

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2702418

Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжёлых металлов в воде и способ его применения

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

Авторы: *Кормилина Татьяна Константиновна (RU), Хавлюк Павел (KZ), Дубовик Алексей Юрьевич (RU), Рогач Андрей (HK)*

Заявка № 2018145643

Приоритет изобретения 20 декабря 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 08 октября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 20 декабря 2038 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 21/64 (2019.05); B82Y 40/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018145643, 20.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.12.2018

Дата регистрации:
08.10.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.12.2018

(45) Опубликовано: 08.10.2019 Бюл. № 28

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Кормилина Татьяна Константиновна (RU),
Хавлюк Павел (KZ),
Дубовик Алексей Юрьевич (RU),
Рогач Андрей (НК)

(73) Патентообладатель(и):

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

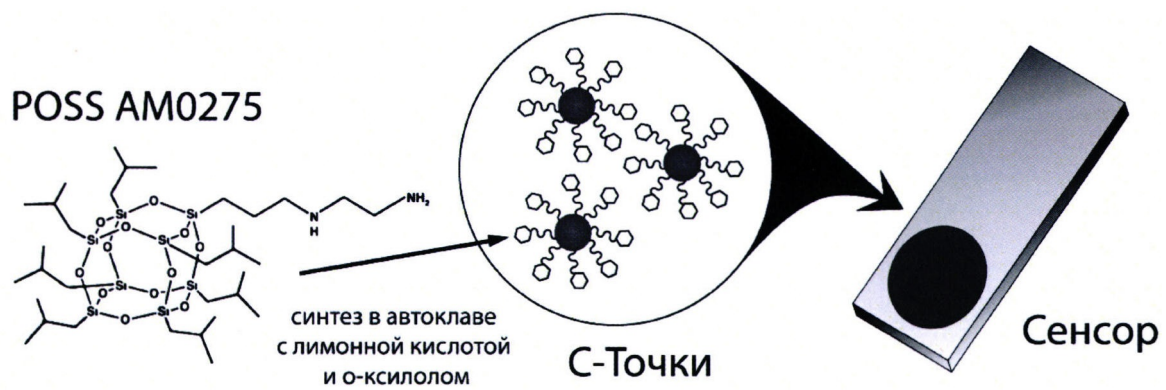
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Ren G, и др. "One pot synthesis of
highly fluorescent N doped C-dots and used as
fluorescent probe detection for Hg²⁺ and Ag⁺ in
aqueous solution", SENSORS AND
ACTUATORS B: CHEMICAL, т. 243, 2017 г.,
стр. 244-253. Wen-Jing Wang и др. "Polyhedral
oligomeric silsesquioxane functionalized carbon
dots for cell imaging", ACS APPLIED
MATERIALS & (см. прод.)

(54) Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжёлых металлов в воде и способ его применения

(57) Реферат:

Изобретение относится к области измерительной техники и касается люминесцентного сенсора для определения концентрации ионов тяжелых металлов в воде. Сенсор включает в себя стеклянную пластину, на которую нанесены полученные методом автоклавируемого синтеза углеродные точки (С-точки), покрытые оболочкой аминокатионопропилизобутилом полиэдрического олигомерного силсесквиоксана (ПОС). При погружении сенсора в пробу воды

двухвалентные ионы тяжелых металлов связываются с поверхностью С-точек в ПОС-оболочке. По степени изменения интенсивности люминесценции по сравнению с предварительно зафиксированной люминесценцией сенсора до опускания в раствор определяют наличие и концентрацию ионов тяжелых металлов в пробе. Технический результат заключается в упрощении процесса изготовления, увеличении срока эксплуатации и повышении чувствительности сенсора. 2 н.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

INTERFACES, No 7(30), 2015 г., стр. 1-37. CN 108226119 A, 29.06.2018. US 2017146456 A1, 25.05.2017.

RU 2702418 C1

RU 2702418 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 21/64 (2019.05); B82Y 40/00 (2019.05)(21)(22) Application: **2018145643, 20.12.2018**

(24) Effective date for property rights:
20.12.2018

Registration date:
08.10.2019

Priority:

(22) Date of filing: **20.12.2018**(45) Date of publication: **08.10.2019 Bull. № 28**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Kormilina Tatyana Konstantinovna (RU),
Khavlyuk Pavel (KZ),
Dubovik Aleksej Yurevich (RU),
Rogach Andrej (HK)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj
issledovatel'skij universitet informacionnykh
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet
ITMO) (RU)**

(54) **LUMINESCENT SENSOR FOR CONCENTRATION OF HEAVY METAL IONS IN WATER AND METHOD OF USING IT**

(57) Abstract:

FIELD: measuring equipment.

