

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2522902

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА ПАРЫ АММИАКА

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012151750

Приоритет изобретения 03 декабря 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 21 мая 2014 г.

Срок действия патента истекает 03 декабря 2032 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012151750/28, 03.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.12.2012

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6013529 A, 11.01.2000. US 2003/
113932 A1, 19.06.2003. RU 2456579 C1,
20.07.2012. RU 2437079 C2, 20.12.2011. SU
1200655 A, 15.01.1988. RU 96977 U1, 20.08.2010.
US 6521185 B1, 18.02.2003.

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49,
"НИУ ИТМО" ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Баймуратов Анвар Саматович (RU),
Баранов Александр Васильевич (RU),
Баранов Михаил Александрович (RU),
Богданов Кирилл Вадимович (RU),
Вениаминов Андрей Викторович (RU),
Виноградова Галина Николаевна (RU),
Громова Юлия Александровна (RU),
Захаров Виктор Валерьевич (RU),
Леонов Михаил Юрьевич (RU),
Литвин Александр Петрович (RU),
Мартыненко Ирина Владимировна (RU),
Маслов Владимир Григорьевич (RU),
Мухина Мария Викторовна (RU),
Орлова Анна Олеговна (RU),
Парфёнов Пётр Сергеевич (RU),
Полишук Владимир Анатольевич (RU),
Турков Вадим Константинович (RU),
Ушакова Елена Владимировна (RU),
Фёдоров Анатолий Валентинович (RU),
Черевков Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования "Санкт-
Петербургский национальный
исследовательский университет
информационных технологий, механики и
оптики" (RU)

(54) ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА ПАРЫ АММИАКА

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для обнаружения и определения концентрации паров аммиака в атмосфере или пробе воздуха. Сенсор включает в себя полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки), внедренные в пристеночный слой трековых пор полиэтилентерефталатных мембран, при этом сами поры остаются пустыми. В присутствии в пробе воздуха паров аммиака

молекулы аммиака связываются с поверхностью квантовых точек, в результате чего интенсивность люминесценции квантовых точек уменьшается. Изобретение решает задачи повышения чувствительности, точности определения концентрации паров аммиака, срока эксплуатации и упрощения изготовления сенсора. 5 ил., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 522 902** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
G01N 21/64 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012151750/28, 03.12.2012

(24) Effective date for property rights:
03.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: 03.12.2012

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49, "NIU
ITMO" OIS i NTI

(72) Inventor(s):

Bajmuratov Anvar Samatovich (RU),
Baranov Aleksandr Vasil'evich (RU),
Baranov Mikhail Aleksandrovich (RU),
Bogdanov Kirill Vadimovich (RU),
Veniaminov Andrej Viktorovich (RU),
Vinogradova Galina Nikolaevna (RU),
Gromova Julija Aleksandrovna (RU),
Zakharov Viktor Valer'evich (RU),
Leonov Mikhail Jur'evich (RU),
Litvin Aleksandr Petrovich (RU),
Martynenko Irina Vladimirovna (RU),
Maslov Vladimir Grigor'evich (RU),
Mukhina Marija Viktorovna (RU),
Orlova Anna Olegovna (RU),
Parfenov Petr Sergeevich (RU),
Polishchuk Vladimir Anatol'evich (RU),
Turkov Vadim Konstantinovich (RU),
Ushakova Elena Vladimirovna (RU),
Fedorov Anatolij Valentinovich (RU),
Cherevko Sergej Aleksandrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Sankt-
Peterburgskij natsional'nyj issledovatel'skij
universitet informacionnykh tekhnologij,
mekhaniki i optiki" (RU)

(54) **LUMINESCENT SENSOR FOR AMMONIA VAPOURS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: sensor includes semiconductor nanocrystals (quantum dots), imbedded into a near-wall layer of track pores of polyethylene terephthalate membranes, with the pores remaining empty. If ammonia vapours are present in an air sample, ammonia molecules bind with quantum dot surfaces, which results

in decrease of quantum dot luminescence.

EFFECT: invention solves the tasks of increasing sensitivity, accuracy of determination of ammonia vapour concentration, terms of exploitation and simplification of the sensor manufacturing.

