



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 87433

(13) U

(51) МПК

G01N 27/44 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 09416**

(22) Дата подання заявки: **29.07.2013**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.02.2014**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.02.2014, Бюл.№ 3**

(72) Винахідник(и):

**Сушко Ольга Анатоліївна (UA),
Рожицький Микола Миколайович (UA),
Білаш Олена Михайлівна (UA)**

(73) Власник(и):

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ
(ХНУРЕ),
пр. Леніна, 14, м. Харків, 61166 (UA)**

(54) НАНОФОТОННА СЕНСОРНА СИСТЕМА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРГАНІЧНИХ КАНЦЕРОГЕНІВ У ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

(57) Реферат:

Нанопотонна сенсорна система для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища являє собою проточну систему з ЕХЛ детектуванням, що містить у своєму складі оптохемотронний сенсор для визначення речовин у рідинах, який являє собою комірку з модифікованим реагентом робочим електродом, виконаний з оптично-прозорого напівпровідника (SnO_2 , In_2O_3), за допомогою шару субфази - Cd солі жирної кислоти $\text{CH}_3(\text{CN}_2)_n\text{-}_2\text{COOH}$, і допоміжні електроди, схему керування та контролю вхідного електричного сигналу, що збуджує результуючий аналітичний сигнал - інтенсивність ЕХЛ, що випромінюється при взаємодії речовин, що визначають з реагентом (наприклад 9,10- дифенілантраценом), та реєструється фотодетектором - фотодіодом з подальшою обробкою сигналу за допомогою ЕОМ. Для визначення надмалих (слідових) вмістів аналіту як реагент, яким модифікований робочий електрод, використовують впорядковані моношари сферичних напівпровідникових КТ типу CdTe або CdSe. Як речовини, які визначають, виступають органічні канцерогени (наприклад, 3,4-бензо[а]пірен). Як рідини - водні розчини різного походження, що мають наночастки аналізу. Як аналітичний сигнал виступає люмінесцентний сигнал КТ, які збуджуються у процесах переносу електрона між аналітом та КТ під час проведення електролізу водного розчину. Вміст аналіту визначають за допомогою градувального графіку: інтенсивність аналітичного сигналу - концентрація.

