



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 108149

(13) C2

(51) МПК

G01N 21/552 (2014.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

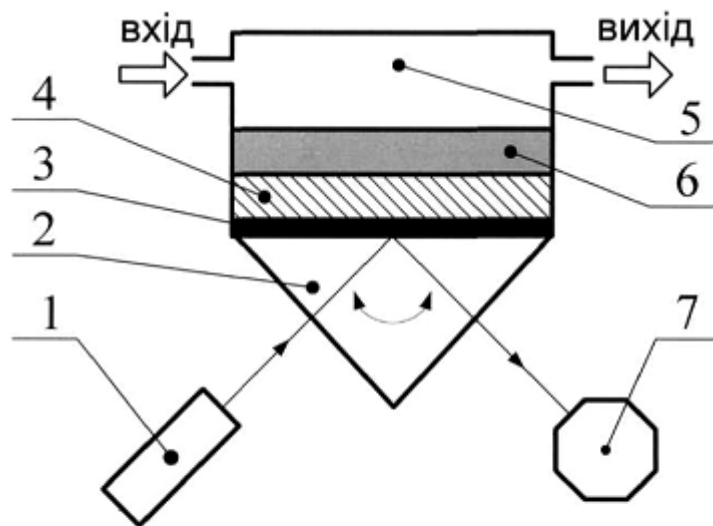
(21) Номер заявки:	а 2013 10852	(72) Винахідник(и):	Дорожинський Гліб Вячеславович (UA), Маслов Володимир Петрович (UA)
(22) Дата подання заявки:	09.09.2013	(73) Власник(и):	Дорожинський Гліб Вячеславович, вул. Ольжича Олега, 19/28, кв. 31, м. Київ, 04060 (UA), Маслов Володимир Петрович, вул. Паньківська, 25, кв. 11, м. Київ, 01032 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.03.2015	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 6480282 B1, 12.11.2002 UA 76774 U, 10.01.2013 SU 1822950 A1, 23.06.1993 EP 1287336 A1, 05.03.2003 US 2009/0161110 A1, 25.06.2009 US 2010/128273 A1, 27.05.2010 US 7283234 B1, 16.10.2007
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.03.2015, Бюл.№ 5		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.03.2015, Бюл.№ 6		

(54) ПРИЛАД ДЛЯ АНАЛІЗУ РІДКИХ ТА ГАЗОПОДІБНИХ СЕРЕДОВИЩ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі оптоелектронних твердотільних сенсорних приладів і може бути використаний для швидкого і економічного моніторингу навколишнього середовища, а також експресного аналізу рідин. Прилад для аналізу рідких та газоподібних середовищ містить оптичний вузол, який складається з джерела р-поляризованого монохроматичного видимого світла, призми повного внутрішнього відбиття з нанесеним на її поверхню плівковим металевим робочим елементом і системи вимірювання інтенсивності відбитого від робочого елемента світла. Також прилад містить пристрій механічного повороту призми з кроковим двигуном та системою передачі обертального руху від крокового двигуна до призми. При цьому, що робочий елемент має верхній шар золота товщиною 10÷40 нм, нанесеного під кутом 40-70° до нормалі робочої поверхні призми повного внутрішнього відбиття. Технічним результатом винаходу є підвищення чутливості вимірювання.

UA 108149 C2



Фиг. 1

Запропонований винахід належить до галузі оптоелектронних твердотільних сенсорних приладів на основі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) для хімічного і біологічного аналізу, заснованого на реєстрації адсорбції або реакції взаємодії молекул у газовому і рідкому середовищах. Ці прилади дозволяють робити швидкий і економічний моніторинг навколишнього середовища, а також експресний аналіз рідин при медичних та клінічних дослідженнях, складу продуктів. Запропонований винахід може бути використаний в харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, медицині та екології.

