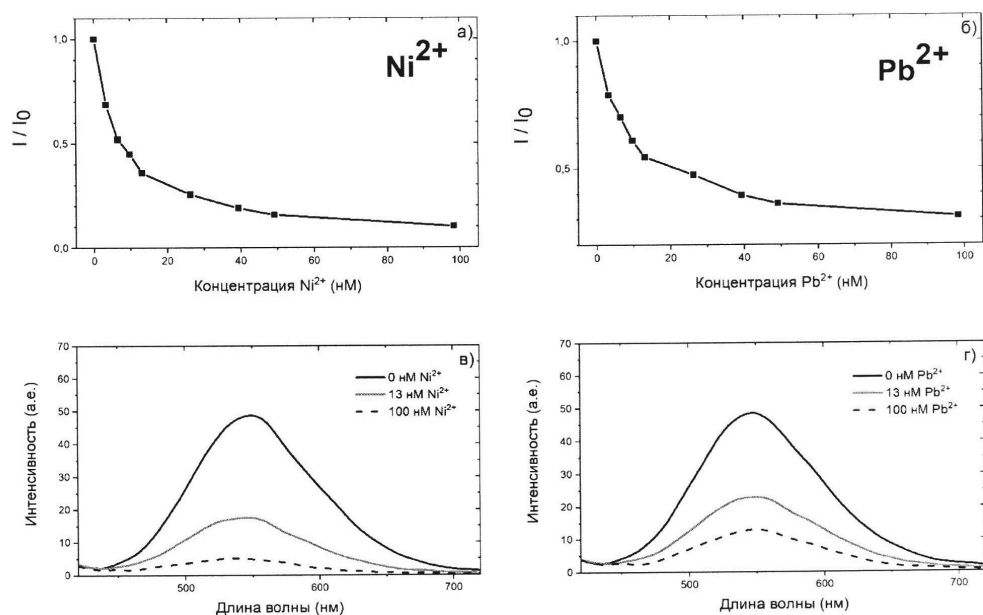


Фиг. 1

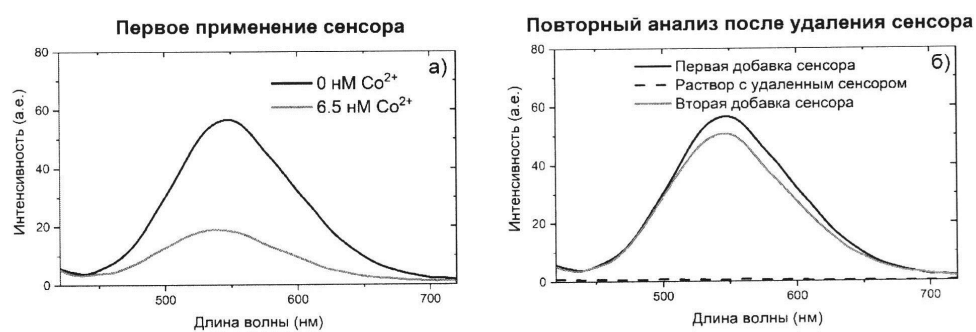


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4