UA 87433 U

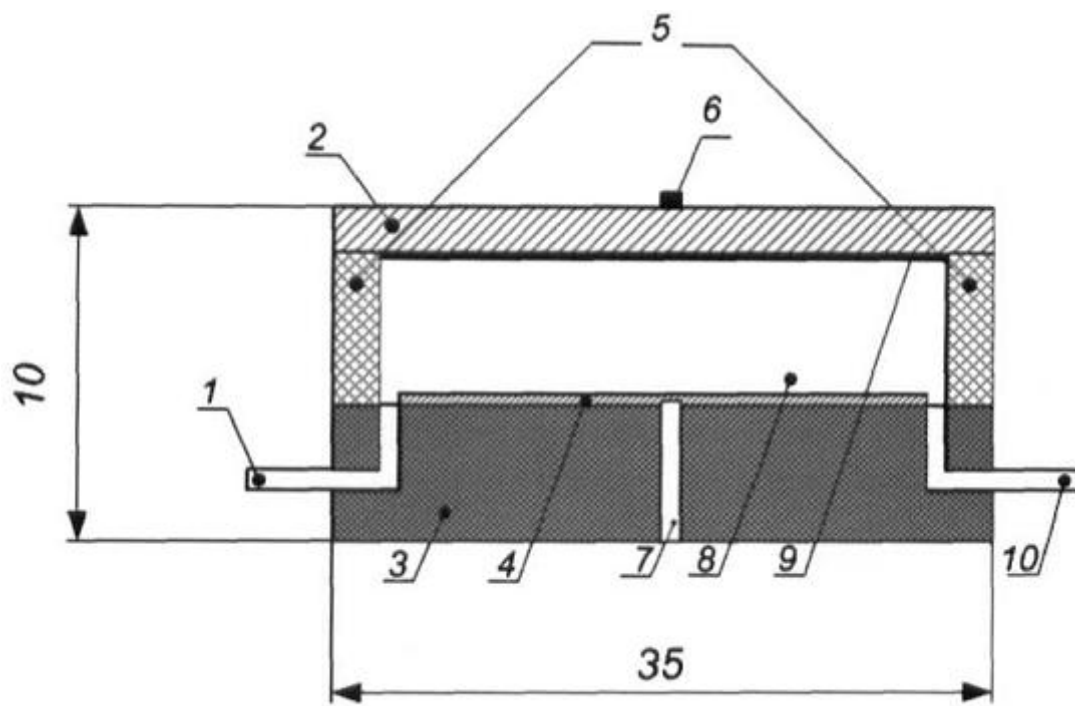


Fig. 1

Корисна модель належить до лабораторно-аналітичної техніки, призначена для визначення органічних хімічних речовин в об'єктах навколишнього середовища і може знайти застосування в галузях хімічного, санітарно-екологічного аналізу та моніторингу водних об'єктів навколишнього середовища, біології, медицині та фармації.

Відомі сенсорні системи, дія яких заснована на принципах поглинання світла (абсорбція), відбиття первинного (падаючого) світлового потоку, люмінесценції, хемілюмінесценції (ХЛ) та електрохемілюмінесценції (ЕХЛ). При цьому використовуються залежності оптичних властивостей середовищ (коефіцієнтів поглинання, заломлення, відбиття, інтенсивності ХЛ, ЕХЛ та ін) від концентрації речовини-аналіту. Система для ЕХЛ-досліджень (US5061445, Apparatus for Conducting Measurements of Electrochemiluminescent Phenomena, US Patent, Appl. No.: 773971, 27 Sept. 1991) заснована на проточно-інжекційному принципі, в основі якого лежить детектування аналіту у потоці речовини через вимірювальну комірку, для створення якого застосовується насосна система. Як детектуючий елемент системи використовується фотоелектронний помножувач. Вимірювальна комірка підтримує двох- та трьохелектродний режим аналізу. Як електрод порівняння використовують хлор-срібний електрод. Як сигнал, що запускає процес вимірювання, використовують ступінчатий багаторівневий сигнал.

Найбільш близькою до системи, що заявляється, і взята як прототип, є проточно-інжекційна система з електрохемілюмінесцентним детектуванням біорідин, що містить в своєму складі оптохемотронний сенсор для визначення речовин в рідинах (пат. України № 3850, МПК 7 G01N27/48, 2004 р.).

Один із електродів ЕХЛ-комірки - робочий електрод, модифікований електрохемілюмінофором-реагентом (наприклад, 9,10-дифенілантраценом). Реагент закріплений на оптично-прозорій підкладці з напівпровідника (SnO_2 , In_2O_3 тощо) за допомогою шару субфазы - Cd сіль жирної кислоти $\text{CH}_3(\text{CN}_2)_{n-2}\text{COOH}$.

Для проведення аналізу на модифікований електрохемілюмінофором-9,10-дифенілантраценом робочий електрод і допоміжні електроди подається сигнал керування через схему контролю форми вхідного сигналу. Цифро-аналоговий перетворювач контролю форми сигналу керування задає паузи та тривалість імпульсів, так як різні речовини мають власні значення потенціалів окислення та відновлення.

Результуючий аналітичний сигнал - інтенсивність ЕХЛ - реєструється за допомогою фотодетектора, вбудованого в вимірювальну комірку, як фотодетектор використовується фотодіод. Сигнал з виходу фотодіода надходить на пристрій перетворення з подальшою обробкою сигналу за допомогою ЕОМ. Так як інтенсивність ЕХЛ не єдиний аналітичний сигнал, то в систему включений блок реєстрації електричного струму через робочий електрод, цей сигнал проходить через підсилювач постійного струму та після оцифрування оброблюється в пристрої управління (ПУ).

Загальними суттєвими ознаками відомої системи та системи, що заявляється, є проточно-інжекційний принцип, наявність блока у вигляді насоса, що забезпечує прокачування рідини, ПУ, вимірювальної комірки - сенсора, потенціостата та фотодетектора. ПУ включає комп'ютерне керування у вигляді персонального комп'ютера (ПК), драйвери та клавіатуру, які з'єднуються з рештою пристроїв у обох напрямках за допомогою інтерфейсу RS232.

До недоліків відомої системи слід віднести:

використання фотодіода не дає можливості реєструвати одиничні кванти світла, що впливає на межу визначення аналіту даної системи;

детекторний елемент у вигляді електрохемілюмінофору є занадто дорогим, нестабільним, швидко руйнується та втрачає свої властивості під дією світла, таким чином сенсор швидко виходить з ладу;

визначення органічних канцерогенів у дуже низьких (слідових) концентраціях у відомій системі є дуже утрудненим, оскільки потребує складної попередньої процедури пробопідготовки, екстракції, селекції та нанесення виділених аналітів на робочий електрод.

