

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2715478

Способ определения концентрации свинца (Pb) в водных образцах

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

Авторы: *Денисюк Игорь Юрьевич (RU), Фокина Мария Ивановна (RU), Игнатьева Юлия Андреевна (RU), Успенская Майя Валерьевна (RU)*

Заявка № 2019115203

Приоритет изобретения 16 мая 2019 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 28 февраля 2020 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 16 мая 2039 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 21/78 (2019.08); G01N 31/22 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019115203, 16.05.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.05.2019

Дата регистрации:
28.02.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.05.2019

(45) Опубликовано: 28.02.2020 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Денисюк Игорь Юрьевич (RU),
Фокина Мария Ивановна (RU),
Игнатъева Юлия Андреевна (RU),
Успенская Майя Валерьевна (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: RU 2682162 C1, 15.03.2019. RU
2529660 C1, 27.09.2014. US 2017370873 A1,
28.12.2017. CN 107677623 A, 09.02.2018.

(54) Способ определения концентрации свинца (Pb) в водных образцах

(57) Реферат:

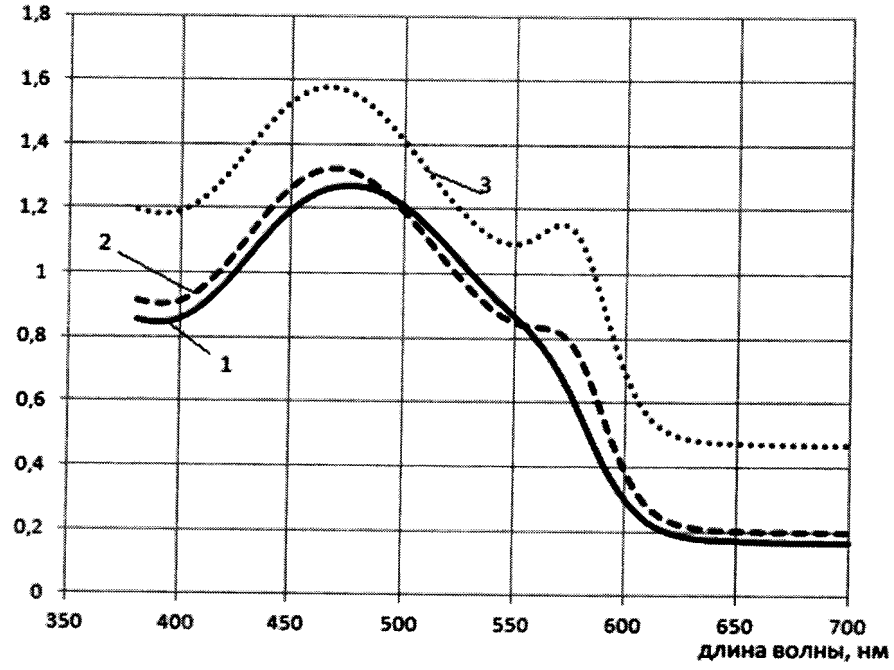
Изобретение относится к области измерительной техники и касается способа определения концентрации свинца (Pb) в водных образцах. Способ включает в себя приготовление размещенной на носителе полимерной сенсорной пленки, ее контакт с испытуемым образцом и определение концентрации свинца путем сравнения оптической плотности с градуировочной шкалой на длине волны света 580 нм. В качестве сенсорной пленки используют фотополимеризованный материал в составе мономеров триметилпропан этоксилат (1 ЕО/

ОН) метил эфир диакрилат, 2-карбоксииэтилакрилат и полимера полиэтиленгликоля, с введенными наночастицами оксида цинка размером 5-10 нм, на поверхности которых иммобилизован краситель ксиленовый оранжевый, а также наночастицы золота и инициатор полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон. Технический результат заключается в повышении чувствительности сенсорной пленки и исключении влияния человеческого фактора при проведении измерений. 2 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 715 478 C1

RU 2 715 478 C1

Оптическая
плотность



RU 2715478 C1

RU 2715478 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 21/78 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 21/78 (2019.08); G01N 31/22 (2019.08)

(21)(22) Application: **2019115203, 16.05.2019**

(24) Effective date for property rights:
16.05.2019

Registration date:
28.02.2020

Priority:

(22) Date of filing: **16.05.2019**

(45) Date of publication: **28.02.2020** Bull. № 7

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Denisyuk Igor Yurevich (RU),
Fokina Mariya Ivanovna (RU),
Ignateva Yuliya Andreevna (RU),
Uspenskaya Majya Valerevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Natsionalnyj issledovatel'skij
universitet ITMO" (Universitet ITMO) (RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING CONCENTRATION OF LEAD (II) IN AQUEOUS SAMPLES**

(57) Abstract:

FIELD: measuring equipment.