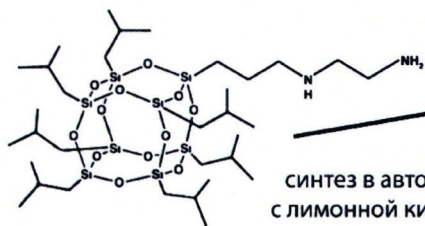
SUBSTANCE: invention relates to the field of measurement equipment and concerns a luminescent sensor for determination of heavy metal ions concentration in water. Sensor includes a glass plate on which carbon points (C-points) produced by autoclavable synthesis are applied, which are coated with an aminoethylaminopropyl isobutyl of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POS). When the sensor is immersed in a water sample, divalent ions of heavy

metals are bound to the surface of C-points in the POS shell. Presence and concentration of heavy metal ions in the sample is determined from the degree of change of luminescence intensity compared to the sensor luminescence previously fixed before dropping into the solution.

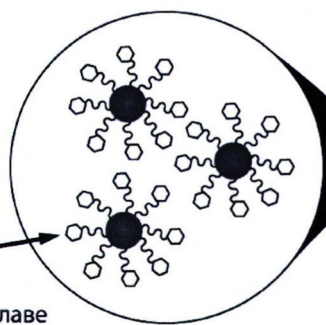
EFFECT: technical result consists in simplification of the manufacturing process, longer service life and high sensitivity of the sensor.

2 cl, 2 dwg

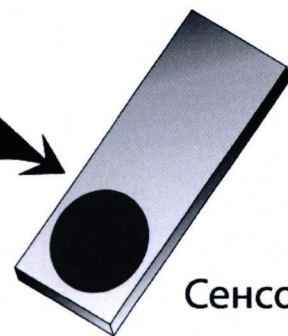
POSS AM0275



синтез в автоклаве
с лимонной кислотой
и о-ксилолом



С-Точки



Сенсор

Фиг. 1

Изобретение относится к устройствам и материалам для обнаружения и определения концентрации ионов тяжелых металлов в пробах воды и гидрофильных жидкостей (химическим сенсорам) и может быть использовано в медицине, биологии, экологии и различных отраслях промышленности.

5 Вслед за стремительным технологическим развитием увеличивается и доля его пагубного влияния на окружающую среду. Среди источников промышленного загрязнения важную роль играют ионы тяжелых металлов. Даже при малых дозах продолжительный контакт с питьевой водой, содержащей тяжелые металлы, приводит к серьезным поражениям нервной, кровеносной систем и пищеварительного тракта. В
10 высокотехнологичных микросистемах, использующихся в современных задачах биологии и экологии, необходимо обеспечить возможность детектирования таких элементов путем разработки сенсоров соответствующего масштаба. На сегодняшний момент известны электрохимические сенсоры, в которых оценивается электрический сигнал на контактах, погруженных в образец, «Электрохимический сенсор для определения
15 концентрации ионов тяжелых металлов в образце воды» (Патент КНР №101706471 А, МПК G01N 27/416, заявка 10/238,398, дата публикации 12.05.2010, дата приоритета 12.12.2008) [1]. Главным недостатком является их дороговизна, поскольку для контактов используются драгоценные металлы такие как золото и платина. Кроме того, наличие деталей из элементов, которые в свою очередь принадлежат к семейству тяжелых
20 металлов ведет к возможности вторичного заражения. Вторичное заражение тяжелыми металлами решается использованием нетоксичных проводящих наноматериалов, в том числе углеродных «Способ получения покрытого полипирролом ансамбля нановолокон никелевого кобальтата на графеновом электроде и применение графенового электрода для обнаружения тяжелого металлического свинцового иона» (Патент КНР №106525933,
25 МПК G01N 27/308, заявка 10/959,204, дата публикации 22.03.2017, дата приоритета 03.11.2016) [2]. Тем самым увеличивается сложность изготовления подобных контактов, включающая необходимость применения дорогостоящего оборудования. Известны люминесцентные сенсоры, в которых оцениваются оптические параметры сигнала люминофора, добавленного в анализируемый образец. В качестве люминесцирующего
30 материала применяют традиционные полупроводниковые нанокристаллы (Lou Y et al., J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 595) [3], регистрируется прямой сигнал флуоресценции или параметры Фёрстеровского переноса энергии. Недостаток подобных устройств заключается в том, что нанокристаллы, обладающие лучшими люминесцентными параметрами, представляют собой гидрофобные токсичные соединения, а применение
35 более безопасных соединений и перевод нанокристаллов в водную среду сопровождаются падением чувствительности детектирования. Среди существующих примеров эти проблемы частично решены в сенсоре «Композиция для обнаружения ионов металлов, содержащих нанокристаллы ZnS:Mn, функционализированные водорастворимым лигандом, и способ детектирования ионов металлов с их
40 использованием» (Патент Южной Кореи № KR 101798709 B1, МПК G01N 31/22, заявка 00/705,40А, дата публикации 01.12.2016, дата приоритета 20.05.2015) [4]. Однако, люминесценция кристаллических материалов все еще требует постоянства кристаллической структуры, в то время как вещества, содержащиеся в действительных образцах проточной воды, могут приводить к нарушению такой структуры и искажать
45 сигнал. Во внимание также стоит принимать сложность производства подобных нанокристаллов.