Відомий прилад на основі явища ППР [1] містить оптичний вузол, який складається з призми повного внутрішнього відбиття з металевою плівкою, джерела р-поляризованого монохроматичного випромінювання, що опромінює металеву плівку з боку призми і систему вимірювання інтенсивності відбитого від металевої плівки світла. Принцип роботи приладу полягає у вимірюванні інтенсивності відбитого від металевої плівки монохроматичного світла при зміні кута падіння. При певному куті падіння за рахунок поглинання плазмоном металевої плівки енергії падаючої хвилі інтенсивність відбитого світла суттєво зменшується, що безпосередньо можна спостерігати як резонанс на кривій ППР в діапазоні кутів повного внутрішнього відбиття матеріалу призми. Дослідженні даної залежності в умовах адсорбції чи взаємодії молекул, що відбуваються на протилежній стороні металевої плівки дозволяє вивчати взаємодію між біохімічними об'єктами, що досліджуються. У цьому приладі вимір кривої ППР здійснюється з використанням широкого світлового променя, що покриває певний інтервал кутів падіння і фокусується в одній точці на металевій поверхні. Відбите випромінювання експонується на лінійку фотодіодів і створює певний електричний сигнал, що в подальшому аналізується. Процес адсорбції біологічних молекул на сенсорну поверхню аналогічний формуванню шару молекул з певним коефіцієнтом заломлення та товщиною. Форма резонансної кривої та положення мінімуму змінюється в процесі адсорбції. Таким чином, прилад дозволяє протягом кількох хвилин детектувати процеси адсорбції і взаємодії молекул, що відбуваються на сенсорній поверхні за рахунок визначення положення мінімуму резонансної кривої з плином часу при скануванні лінійки фотоприймачів, що дозволяє зробити висновок про процеси біохімічної взаємодії досліджуваних реагентів.

Недоліком відомої сенсорної системи є малий кут сканування (5 кут. град.), який дозволяє досліджувати шари з коефіцієнтом заломлення в діапазоні $1,33 \div 1,38$, що обмежує перелік досліджуваних середовищ та недостатня довговічність металевого чутливого шару на призмі.

Також відомий прилад для детектування і визначення концентрації біомолекул [2]. Прилад містить оптичний вузол, який складається з джерела р-поляризованого монохроматичного світла, призми повного внутрішнього відбиття з нанесеним на її поверхню плівковим металевим робочим елементом товщиною 45-60 нм, що містить у собі плівку золота, і системи вимірювання інтенсивності відбитого від робочого елемента світла, а також пристрій механічного повороту призми з кроковим двигуном і системою передачі обертального руху від крокового двигуна до призми. Детектування і визначення концентрації біомолекул і молекулярних комплексів полягає в опроміненні металевої плівки з боку призми в широкому діапазоні кутів падіння, що досягається механічним поворотом призми, реєстрації відбитої інтенсивності для всього набору кутів падіння і математичну обробку даних вимірів по спеціально розробленому алгоритму. Тобто отримання кривої поверхневого плазмонного резонансу (ППР-крива), залежності відбитої інтенсивності від кута падіння світла. Аналізуючи форму ППР-кривої та кутове положення мінімуму можна аналізувати характер біомолекулярних взаємодій для широкого кола речовин. Механічне сканування кута падіння випромінювання в діапазоні 17 кутових градусів дозволяє працювати з середовищами з показниками заломлення 1,0-1,5, а також отримувати повну ППР-криву для подальшої математичної обробки на відміну від вищезгаданого сенсору без механічної розгортки по куту падіння випромінювання.

Недоліком приладу є низька стабільність і мала довговічність робочого елемента, яка пов'язана з необхідністю промивки та протирання шару золота при дослідженні різних речовин (від зразка до зразка досліджуваної речовини).

Найбільш близьким технічним рішенням, прийнятим за прототип, є прилад для аналізу біохімічних, рідких та газоподібних середовищ [3]. Прилад містить оптичний вузол, який складається з джерела р-поляризованого монохроматичного видимого світла, призми повного внутрішнього відбиття з нанесеним на її поверхню плівковим металевим робочим елементом і системи вимірювання інтенсивності відбитого від робочого елемента світла, а також пристрій механічного повороту призми з кроковим двигуном і системою передачі обертального руху від крокового двигуна до призми.