В основу корисної моделі поставлена задача створення сучасної надійної системи багаторазового використання, яка дала б можливість експресно, не потребуючи складної попередньої пробопідготовки, з низькою межею визначення селективно детектувати канцерогенні органічні речовини у водному середовищі в надмалих (слідових) концентраціях та зменшення собівартості системи.

На Фіг. 1 зображена конструкція нанофотонної сенсорної системи для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах довкілля.

На Фіг. 2 зображений градувальний графік для визначення бензо[а]пірену у водних об'єктах навколишнього середовища.

Поставлена задача вирішена наступним чином у нанофотонній сенсорній системі для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища, що являє собою проточну комірку, містяться отвори для введення та утилізації проби, оптично прозора підкладка, на поверхні якої виконаний допоміжний електрод, між робочим та допоміжним електродами знаходяться дві ущільнюючі прокладки, що реалізують функції стінок робочої зони сенсорної системи, протилежна поверхня сенсора представлена оптично прозорим ІТО електродом з In_2O_3 з реагентом - детекторною речовиною, згідно з запропонованою корисною моделлю як детекторна речовина використовуються сферичні напівпровідникові квантові точки CdTe , що наносяться у вигляді моношарів на робочий електрод за допомогою технології Лангмюра-Блоджетт.

Такий технічний результат може бути досягнутий при використанні як детекторного шару робочого електрода сучасних наноматеріалів - напівпровідникових квантових точок (КТ), переваги використання яких полягають в: змозі їх оптичного (довжиною хвилі коротше, ніж максимум випромінювання) та неоптичного (при рекомбінації носіїв заряду) збудження; отриманні високих інтенсивностей випромінювання та квантового виходу; тривалому часі життя в порівнянні з традиційними (стандартними) органічними люмінофорами; хімічній, електро- та фотохімічній стабільності; можливості регулювання довжини хвилі випромінювання, змінюючи діаметр КТ; специфічності реакції з молекулою-аналітом, що поряд з електрохімічним аналізом забезпечує високу селективність. Також суттєвою перевагою є нетоксичність напівпровідникових КТ, з полімерним покриттям. При нанесенні КТ на робочий електрод застосовується технологія Лангмюра-Блоджетт (ЛБ), що дозволяє наносити мономолекулярну плівку з наноматеріалів на підкладку. Нанофотонна сенсорна система містить в собі нанофотонний сенсор, який являє собою оптично-прозору проточну комірку, що містить два електроди - робочий та допоміжний. Робочий електрод модифікований за допомогою технології ЛБ декількома шарами напівпровідникових КТ (наприклад, CdSe чи CdTe) певних для конкретного аналіту діаметрів.

Використання для реєстрації світлового аналітичного сигналу лічильника фотонів Hamamatsu H7421 з системою охолодження за допомогою ефекту Пельтьє суттєво зменшує кількість теплових шумів та дає змогу визначати дуже слабкі за інтенсивністю аналітичні сигнали. Оскільки даний пристрій здатний реєструвати одиничні кванти світла та використовується для вимірювань слабких і надслабких світлових сигналів, то його використання в системі, що пропонується, суттєво зменшує межу визначення аналіту.

Суть запропонованої корисної моделі пояснюється кресленнями, на яких зображені конструкція сенсору нанофотонної системи для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища (Фіг. 1) та градувальний графік для визначення бензо[а]пірену у водних об'єктах навколишнього середовища (Фіг. 2).