В последние годы новый люминесцентный углеродный наноматериал, так называемые углеродные точки (С-точки), постепенно находит применение во многих областях науки

благодаря его дешевизне, фотохимической стабильности, инертности и низкой токсичности. В сравнении с методами детектирования флуоресценции, фосфоресцентный сигнал имеет более длинные времена затухания люминесценции и меньший стоксов сдвиг, повышая чувствительность детектирования.

Существуют новейшие инновационные сенсоры с применением этих наночастиц «Метод получения углеродной наноточки на основе гарцинии мангостана и применение углеродной наноточки для обнаружения ионов трехвалентного железа в качестве люминесцентного зонда» (Патент КНР №106629663 А, МПК В82У 20/00, заявка 11/214,901, дата публикации 10.05.2017, дата приоритета 26.12.2016), «Сенсор на углеродных квантовых точках с функциями распознавания ионов меди и цистеина, способ их получения и его применение» (Патент КНР №104357048 А, МПК G01N 21/64, заявка 10/610,062 дата публикации 18.02.2015, дата приоритета 04.11.2014) [5, 6]. Методы, описанные там для получения С-точек, несовершенны, являются либо трудоемкими, либо длительными по времени.

Наиболее близок к заявляемому изобретению и принят в качестве прототипа сенсора на ионы трехвалентного железа, основанный на «Метод флуоресцентного определения концентрации ионов трехвалентного железа путем применения углеродных квантовых точек» (Патент КНР №108226119 А, МПК G01N 21/64, заявка 10/036,957, дата публикации 29.06.2018, дата приоритета 15.01.2018) [7]. Согласно его описанию, готовится множество стандартных растворов трехвалентного иона железа с различными концентрациями, аналит смешивается с С-точками и циануровой кислотой, люминесценция полученного раствора регистрируется на спектрофлуориметре, делается запись значений интенсивности фосфоресценции и делается вывод о наличии ионов тяжелых металлов; при известном источнике загрязнения, строится кривая линейной регрессии и подставляя данные об интенсивности фосфоресценции в регрессионную кривую получают концентрацию ионов трехвалентного железа в тестируемом растворе.

Прототип имеет следующие недостатки:

1. Сенсор является узкоспециальным для ионов трехвалентного железа и не распространяется на ионы других металлов. Ионы трехвалентного железа обыкновенно не составляет труда обнаружить рядом других методов, со значительно большей эффективностью, например «Колориметрический детектирующий сенсор и метод для ионов железа с использованием наночастиц золота, функционализированных хитозан-гликолем» (Патент Южной Кореи №101675347 В1, МПК G01N 21/78, заявка 01/370,22А, дата публикации 11.11.2016, дата приоритета 25.09.2015) [8], в то время как для двухвалентных катионов ряда других элементов доступные на сегодняшний день методики недостаточны.