5 dwg, 1 ex

Изобретение относится к устройствам и материалам для обнаружения и определения концентрации паров аммиака в атмосфере или пробе воздуха (химическим сенсорам) и может быть использовано в медицине, биологии, экологии и различных отраслях промышленности.

Известны «Сенсоры на аммиак», основанные на электрохимических методах детектирования паров аммиака, где наблюдается изменение сопротивления токопроводящего материала или электролита в результате его взаимодействия с молекулами аммиака (Патент США №5252292, МПК G01N 27/04, заявка 524562, дата приоритета 17.05.1990, дата публикации 12.10.1993,) [1], (Патент США №36495055, МПК G01N 27/30, заявка 803781, дата приоритета 03.03.1969, дата публикации 14.02.1972) [2]. Недостатками данных устройств являются наличие исходного сигнала (электрического сопротивления) от матрицы в отсутствие аналита - невозможна реализация нуля-метода, достаточно узкий динамический диапазон чувствительности ($20-100 \text{ млн}^{-1}$), чувствительность уровня сигнала к условиям окружающей среды (температуры и влажности воздуха), невозможность дистанционной регистрации сигнала.

Известны сенсоры на пары аммиака, основанные на изменении электронного спектра поглощения полимерной пленки при контакте с молекулами аммиака «Детектор аммиака основанный на полианилине» (Патент США №US 6406669 B1, МПК G01N 27/77, заявка 09/760,121, дата приоритета 12.01.2001, дата публикации 18.06.2002) [3]. Такой сенсор обладает низкой инерционностью и характеризуется линейным откликом в широком диапазоне концентраций: от 180 до 18000 млн^{-1} . Известны колорометрические газовые сенсоры на пары аммиака, на основе гидрофобной микропористой мембраны с внедренным органическим красителем, взаимодействующим с молекулами аммиака «Сенсор на аммиака на основе гидрофобной мемbrane» (Патент США №US 2003/0113932 A1, МПК G01N 21/77, заявка 10/024670, дата приоритета 14.12.2001, дата публикации 19.06.2003) [4]. Однако сенсоры, основанные на абсорбционных методах детектирования, на несколько порядков уступают в чувствительности детектирующим устройствам, основанным на изменении люминесцентного сигнала и, как следствие, принципиально обладают значительно худшей чувствительностью по сравнению с люминесцентными сенсорами.

Наиболее близок к заявляемому изобретению и принят в качестве прототипа сенсор на пары аммиака, содержащий рН-чувствительный флуорофор, изменяющий интенсивность люминесценции в присутствии молекул аммиака за счет депротонации флуорофора, внедренный в гидрофобную полимерную мембрану, проницаемую для молекул аммиака «Гидрофобная флуоресцентная полимерная мембрана для детектирования аммиака» (Патент США №6013529, МПК G01N 33/00, заявка 08/906711, дата приоритета 05.08.1997, дата публикации 11.01.2000) [5]. Прототип имеет следующие недостатки.

1. Необходимость тщательного подбора полимера, при внедрении в который молекул органического флуорофора не будет происходить депротонирование последнего.

2. Достаточно сложный технологически емкий процесс изготовления полимерной матрицы, в которой молекулы органического флуорофора должны быть распределены равномерно по всему объему матрицы в изолированном друг от друга состоянии.

3. Органические флуорофоры имеют низкую фотостабильность и, как следствие, изменение люминесцентного отклика от матрицы с внедренным органическим флуорофором может быть связано как с наличием молекул аммиака, так и с фотодеградацией самого флуорофора. Данное обстоятельство принципиально снижает точность детектирования отклика от сенсорного элемента и, соответственно, приводит

к снижению его чувствительности.

Решается задача повышения чувствительности и срока эксплуатации при упрощении технологии изготовления сенсора.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что в качестве флуорофора используются ярко люминесцирующие полупроводниковые нанокристалы сферической формы (квантовые точки), интенсивность люминесценции которых уменьшается при адсорбции молекул аммиака на поверхность квантовых точек пропорционально концентрации аммиака в пробе. Квантовые точки внедрены в пристеночный слой пор полиэтилентерефталатных трековых мембран таким образом, что сами поры остаются свободными, что позволяет прокачивать через образец пробу воздуха и, соответственно, снизить порог чувствительности сенсора.