Недоліком прототипу є низький рівень адгезії до поверхні металевого чутливого елемента біомолекулярних рецепторів та низький рівень відгуку (зсуву мінімуму ППР-кривої) приладу на

перебіг біомолекулярних та біохімічних реакцій. Низький рівень адгезії під час нанесення біомолекулярних рецепторів на металевий чутливий елемент приладу призводить до нерівномірного заповнення поверхні чутливого елемента рецепторами, що спотворює вихідні дані біомолекулярних досліджень за допомогою ППР. При багаторазовій промивці чутливого елемента спостерігається небажане відшарування біомолекулярних рецепторів від поверхні плівкового металевого робочого елемента, що вносить суттєві похибки в результат вимірювання зсуву мінімуму ППР-кривої, причому величина похибки з плином часу зростає, що негативно впливає на повторюваність вимірювань.

Задачею запропонованого винаходу є підвищення чутливості вимірювання.

Поставлена задача вирішується тим, що пропонується прилад для аналізу рідких та газоподібних середовищ, який містить оптичний вузол, який складається з джерела р-поляризованого монохроматичного видимого світла, призми повного внутрішнього відбиття з нанесеним на її поверхню плівковим металевим робочим елементом і системи вимірювання інтенсивності відбитого від робочого елемента світла, а також пристрій механічного повороту призми з кроковим двигуном та системою передачі обертального руху від крокового двигуна до призми, який відрізняється тим, що робочий елемент має верхній шар золота товщиною 10÷40 нм, нанесеного під кутом 40-70° до нормалі робочої поверхні призми повного внутрішнього відбиття.

Запропонований прилад, у якому робочий елемент має верхній шар золота товщиною 10÷40 нм, напорошеного у вакуумі під кутом 40-70° до нормалі робочої поверхні призми повного внутрішнього відбиття, за рахунок розвиненої поверхні, у порівнянні з прототипом, забезпечує підвищення точності і повторюваності вимірювань. При такому напилі золота його кристалічна структура відповідає умовам відбиття при роботі приладу, а саме коли лазерний промінь падає під таким кутом до чутливого елемента. При цьому мінімум ППР-кривої практично не змінює свого положення під час вимірювання та при повторних вимірюваннях за великий проміжок часу. Це означає, що при наявності такого шару не буде змінюватись кутове положення за тривалий час вимірювання, що і призводить до збільшення точності вимірювань. Обраний діапазон товщини шару золота обумовлений забезпеченням оптимальної форми ППР кривої при заданому куті напорошення золота, який визначає рівень розвиненості поверхні, що обумовлює рівень збільшення відгуку, у порівнянні з відгуком прототипу, при однакових умовах вимірювання. При товщині золота менше 10 нм позитивний ефект при вимірюванні не проявляється, а при товщині більшій 40 нм суттєво збільшується поглинання, що негативно впливає на чутливість вимірювання. Таким чином запропоноване технічне рішення має корисний ефект.

Сукупність відомих і запропонованих ознак приладу, що заявляється, раніше не була відома і тому запропонований винахід відповідає критерію новизни.

На фіг. 1 - наведена блок-схема ППР приладу, робота якого заснована на дослідженні кутової залежності інтенсивності відбитого від робочого елемента приладу світла, де 1 - джерело р-поляризованого монохроматичного видимого світла, 2 - призма повного внутрішнього відбиття, 3 - адгезійний шар хрому плівкового металевого робочого елемента, 4 - активний шар плівкового металевого робочого елемента (переважно Au, Ag), у якому відбувається збудження поверхневих плазмонів, 5 - проточна кювета для подачі досліджуваної проби, 6 - верхній шар золота нанесеного під кутом, 7 - система вимірювання інтенсивності світла, відбитого від межі поділу призма/металева плівка.