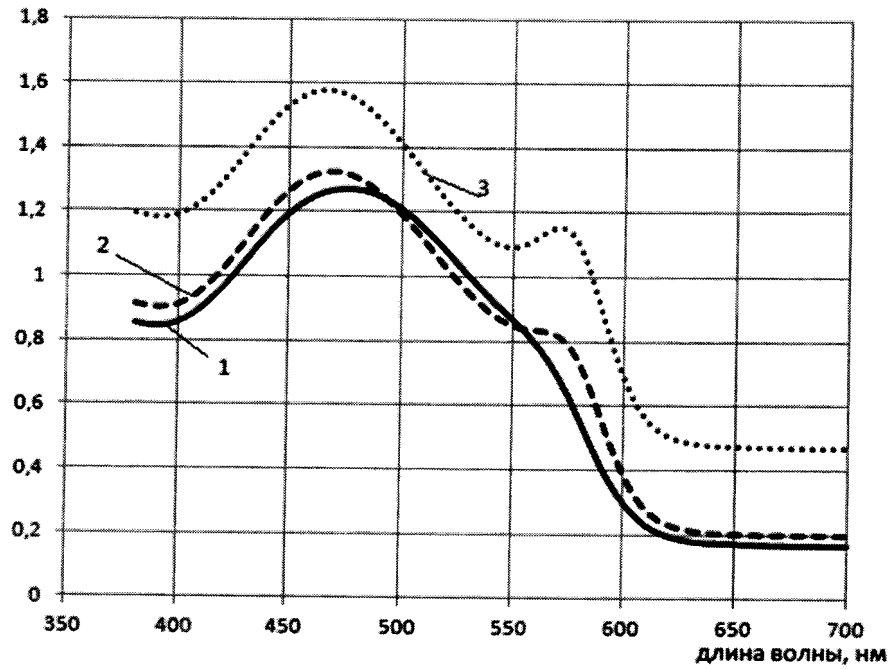
SUBSTANCE: invention relates to measurement equipment and a method of determining concentration of lead (II) in aqueous samples. Method involves preparation of a polymer sensor film placed on the carrier, contact thereof with the test sample and determination of lead concentration by comparing optical density with a calibration scale at a wavelength of light of 580 nm. Sensor film used is a photopolymerized material in monomers of trimethylol propane ethoxylate (1 EO/OH) methyl ether diacrylate,

2-carboxyethylacrylate and polyethylene glycol polymer, with introduced zinc oxide nanoparticles with size of 5–10 nm, on the surface of which xylene orange dye is immobilized, as well as gold nanoparticles and polymerization initiator 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone.

EFFECT: technical result consists in improvement of sensor film sensitivity and exclusion of human factor influence during measurements.

3 cl, 1 dwg

Оптическая
плотность



RU 2715478 C1

RU 2715478 C1

Изобретение относится к области специальных наноконпозиционных материалов, в частности к материалам, предназначенным для применения в качестве чувствительного элемента спектрофотометрического датчика концентрации ионов свинца (II) в водных растворах.

5 Известен визуальный способ определения ионов свинца (II) в растворе (патент RU №2441232, МПК G01N 31/22, МПК G01N 21/78, дата приоритета 02.08.2010, опубликовано 27.01.2012). Способ основан на реакции ионов свинца (II) с 1-фенил-3-изопропил-5-(бензилбензимидазол-2-ил) формазаном. Определение осуществляется путем сорбции ионов свинца (II) из анализируемого раствора на тканевый бязевый
10 носитель с последующим отделением жидкой фазы и проведением фотометрической реакции. Для оценки содержания свинца (II) визуально сравнивают интенсивность окраски тканевого носителя с имитационной цветной шкалой. Однако известный способ не обладает экспрессностью за счет сложной пробоподготовки, необходимости стандартизации подготовки бязевых дисков, обладает недостаточно широким
15 диапазоном определяемых концентраций свинца (II) для определения свинца в реальных объектах, неприменим для анализа окрашенных объектов.