Предлагаемый сенсор для детектирования паров аммиака имеет следующие преимущества:

1. Повышение чувствительности и точности определения концентрации паров аммиака за счет возможности прокачивания через сенсорный элемент большого объема воздушной пробы, содержащей пары аммиака. Данное условие достигается тем, что квантовые точки внедряются в пристеночный слой сквозных пор трековой мембраны, а сами поры остаются свободными. Очевидно, что принудительное прокачивание большого объема анализируемой пробы воздуха будет приводить к снижению нижней границы обнаружимости паров аммиака по сравнению с сенсорными элементами на основе полимерных мембран, не имеющих сквозных трековых пор нанометрового или микронного диаметра.

2. Увеличенный срок эксплуатации сенсорного элемента, что обусловлено лучшей фотостабильностью квантовых точек по сравнению с фотостабильностью органических флуорофоров.

3. Упрощение технологии изготовления сенсора заключается в том, что для создания сенсорного элемента, чувствительного к парам аммиака, достаточно пропитать раствором гидрофобных полупроводниковых квантовых точек полиэтилентерефталатную мембрану, которая выпускается в промышленных масштабах. При этом квантовые точки внедряются в пристеночные слои трековых пор в квази изолированном состоянии, пространственное распределение квантовых точек по объему матрицы задается распределением трековых пор, плотность которых имеет характерные значения $10^8 \div 10^9$ пор/см².

Сущность предлагаемого изобретения поясняется на фиг.1-5, на которых представлены:

Фиг.1. Схематичное изображение полимерной мембраны с полупроводниковыми квантовыми точками, внедренными в приповерхностные слои трековых пор.

Фиг.2. Схематичное изображение установки для контролируемой подачи/откачки паров аммиака: 1 - полиэтилентерефталатная трековая мембрана с внедренными CdSe/ZnS квантовыми точками; 2 - камера, заполняемая парами аммиака; 3 - вентиль; 4 - камера с водным раствором аммиака; 5 - герметичная пробка; 6 - водный раствор аммиака; 7 - вентиль; 8 - отвод для удаления паров аммиака из камеры 2.

Фиг.3. Спектры люминесценции образца полимерной трековой мембраны с внедренными CdSe/ZnS квантовыми точками с диаметром ядра 2.5 нм, возбуждение светом с длиной волны 405 нм: 1 - до взаимодействия с парами аммиака; 2 - после выдерживания образца в парах аммиака ($C_{\text{паров аммиака}} = 13 \text{ млн}^{-1}$) в течение 2 минут; на вставке приведен спектр поглощения образца после взаимодействия с парами

аммиака.

Фиг.4. Зависимость степени тушения люминесценции ($Q=1-I/I_0$, где I_0 и I - интенсивность люминесценции квантовых точек до и после взаимодействия образца с парами аммиака соответственно) квантовых точек CdSe/ZnS с диаметром ядра 2.5 нм, внедренных в полиэтилентерефталатную трековую мембрану, от концентрации паров аммиака, возбуждение светом с длиной волны 405 нм.

Фиг.5. Зависимость относительной интенсивности люминесценции CdSe/ZnS квантовых точек, внедренных в образец полимерной трековой мембраны, от номера цикла сорбции/десорбции молекул аммиака на их поверхности.

Пример.

Для демонстрации работоспособности предполагаемого сенсора ярко люминесцирующие гидрофобные полупроводниковые квантовые точки CdSe/ZnS с диаметром ядра 2.5 нм, синтезированные согласно процедуре высокотемпературного органометаллического синтеза, описанного в работе (B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M.G. Bawendi: (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites// J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (46), pp.9463-9475) [6], были внедрены в пристеночные слои пор полиэтилентерефталатных трековых мембран со сквозными цилиндрическими порами диаметром 0.5 мкм (ФЛЯР ОИЯИ, Дубна, Россия).

Схематическое изображение образца мембраны с внедренными квантовыми точками приведено на Фиг.1. Для этого образцы мембран пропитывались раствором квантовых точек в толуоле, согласно процедуре, описанной в работе (A.O. Orlova, Yu. A. Gromova, A.V. Savelyeva, V.G. Maslov, M. V. Artemyev, A. Prudnikau, A.V. Fedorov and A V Baranov. Track membranes with embedded semiconductor nanocrystals: structural and optical examinations. Nanotechnology. 22 (2011) 455201 (7pp)) [7].