2. Способ не обладает портативностью, он требует условия и соответствующее рабочее пространство для приготовления растворов С-точек. При наличии большого количества проб или необходимости работы в полевых условиях этот процесс является крайне долгим и ресурсозатратным. Техническими задачами, на решение которых направлено предполагаемое изобретение, являются упрощение технологии изготовления, увеличение чувствительности, диапазона детектирования и срока эксплуатации сенсора. Сущность предполагаемого изобретения состоит в том, что в качестве элемента, чувствительного к присутствию ионов металлов, используются гигантские С-точки, покрытые молекулами производных полиэдрического олигомерного силсесквиоксиана (ПОС). Гигантскими они называются потому, что использование ПОС позволяет получать С-точки до 50 нанометров, в то время как обычные точки имеют размер в 10 раз меньше. ПОС - это новейший наноструктурированный материал, являющийся

переходным между органическими материалами и керамиками. Его химический состав является гибридным, промежуточным ($\text{RSiO}_{1.5}$) между оксидом кремния (SiO_2) и силиконом (R_2SiO). В данном изобретении используется коммерчески доступная модификация ПОС: аминоэтиламинопропилизобутилом полиэдрического олигомерного силсесквиоксана ($\text{POSS}^{\text{®}}$ AM0275). Сенсор рассчитан на двухвалентные ионы тяжелых металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Данные металлы являются наиболее распространенными в воде, к тому же Cd^{2+} и Co^{2+} являются ядовитыми и нахождение их в речной воде выше норм ПДК влечет к отравлению и хроническим болезням. Предполагаемый сенсор оптимально оперирует в среде, имеющей кислотность в диапазоне pH от 7 до 9, соответствующей стандартным значениям для питьевой воды.

Предлагаемый сенсор для детектирования ионов тяжелых металлов имеет следующие преимущества:

1. Предлагаемый сенсор является универсальным, он позволяет как детектировать широкий спектр элементов, так и получать точные значения при известном источнике загрязнения.

2. Портативность. Не требуется наличие рабочего места для приготовления растворов. Пластина-сенсор уже готова к использованию, ее достаточно просто опустить в пробу.

3. Простота получения используемых наночастиц. Среди известных технологий метод автоклавируемого сольвотермального синтеза является одним из наиболее воспроизводимых, потоковых и наименее энергозатратных. Нет необходимости проведения дополнительных процедур для получения оболочки, прекурсор ПОС добавляется уже на этапе основного синтеза.

4. Повышенная чувствительность детектирования за счет ПОС. Для большинства катионов С-точки с ПОС продемонстрировали большее тушение люминесценции, чем С-точки без него. Например, в случае катионов свинца наблюдалось усиление тушения на 7%.

5. Повышенная стабильность и срок службы. Увеличенный срок эксплуатации сенсор, что обусловлено большей фотостабильностью гигантских С-точек с ПОС по сравнению с фотостабильностью традиционных люминофоров.

Сущность предполагаемого изобретения поясняется на фигурах 1-2, на которых представлены:

Фиг. 1. Схематическое изображение устройства сенсора. Стеклопластина с С-точками в ПОС, схематичное представление С-точек в ПОС-оболочке и вид молекул ПОС ($\text{POSS}^{\text{®}}$ AM0275).

Фиг. 2. Схематическое изображение принципа действия сенсора. Сенсор опускается в пробу воды, содержащую катионы тяжелых металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Регистрируется тушение люминесценции с помощью спектрофлуориметра.

Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжелых металлов в воде, содержащий углеродные точки (С-точки) и отличающийся тем, что углеродные точки представляют собой углеродные точки, дополнительно стабилизированные аминоэтиламинопропилизобутилом полиэдрического олигомерного силсесквиоксана (ПОС), размером 50 нм, полученные методом высокотемпературного автоклавируемого сольвотермального синтеза. 5.5 ммоль лимонной кислоты и 5 ммоль прекурсора ПОС основного амина ($\text{POSS}^{\text{®}}$ AM0275) растворяют в 10 мл о-ксилола в автоклаве с тефлоновым стаканом. Далее автоклав нагревают в течение 5 часов при температуре 200°C. После охлаждения автоклава до комнатной температуры, продукты реакции

отфильтровывают и центрифугируют при 5000 оборотах в минуту в течение 10 минут с целью разделения продукта реакции от агломератов крупных частицы. Полученные таким образом С-точки в ПОС уникальны по своему составу и имеют размеры до 50 нм.

Для приготовления порошкообразного образца люминесцирующих фотостабильных гигантских С-точек с ПОС происходит перерастворение продуктов синтеза в о-ксилоле. Для удаления о-ксилола проводят роторное испарение при пониженном давлении (5-10 мбар) при температуре 50-60°C с целью получения желтого геля. Далее к этому гелю добавляют 25 мл метанола, после которого наблюдается выпадение белого осадка.

Белый осадок отфильтровывают и отмывают метанолом 2 раза. Продукт оставляют сохнуть на воздухе при комнатной температуре, после высушивания остается требуемый белый порошок. На Фиг. 1. приведено схематическое изображение устройства сенсора, которое содержит схематичное представление С-точек в ПОС-оболочке и вид молекул POSS[®] AM0275, а также конечный вид сенсора на стеклянной пластине.