Детально розглянемо конструкцію нанофотонної сенсорної системи для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища, далі сенсор (Фіг. 1). Сенсор являє собою проточну комірку, яка складається з отворів для введення 1 та утилізації 10 проби. Як матеріал підкладки 3 використовується оптично прозорий матеріал, можливе використання хімічного скла, кварцу, полімерного (поліметилметаакрилат) чи напівпровідникових (кремній) матеріалів. На поверхні підкладки виконується протиелектрод 4 шляхом вакуумного нанесення або осадження благородних металів (Pt , Au). Використання благородних металів дозволяє тривалий час забезпечувати незмінність властивостей поверхні електродів, як наслідок, стабільність їх характеристик під час аналізу. Протилежна поверхня сенсора являє собою оптично-прозорий робочий електрод 2 з оксиду індій-олово (ІТО) з нанесеними на нього впорядкованих шарів нанофотонного детектора 9 -напівпровідникових КТ (CdSe чи CdTe). Матеріал електрода 2 - напівпровідники In_2O_3 , SnO_2 та його покриття оптично-прозорою тонкою плівкою забезпечує оптичну прозорість, необхідну для реєстрації аналітичного сигналу. Між електродами знаходяться дві ущільнюючі прокладки 5, що реалізують функції стінок робочої зони сенсора 8. Підключення робочого та допоміжного електродів нанофотонного сенсора до джерела напруги здійснюється за допомогою клем 6, 7. Як реєстратор аналітичного сигналу виступає лічильник фотонів Hamamatsu H7421 з системою охолодження. Габаритні розміри нанофотонного сенсора складають $10 \times 10 \times 35$ мм.

Нанофотонна сенсорна система працює наступним чином. За допомогою перистальтичного насоса водний зразок, що досліджується, вводиться в отвір для введення проби 1 нанофотонного сенсора, в робочій зоні 8 якого під час аналізу проводиться електроліз.

Роль детектора в нанофотонному сенсорі відіграють впорядковані шари КТ CdTe 9, нанесених на робочий електрод 2. Одними з найбільш важливих параметрами КТ є ефекти квантового обмеження та ширина забороненої зони. Електрохімічні реакції, що протікають в

робочій зоні сенсора, характеризуються переміщенням електрона від "донора електрона" (КТ) до "акцептора електрона" (аналіт).

При подачі напруги на електроди сенсора утворюються іон-радикали молекул аналіту (A^+) на допоміжному електроді 4, а також іон-радикали КТ ($КТ^+$) на робочому електроді. В результаті цього катіони A^+ дифундують до $КТ^+$ з подальшим переносом електрона. Перенос електрона між іонними формами КТ та A^+ буде можливим лише за умови, що ширина забороненої зони КТ буде рівною або менше за різницю між граничними орбіталями (нижчою незаповненою та вищою заповненою молекулярними орбіталями) молекули-аналіту. Результатом процесу переносу електрона є утворення синглет-збудженої форми КТ. Такий стан є нестабільним, перехід в основний електронний стан КТ супроводжується випромінюванням квантів світла, що представляють аналітичний сигнал, а іон-радикали аналіту переходять в основний стан та переміщуються до допоміжного електрода. Кількість випромінених квантів є мірою вмісту аналіту - визначуваного органічного канцерогену у водному зразку.

Результат роботи нанофотонної сенсорної системи для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища представлений градувальним графіком для визначення бензо[а]пірену у водних об'єктах навколишнього середовища (Фіг. 2)

Відпрацьований зразок виводиться з нанофотонного сенсора через отвір виводу та утилізації проби. Прокачування розчину через нанофотонний сенсор може здійснюватися безперервно або ж на час вимірювання прокачування проби може припинятися; після чого проба видаляється з робочої області сенсора промиванням буферним розчином. Ця обставина обумовлює автоматизацію та експресність проведення аналізу в сенсорі, що також є відмінною характеристикою даної системи.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Нанофотонна сенсорна система для визначення органічних канцерогенів у водних об'єктах навколишнього середовища, що являє собою проточну систему з ЕХЛ детектуванням та містить у своєму складі оптохемотронний сенсор для визначення речовин у рідинах, який являє собою комірку з модифікованим реагентом робочим електродом, виконаний з оптично-прозорого напівпровідника (SnO_2 , In_2O_3), за допомогою шару субфази - Cd солі жирної кислоти $CH_3(CN_2)_n-2COOH$, і допоміжні електроди, схему керування та контролю вхідного електричного сигналу, що збуджує результуючий аналітичний сигнал - інтенсивність ЕХЛ, що випромінюється при взаємодії речовин, що визначають з реагентом (наприклад 9,10- дифенілантраценом) та реєструється фотодетектором - фотодіодом з подальшою обробкою сигналу за допомогою ЕОМ, яка **відрізняється** тим, що для визначення надмалих (слідових) вмістів аналіту як реагент, яким модифікований робочий електрод, використовують впорядковані моношари сферичних напівпровідникових КТ типу CdTe або CdSe, як речовини, які визначають, виступають органічні канцерогени (наприклад, 3,4-бензо[а]пірен), а як рідини - водні розчини різного походження, що мають наночастки аналіту, як аналітичний сигнал виступає люмінесцентний сигнал КТ, які збуджуються у процесах переносу електрона між аналітом та КТ під час проведення електролізу водного розчину, вміст аналіту визначають за допомогою градувального графіку: інтенсивність аналітичного сигналу - концентрація.