Для исследования влияния паров аммиака на спектральные свойства квантовых точек, внедренных в полиэтилентерефталатные трековые мембраны, образцы мембран помещались в герметичную камеру, к которой обеспечивалась контролируемая подача воздуха, содержащего пары аммиака. На Фиг.2 приведено схематичное изображение камеры для контролируемой подачи/откачивания паров аммиака. Образец мембраны 1 с внедренными квантовыми точками помещается в герметичную камеру 2, которая соединена с камерой 4. В камеру 4 через отверстие, закрываемое пробкой 5, помещается водный раствор аммиака. После установления в камере 4 равновесной концентрации паров аммиака клапан 3 открывается и камера 2 заполняется парами аммиака определенной концентрации. Образец мембраны с внедренными квантовыми точками выдерживается в парах аммиака фиксированное время (например, в течение 2 минут). После этого образец вынимается и проводится регистрация его люминесцентного отклика.

На Фиг.3 приведены спектры поглощения и люминесценции образца полиэтилентерефталатной мембраны с внедренными полупроводниковыми квантовыми точками до и после взаимодействия образца с парами аммиака.

Выдерживание образца мембраны в течение 2 минут в герметичной камере, наполненной парами аммиака ($C_{\text{паров аммиака}}=13 \text{ млн}^{-1}$), приводит к уменьшению интенсивности люминесценции квантовых точек на 60%. Уменьшение люминесценции квантовых точек сопровождается сокращением их времени затухания люминесценции. Это свидетельствует об адсорбции молекул аммиака на поверхность квантовых точек, внедренных в полиэтилентерефталатную трековую мембрану. Следует отметить, что

взаимодействие образца с парами аммиака не приводит к изменению спектра поглощения квантовых точек, внедренных в образец (см. фиг.3, вставку).

Для определения динамического диапазона концентрации паров аммиака в воздухе, в котором образец полимерной трековой мембраны с внедренными квантовыми точками может быть использован в качестве сенсорного элемента на пары аммиака, образцы мембран выдерживались в течение 2 минут в камере 2, в которой создавалось определенное давление паров аммиака. Было установлено, что увеличение концентрации паров аммиака в камере от 0 до 20 млн⁻¹ приводит к линейному уменьшению интенсивности люминесценции квантовых точек, внедренных в полимерную трековую мембрану. На Фиг.4 приведена зависимость степени тушения люминесценции квантовых точек, внедренных в образцы полимерных мембран от концентрации паров аммиака.

Для повторного использования полиэтилентерефталатной трековой мембраны с внедренными квантовыми точками CdSe/ZnS в качестве сенсорного элемента необходимо после взаимодействия образца с парами аммиака осуществить его десорбцию с поверхности квантовых точек. Для этого нами была использована установка, приведенная на Фиг.2. Образец 1 мембраны, прореагировавший с парами аммиака, помещался в камеру 2, к трубке с вентилем 7 подсоединялся вакуумный насос. Откачивание воздуха приводило к снижению давления воздуха в камере 2 и, как следствие, к десорбции молекул аммиака с поверхности квантовых точек, внедренных в образец полимерной мембраны. Следует отметить, что при этом наблюдалось восстановление люминесцентного отклика образца до исходного уровня, которое сопровождалось увеличением времени затухания люминесценции квантовых точек, внедренных в образец.

Для исследования возможности многократного использования образца полиэтилентерефталатной трековой мембраны с внедренными CdSe/ZnS квантовыми точками в качестве сенсорного элемента на пары аммиака полный цикл сорбции/десорбции молекул аммиака на поверхность квантовых точек, внедренных в образец, был произведен 8 раз. На Фиг.5 приведена интенсивность люминесценции образца полимерной трековой мембраны с внедренными CdSe/ZnS квантовыми точками в зависимости от наличия или отсутствия паров аммиака ($C_{\text{паров аммиака}}=13 \text{ млн}^{-1}$) в камере 1 (см. Фиг.2). Нами было установлено, что восьмикратное повторение полного цикла сорбции/десорбции молекул аммиака на поверхность квантовых точек, внедренных в образец, не приводит к сколько-нибудь заметному изменению их интенсивности люминесценции на каждом этапе цикла. Это свидетельствует о высокой воспроизводимости отклика образца на присутствие паров аммиака, на высокую стабильность квантовых точек, внедренных в полимерную трековую мембрану и, как следствие, на возможность многократного использования нашего образца в качестве сенсорного элемента на пары аммиака.