Известен сорбционно-спектрофотометрический способ определения свинца (II) (патент RU №2529660, МПК G01N 21/77, дата приоритета 12.03.2013, опубликовано 12.03.2013). Концентрирование металла из пробы проводится при фиксированном
20 значении pH, для чего к анализируемому раствору добавляют ацетатный буфер с pH 3,5-4,5, в полученный раствор погружают индикаторную пленку на 30-60 минут, после ее извлечения измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 610 нм. Концентрацию свинца (II) определяют методом стандартной добавки или методом градуировочного графика. В качестве индикаторной пленки используют
25 прозрачную полимерную подложку, на которую нанесен слой желатина толщиной до 20 мкм, иммобилизованный водным раствором бромпирогаллолового красного. Однако данный способ требует длительного (не менее 20 мин) времени анализа, невозможен для применения в окрашенных образцах, обладает коротким временем жизни сенсора из-за деградации желатиновой матрицы, не позволяет определять свинец (II) на уровне
30 и ниже ПДК в водных и биологических объектах, а также при его значительном превышении ПДК, за счет узкого диапазона измеряемых концентраций.

Известен способ определения свинца (II) в водных и биологических образцах (патент RU №2682162, МПК G01N 31/22, G01N 33/20, G01N 33/50, G01N 21/78, дата приоритета 16.08.2018, опубликовано 15.03.2019) наиболее близкий к заявляемому изобретению по
35 решению технической задачи и принятый в качестве прототипа. Способ включает приготовление полимерной сенсорной пленки, которую помещают в испытуемый образец и по изменению цвета полимерной сенсорной пленки определяют наличие в нем свинца (II), количество которого определяют по калиброванной цветовой шкале, предварительно полученной из не менее 5-ти испытуемых образцов с известными
40 концентрациями свинца (II). Полимерную сенсорную пленку помещают в испытуемый образец анализируемого раствора известного объема от 0,5 мл до 10 мл вместе со смесью ацетата магния и уксусной кислоты, взятых в соотношении $2,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л : $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л анализируемого раствора, и выдерживают 2-18 минут. В качестве полимерной сенсорной пленки берут пластифицированную бис(этилгексоловым) эфиром себадиновой кислоты (ДОС) поли(винилхлоридную) (ПВХ) пленку толщиной 2-7 мкм, содержащую индикатор нейтральный хромоинофор 9-диметиламино-5-[4-(15-бутил-1,13-диоксо-2,14-иоксанадецил)фенилимино]-бензо[а]феноксазин (ETH5418), ионофор 4-трет-бутил-каликс[4]арен-тетракис (N,N-диметилтиоацетамид) (lead ionophore IV) и

ионную добавку натрий тетраakis-[3.5-бис(трифторметил)фенил]борат (NaTFPB) в соотношении: 16,7 мг ПВХ, 33,3 мкл ДОС, 10 ммоль/кг ДОС EТН5418, 11 ммоль/кг ДОС NaTFPB, 60 ммоль/кг ДОС lead ionophore IV, размещенную на носителе. Недостаток прототипа заключается в том, что определение наличия свинца (II) в испытуемом образце проводят визуально-тестовым способом путем сравнения цвета полимерной сенсорной пленки с калиброванной цветовой шкалой, что является причиной низкой точности определения концентрации.

Задачей, на решение которой направлен предлагаемый способ является повышение точности определения концентрации свинца (II) в водных образцах.

Поставленная задача решается за счет достижения технического результата, заключающемся в повышении чувствительности сенсорной пленки и исключение влияния человеческого фактора.