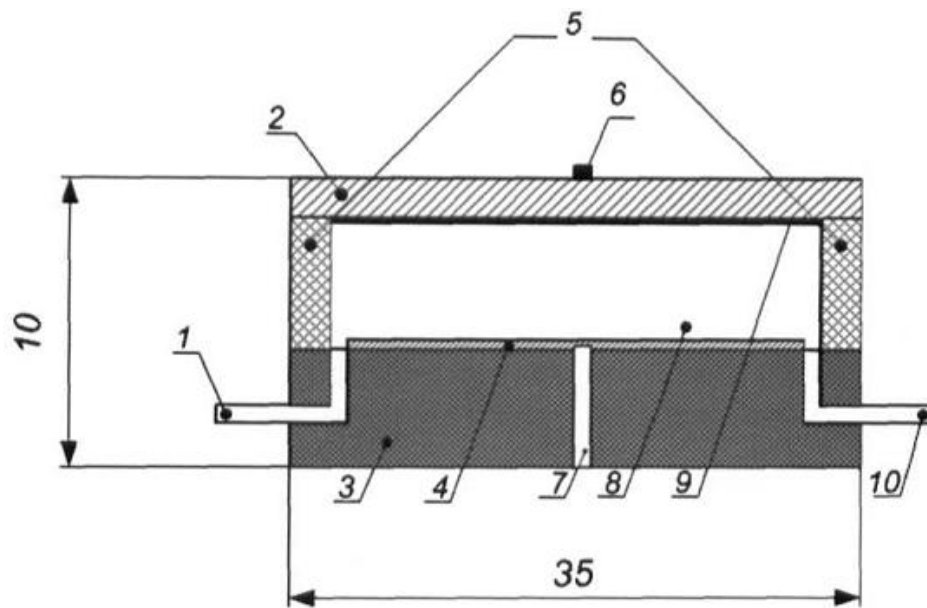


Fig. 1

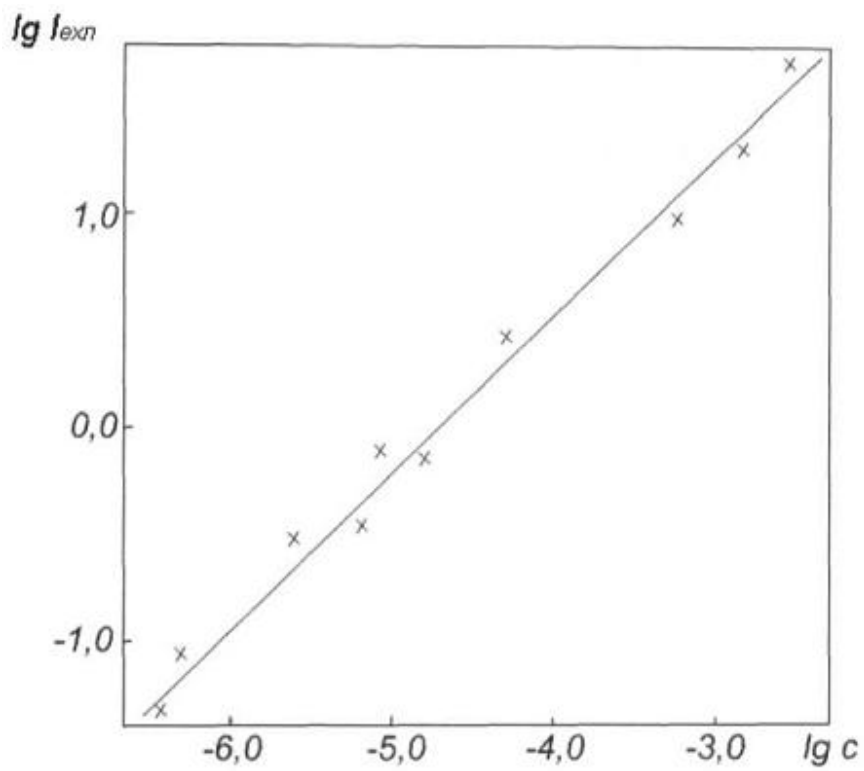


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601