Таким образом, решаются задачи повышения чувствительности, точности определения концентрации паров аммиака, срока эксплуатации и упрощения изготовления сенсора.

Источники информации

1. Патент США №5252292, МПК G01N 27/04, заявка 524562, дата публикации 12.10.1993, дата приоритета 17.05.1990).

2. Патент США №3649505, 5 МПК G01N 27/30, заявка 803781, дата публикации 14.02.1972, дата приоритета 03.03.1969.

3. Патент США №US 6406669 B1, МПК G01N 27/77, заявка 09/760121, дата публикации

18.06.2002, дата приоритета 12.01.2001

4. Патент США №US 2003/0113932 A1, МПК G01N 21/77, заявка 10/024,670, дата публикации 19.06.2003, дата приоритета 14.12.2001.

5 5. Патент США №6013529, МПК G01N 33/00, заявка 08/906,711, дата публикации 11.01.2000, дата приоритета 05.08.1997.

6. B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, and M.G. Bawendi: (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites//J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (46), pp.9463-9475.

10 7. A.O. Orlova, Yu. A. Gromova, A.V. Savelyeva, V.G. Maslov, M.V. Artemyev, A. Prudnikau, A.V. Fedorov and A V Baranov. Track membranes with embedded semiconductor nanocrystals: structural and optical examinations. Nanotechnology. 22 (2011) 455201 (7pp).

Формула изобретения

15 Люминесцентный сенсор на пары аммиака в атмосфере или воздушной пробе, состоящий из гидрофобной полимерной мембраны с флуорофором, отличающийся тем, что полимерная мембрана имеет сквозные поры нанометрового или микронного диаметра, при этом флуорофор внедрен в пристеночный слой сквозных пор, а в качестве флуорофора используют ярко люминесцирующие полупроводниковые квантовые
20 точки, интенсивность люминесценции которых изменяется при связывании молекул аммиака с поверхностью квантовых точек.