Достигается технический результат тем, что способ определения концентрации свинца (II) в водных образцах, включает приготовление размещенной на носителе полимерной сенсорной пленки, контакт которой с испытуемым образцом выдерживают около 10 мин и по изменению оптической плотности полимерной сенсорной пленки определяют концентрацию в нем свинца (II), величину которой определяют сравнением с предварительно полученной градуировочной шкалой, при чем концентрацию свинца (II) определяют сравнением оптической плотности полимерной сенсорной пленки с градуировочной шкалой на длине волны света 580 нм, в качестве полимерной сенсорной пленки берут фотополимеризованный под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 340-370 нм материал в составе мономеров триметилпропан этилэтоксилат метил эфир диакрилат, 2-карбоксиитилакрилат и полимера полиэтиленгликоля (PEG), с введенными наночастицами окиси цинка размером 5-10 нм, на поверхности которых иммобилизован краситель ксиленовый оранжевый, а также наночастицы золота и инициатор полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон, причем индикаторный краситель ксиленовый оранжевый иммобилизован на поверхности наночастиц окиси цинка с адсорбированными наночастицами золота. Контакт размещенной на носителе полимерной сенсорной пленки с испытуемым образцом обеспечивают погружением в водный образец или обеспечивают подачу водного образца в сформированные в полимерной сенсорной пленке каналы.

Разработанный композиционный прозрачный материал с наночастицами золота и окиси цинка, а также индикаторного красителя, введенных в гидрофильную фотополимерную матрицу, пригодную для использования в качестве чувствительного элемента для количественного определения свинца (II) в воде, не требует проведение ручных операций анализа и содержит в гидрофильной наноконпозиционной пленке все необходимые компоненты. Погружение его в воду, приводит чувствительный элемент в рабочее состояние без участия оператора.

Сущность изобретения заключается в том, что для достижения технического результата предлагается чувствительный элемент, состоящий из гидрофильного фотополимеризуемого наноконпозита, имеющего коэффициент набухания до 3,0 и нанесенного на стеклянную или полимерную подложку в виде тонкого слоя, толщиной 300 мкм, либо в виде системы каналов для пропускания воды, подлежащей измерению. Фотополимеризуемый материал состоит из смеси мономеров и полимера Trimethylolpropane ethoxylate (1 EO/OH) methyl ether diacrylate (TMP), methyl ether diacrylate (TMP), 2-Carboxyethyl acrylate (Car) и полиэтиленгликоля (PEG), состав Car - TMP - PEG с введенными наночастицами ZnO на поверхности которых иммобилизован краситель ксиленовый оранжевый, а также наночастиц золота AuNP, повышающих

чувствительность за счет плазмонного резонанса. При погружении сенсора в воду, подлежащую измерению, полимерная, гидрофильная матрица, имеющая в своем составе карбоновую кислоту Car, частично нейтрализованную полимером PEG, выполняет роль буфера, поддерживающего фиксированную pH=4,54, а краситель, иммобилизованный на наночастицах и не вымывающийся с них, является сенсором. Оптическая плотность измеряется при длине волны 580 нм. Концентрацию тяжелого металла определяют методом градуировочного графика, введенного в память фотометра.

На фиг. изображен спектр поглощения чувствительного элемента сенсора в присутствии свинца (II), характеризующийся двумя максимумами поглощения, при этом максимум при длине волны 580 нм соответствует образцам со свинцом (II). Спектр поглощения нанокompозита после выдержки 10 мин.

в водном растворе с содержанием ионов свинца (II):

1 - исходный спектр композитной пленки в дистиллированной воде,

2 - содержание Pb в растворе - 0,002%,

3 - содержание Pb в растворе - 0,006%.

Параметры чувствительности сенсора:

Чувствительность к свинцу Pb²⁺ составляет 1 мГ/л (1 мГ свинца на 1 л образца воды).

Динамический диапазон по измеряемой концентрации свинца pb²⁺ составляет 30 раз.

Предложенное техническое решение иллюстрируется примерами.

Пример 1

Исходные компоненты чувствительного элемента и их соотношение:

Trimethylolpropane ethoxylate (1 EO/OH) methyl ether diacrylate (Aldrich №415871), TMP-6,98%;

Poly(ethylene glycol) (Aldrich №94646), PEG - 29,92%;

Carboxyethyl acrylate (Aldrich №552348) Car - 56,85%;

ZnO наночастицы, 6 нм - 5,99%;

2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone(Aldrich 19,611-8), инициатор - 0,2%;

Наночастицы золота, диаметр 10 нм - 0,05%.