Определение концентрации ионов тяжелых металлов в воде происходит следующим образом: для этого 0,5 мг сухого вещества С-точек в ПОС-оболочке растворяют в 0,5 мл изопропилового спирта и полученный раствор доводят до 2 мл дистиллированной водой. Приготовленный раствор капельным путем переносился в количестве 0,1 мл на стеклянную пластину. Высушивание происходило естественным путем на воздухе до полного испарения растворителя. Определение концентрации происходит следующим образом: готовят по два раствора для каждого металла (Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) с концентрациями 0.01 М и 0.1 М. Растворы готовят растворением солей определенных тяжелых металлов (0.01 моль/л и 0.1 моль/л соответственно) в 1 литре воды. На Фиг. 2. приведено схематическое изображение принципа действия сенсора. Сенсор помещается в пробу на 20 мин, после чего высушивается на воздухе. Регистрируется интенсивность излучения с помощью спектрофлуориметра, делается запись значений интенсивности люминесценции относительно максимальной интенсивности сенсора до взаимодействия. Выдерживание в растворе, содержащем ионы тяжелых металлов, приводит к уменьшению интенсивности люминесценции С-точек в ПОС-оболочке. Для растворов тяжелых металлов с концентрацией 0.01 М интенсивность люминесценции С-точек в ПОС-оболочке уменьшается на 5-6% для Ni^{2+} и Co^{2+} и на 13-16% для Vb^{2+} и Cd^{2+} , для растворов тяжелых металлов с концентрацией 0.1 М интенсивность люминесценции С-точек в ПОС-оболочке уменьшается на 18% для Cd^{2+} , на 25% для Pb^{2+} , на 34% для Ni^{2+} и на 47% для Co^{2+} . Следует отметить, что взаимодействие образца с тяжелыми металлами не приводит к изменению спектра люминесценции С-точек.

Сенсор может быть использован повторно в случаях применения для однородного загрязнения (при наличии в пробе только одного известного металла). Для этого целесообразно использовать качественные реакции для каждого из катионов тяжелых металлов. Однако, стоит использовать реакции с менее токсичными реактивами. В частности, для катиона свинца целесообразно проводить реакцию с иодидом калия или натрия с получением желтого осадка PbI_2 . Для катиона никеля качественная реакция идет с диметилглиоксим, который образует ало-красный осадок внутрикомплексной соли. Эта реакция наиболее характерна и чувствительна для иона никеля. При малой концентрации никеля осадок не выделяется, но раствор окрашивается в красный цвет. Для катиона кадмия качественную реакцию проводят с сульфидом натрия с выпадением желтого осадка CdS . Качественная реакция на катион кобальта проводится с сульфид-

ионами при реакции с сульфид-ионами образуют черный осадок сульфида кобальта. Эти реакции свидетельствуют о высокой воспроизводимости отклика образца на присутствие катионов тяжелых металлов, на высокую стабильность С-точек и, как следствие, на возможность многократного использования нашего образца в качестве

сенсорного элемента на катионы тяжелых металлов.

Источники информации:

1. Патент КНР №101706471 А, МПК G01N 27/416, заявка 10/238,398, дата публикации 12.05.2010, дата приоритета 12.12.2008.

2. Патент КНР №106525933, МПК G01N 27/308, заявка 10/959,204, дата публикации 22.03.2017, дата приоритета 03.11.2016.

3. Lou Y. et al. Metal ions optical sensing by semiconductor quantum dots // J. Mater. Chem. C., 2014. Vol. 2, №4. P. 595-613.

4. Патент Южной Кореи №101798709 В1, МПК G01N 31/22, заявка 00/705,40А, дата публикации 01.12.2016, дата приоритета 20.05.2015.

5. Патент КНР №106629663 А, МПК B82Y 20/00, заявка 11/214,901, дата публикации 10.05.2017, дата приоритета 26.12.2016.

6. Патент КНР №104357048 А, МПК G01N 21/64, заявка 10/610,062 дата публикации 18.02.2015, дата приоритета 04.11.2014.