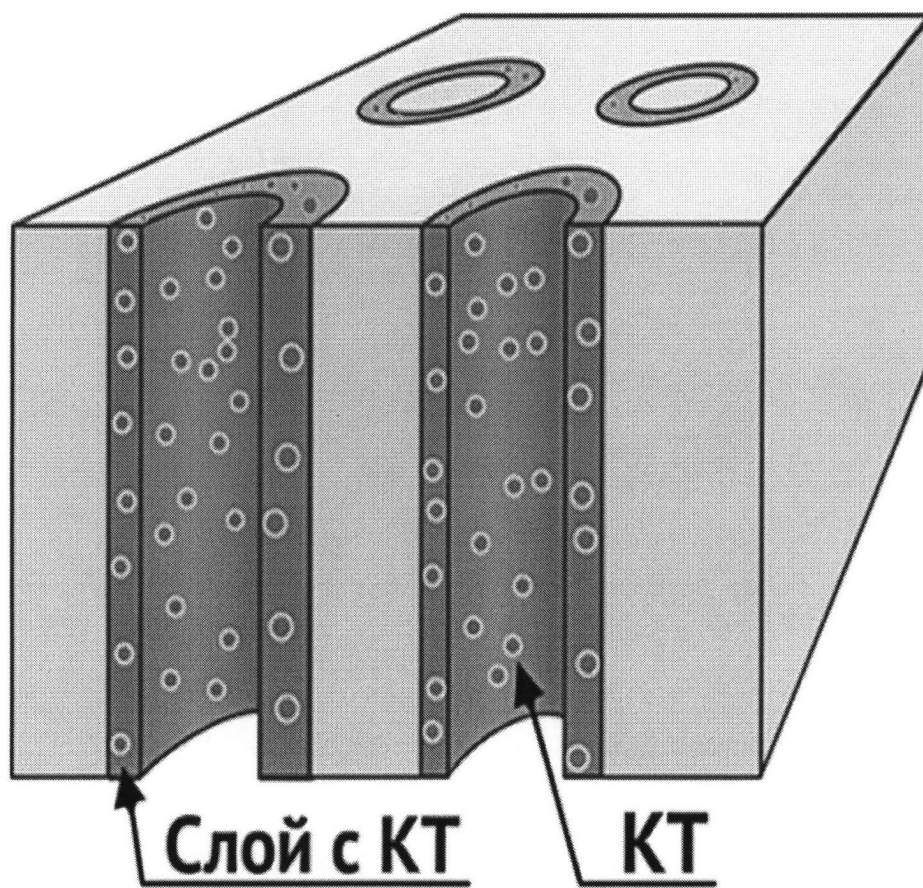
25

30

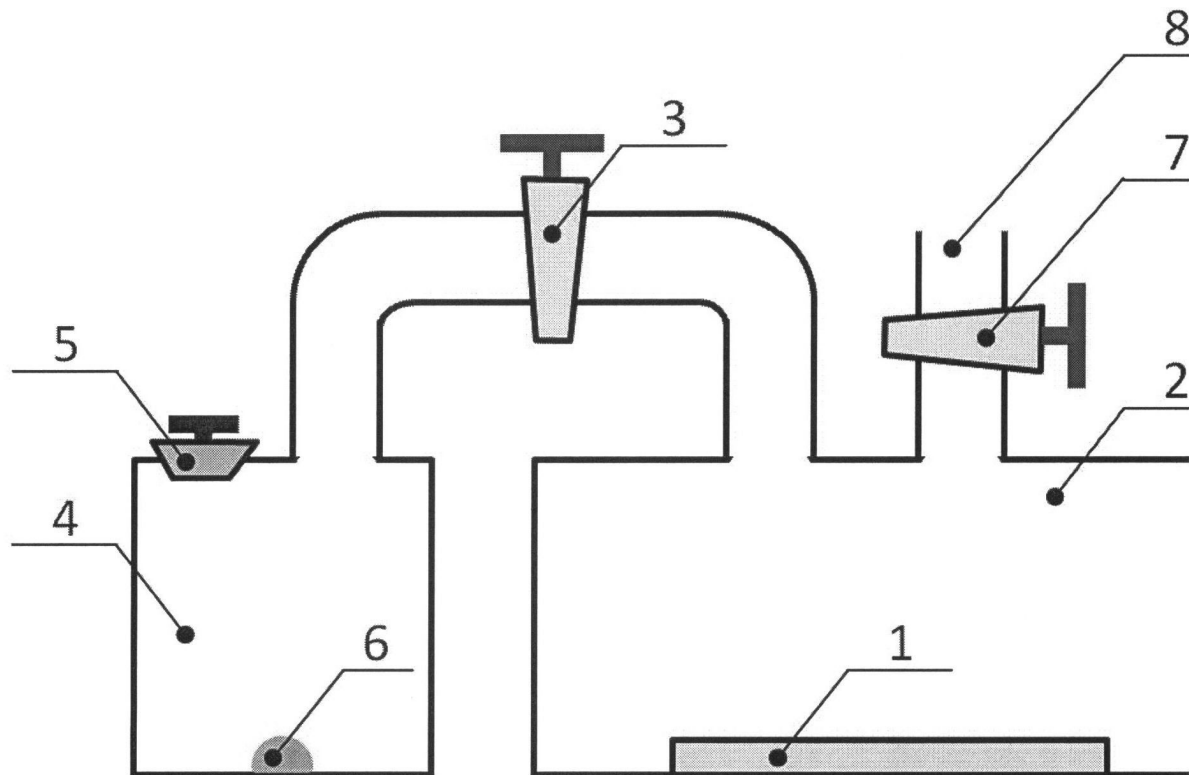
35

40