Для получения полимерной матрицы гранулы PEG растворяют (при интенсивном перемешивании ультразвуком) в мономерной композиции Car+TMP, наночастицы ZnO прокалывают на воздухе при 400 С в течении 20 мин для активации поверхности. Горячие наночастицы высыпают в водный раствор красителя ксиленовый оранжевый и интенсивно перемешивают, после чего раствор выливают в изопропиловый спирт при его интенсивном перемешивании. После осаждения наночастиц с адсорбированным на их поверхности красителем проводят центрифугирование для отделения наночастиц от маточного раствора. Полученные наночастицы не высушивая, вводят в заранее приготовленный мономерно - полимерный состав. В полученный состав вводят наночастицы золота и далее диспергируют ультразвуком плотностью мощности 70 Вт/кВ см до достижения прозрачности коллоидного раствора, после чего в него вводят инициатор полимеризации в жидком виде. Для получения пленки каплю раствора наносят на стеклянную подложку, закрывают лавсановой пленкой и проводят полимеризацию состава ультрафиолетовым облучением с длиной волны в диапазоне 340-370 нм. После полимеризации лавсановая пленка удаляется и чувствительный элемент (полимерная пленка толщиной порядка 300 мкм на стеклянной подложке) готов к использованию. Для проведения анализа необходимо поместить чувствительный элемент в исследуемую пробу воды на 10 мин, после чего провести измерение спектра поглощения в видимой области. Амплитуда максимума поглощения на длине волны

580 нм пропорциональна концентрации ионов свинца (II) в пробе.

Пример 2.

Исходная композиция подготавливается аналогично примеру 1, Для проведения полимеризации жидкую композицию наносят на подложку и накрывают фотошаблоном, через который проводят полимеризацию состава ультрафиолетовым облучением с длиной волны в диапазоне 340-370 нм. Фотошаблон представляет собой систему каналов толщиной 500 мкм. После засветки, шаблон удаляют, и проводят промывание в изопропиловом спирте для формирования заданной структуры каналов. Полученную систему закрывают стеклянной подложкой. Для проведения измерения по каналам пропускают исследуемую жидкость, поскольку состав прозрачен для воды, с одной стороны, а введенный краситель способен образовывать комплекс с ионами свинца (II), происходит накопление соответствующих ионов. Проведя измерение спектра поглощения элемента, по амплитуде максимума на длине волны 580 нм можно определить концентрацию свинца (II) в исследуемой пробе.

15

(57) Формула изобретения

1. Способ определения концентрации свинца (II) в водных образцах, включающий приготовление размещенной на носителе полимерной сенсорной пленки, контакт которой с испытуемым образцом выдерживают около 10 мин и по изменению оптической плотности полимерной сенсорной пленки определяют концентрацию в нем свинца (II), величину которой определяют сравнением с предварительно полученной градуировочной шкалой, отличающийся тем, что концентрацию свинца (II) определяют сравнением оптической плотности полимерной сенсорной пленки с градуировочной шкалой на длине волны света 580 нм, в качестве полимерной сенсорной пленки берут фотополимеризованный под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 340-370 нм материал в составе мономеров триметилпропан этоксидат (1 ЕО/ОН) метил эфир диакрилат, 2-карбоксиэтилакрилат и полимера полиэтиленгликоля, с введенными наночастицами оксида цинка размером 5-10 нм, на поверхности которых иммобилизован краситель ксиленовый оранжевый, а также наночастицы золота и инициатор полимеризации 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон.

25

2. Способ определения концентрации свинца (II) в водных образцах по п. 1, отличающийся тем, что контакт размещенной на носителе полимерной сенсорной пленки с испытуемым образцом обеспечивают погружением в водный образец.

30

3. Способ определения концентрации свинца (II) в водных образцах по п. 1, отличающийся тем, что контакт размещенной на носителе полимерной сенсорной пленки с испытуемым образцом обеспечивают подачей водного образца в сформированные в полимерной сенсорной пленке каналы.

40

45