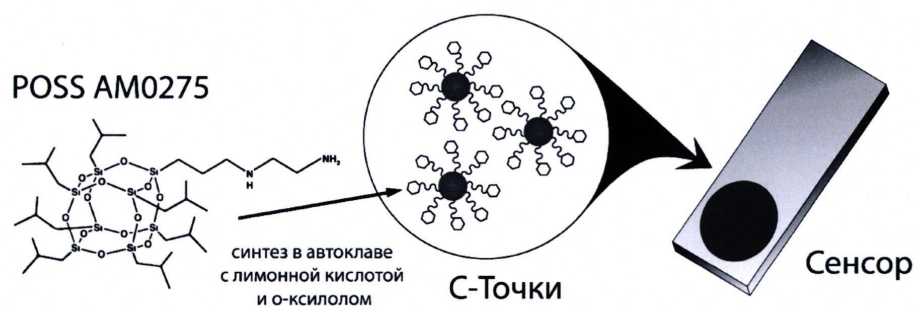
7. Патент КНР №108226119 А МПК G01N 21/64, заявка 10/036,957, дата публикации 29.06.2018, дата приоритета 15.01.2018.

8. Патент Южной Кореи №101675347 В1, МПК G01N 21/78, заявка 01/370,22А, дата публикации 11.11.2016, дата приоритета 25.09.2015.

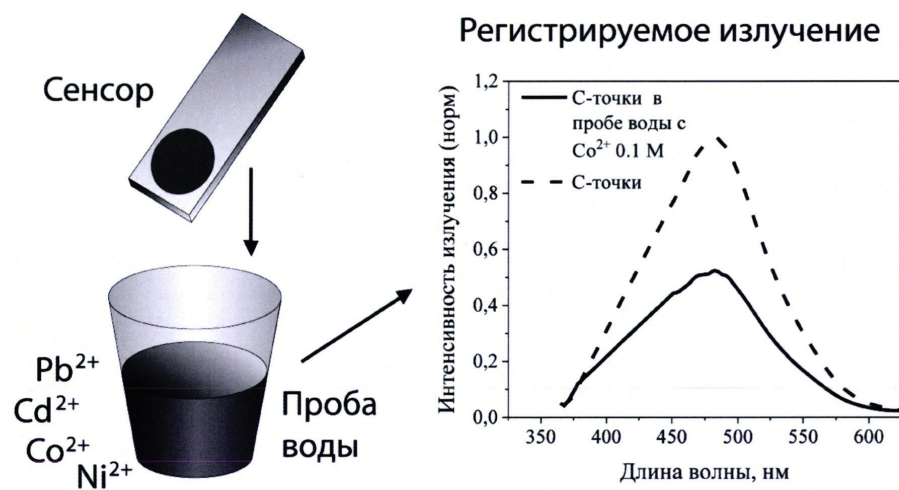
(57) Формула изобретения

1. Люминесцентный сенсор концентрации ионов тяжелых металлов в воде, содержащий углеродные точки (С-точки), отличающийся тем, что углеродные точки представляют собой углеродные точки, дополнительно стабилизированные аминоэтиламинопропилизобутилом полиэдрического олигомерного силсесквиоксана (ПОС), размером 50 нм, полученные из смеси 5,5 ммоль лимонной кислоты и 5 ммоль прекурсора ПОС основного амина (POSS[®] АМ0275), которые растворяют в 10 мл о-ксилола в автоклаве с тефлоновым стаканом, полученную смесь выдерживают при 200°C в течение 5 часов, затем фильтруют и центрифугируют, получая таким образом С-точки в ПОС с размерами до 50 нм, затем С-точки в ПОС-оболочке перерастворяют в о-ксилоле и удаляют о-ксилол роторным испарением с получением желтого геля, к этому гелю добавляют метанол, получая белый осадок, который отфильтровывают, отмывают метанолом и высушивают на воздухе до состояния порошка, после высушивания каждые 0,5 мг сухого вещества С-точек в ПОС растворяют в 0,5 мл изопропилового спирта и полученный раствор доводят до 2 мл дистиллированной водой, приготовленный раствор капельным путем наносят в количестве 0,1 мл на стеклянную пластину и высушивают на воздухе до полного испарения растворителя.

2. Способ определения концентрации ионов тяжелых металлов в водных растворах, заключающийся в том, что в водный раствор опускают люминесцентный сенсор, на который нанесены С-точки в ПОС-оболочке, затем вынимают его и высушивают, после чего регистрируют сигнал люминесценции С-точек, оценивают изменение интенсивности по сравнению с предварительно зафиксированной люминесценцией сенсора до опускания в раствор, по степени изменения интенсивности люминесценции делают вывод о наличии и концентрации ионов тяжелых металлов в пробе.



Фиг. 1



Фиг. 2