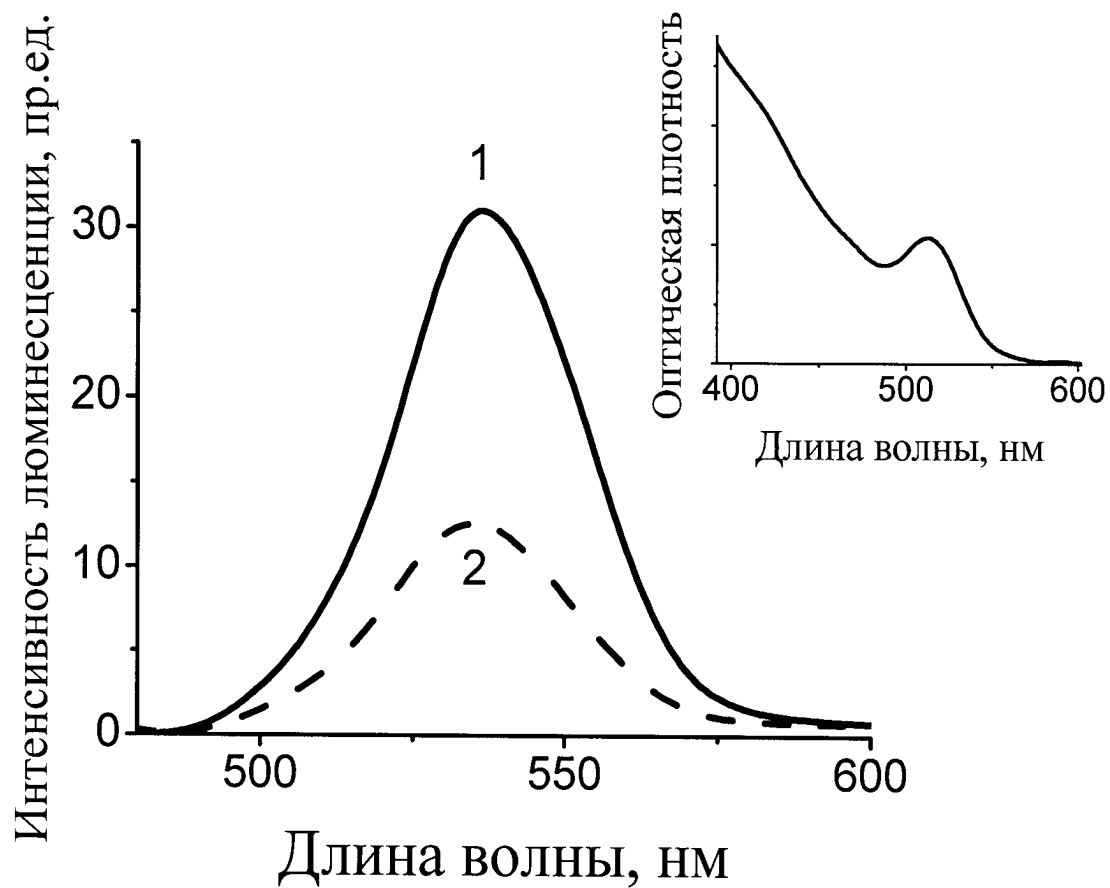
45



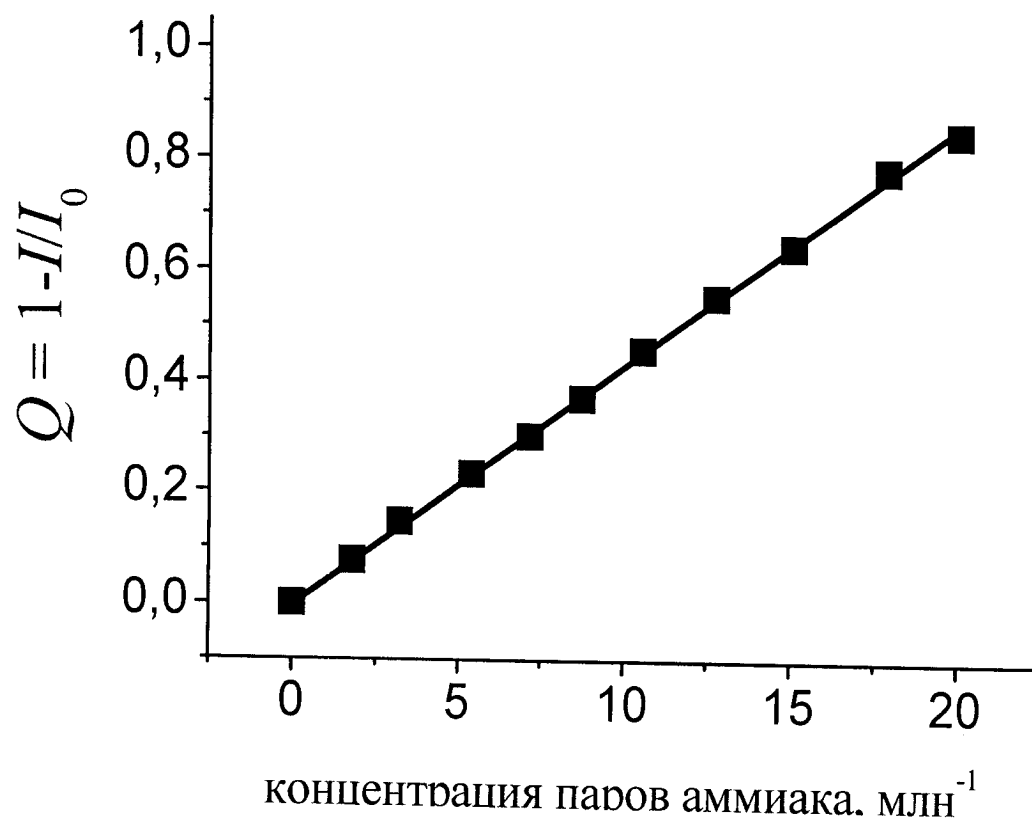
Фиг. 1



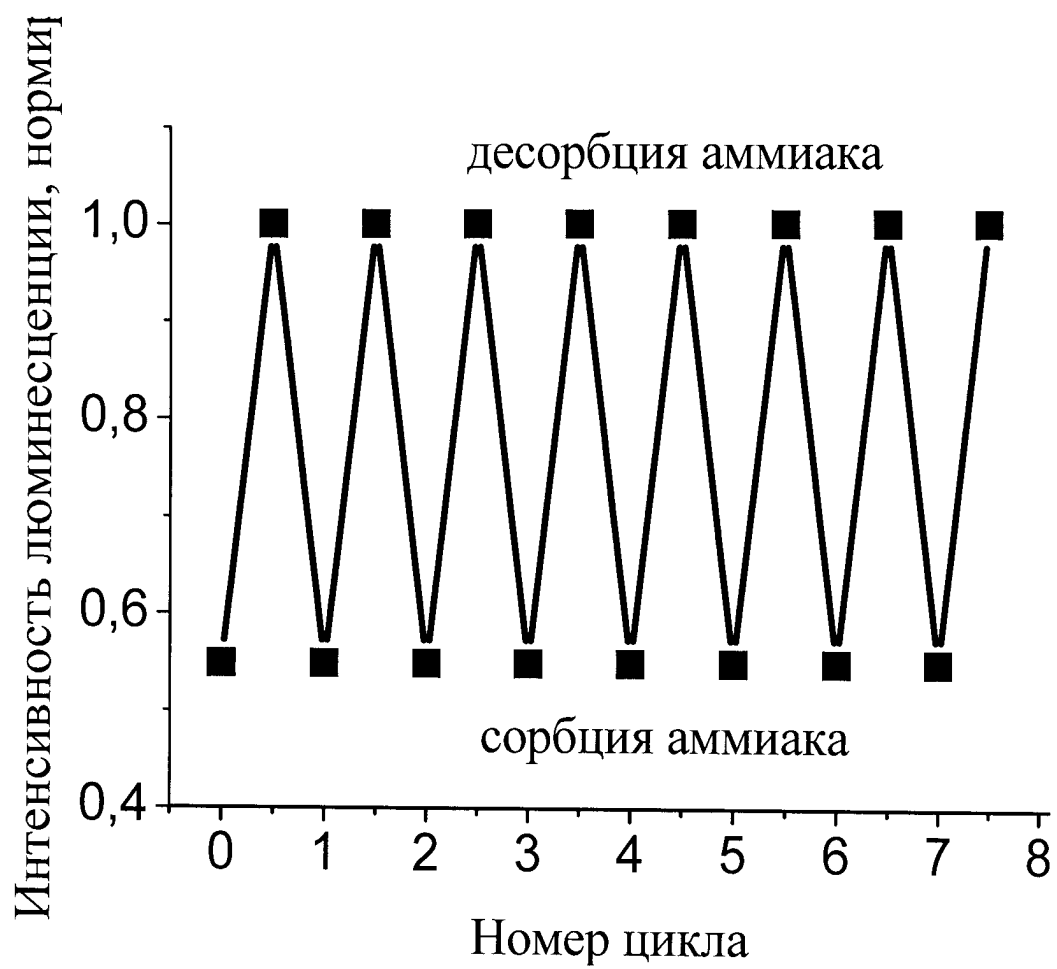
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5