Пристрій працює наступним чином: призма (2) дискретно (під дією крокового двигуна) змінює своє положення в діапазоні кутів повного внутрішнього відбиття від межі поділу призма-метал відносно напрямку розповсюдження р-поляризованого монохроматичного видимого світла; під дією світла поверхневі плазмони збуджуються в металевому шарі (4), нанесеному на поверхню скляної призми, на яку попередньо нанесений адгезійний шар хрому (3); шар золота (6) за рахунок розвиненої поверхні підсилює поверхневі плазмони, його зовнішня сторона контактує з досліджуваною пробой через кювету (5), яка має патрубки для введення та виведення досліджуваної речовини. При резонансі частот фотонів джерела р-поляризованого монохроматичного світла (1) і електронної плазми на зовнішній поверхні металу відбувається суттєве поглинання енергії фотонів. Проявом цього є зменшення інтенсивності відбитого світла при певному куті падіння світла, яке фіксується системою детектування світла (7), що відповідає певним характеристикам досліджуваних речовин або результату взаємодії їх компонентів. Форма кривої плазмонного резонансу і, зокрема, положення мінімуму, залежать від: оптичних параметрів і товщини шару, що контактує з металевим робочим елементом при фіксованих значеннях показника заломлення призми, оптичних констант і товщини металевої плівки, у якій збуджується поверхневий плазмонний резонанс. Фіксуючи зміну резонансних умов виникнення

плазмонного ефекту, тобто досліджуючи зміну положення мінімуму плазмонного резонансу у часі, можна зробити висновки про динаміку процесів адсорбції та взаємодії молекул, що відбуваються на розглянутій межі поділу та характеризувати їх кількісно. Аналіз кутового положення і форми резонансної кривої реєструється керуючою програмою, що дозволяє одержувати в реальному масштабі часу кінетичну криву (сенсограму), яка свідчить про процеси адсорбції та взаємодії біологічних молекул, присутніх у досліджуваній рідкій або газоподібній пробі. Результати вимірів математично обробляються по спеціально розробленому алгоритму. За рахунок механічної розгортки по куту падіння випромінювання на робочий елемент сенсор забезпечує діапазон по куту падіння - 17 кутових градусів. Це дозволяє отримувати повну ППР-криву та за допомогою спеціального програмного забезпечення вираховувати оптичні константи та товщини шарів, що входять до системи. А також працювати з середовищами які мають показники заломлення від 1,0 до 1,5.

Приклад реалізації

Для реалізації технічного рішення було зібрано прилад згідно з схемою, наведеною на фіг. 1. Як джерело р-поляризованого монохроматичного світла було використано напівпровідниковий GaAs лазер з довжиною хвилі 650 нм, призма була виконана з оптичного силікатного скла Ф1 з показником заломлення 1,61, на робочу грань призми термічним напорошенням в вакуумі було нанесено спочатку шар хрому товщиною від 2 до 8 нм, потім на шар хрому нанесено шар золота товщиною 50 нм, потім було нанесено під кутом 40-70° до нормалі робочої поверхні призми верхній шар золота товщиною 10-40 нм. Системою вимірювання інтенсивності відбитого від робочого елемента світла був фотоелектричний чутливий приймач (фотодіод), сигнал від якого підсилювався та виводився на систему реєстрації зображення (дисплей персонального комп'ютера), що давало змогу отримати графічне зображення залежності інтенсивності відбитого світла від кута опромінення. Зміна кутового положення призми задавали кроковим двигуном з кроком 10 кутових секунд. Для порівняння точності вимірювань паралельно проводили вимірювання мінімуму ППР кривої на приладі, який був обрано як прототип, з чутливим елементом без верхнього шару золота. Проводили дослідження на зразках двох рідин з різним показником заломлення: дистильована вода ($n=1,33154$) та 0,6 % розчин хлориду калію (KCl) в воді ($n=1,33241$). Виконували почергове заміщення двох рідин в кюветі. Фіксували зміну показника заломлення з часом в момент, коли в кюветі була присутня дистильована вода і після заміщення її на розчин солі. Після 2-х процедур заміщення рідини протягом 24 хвилин вимірювання при використанні прототипу суттєво змінився показник заломлення рідин у порівнянні з початковим її значенням (Фіг. 2, крива 2). Для винаходу, що заявляється показник заломлення дистильованої води та розчину солі майже не змінилися за час вимірювання (Фіг. 2, крива 1), крім того відгук був в 1,45 разу більший за відгук прототипу, а значення показника заломлення розчину солі ближче до теоретичного значення ($n=1,33248$), ніж у випадку використання прототипу ($n=1,33219$).

Таким чином, результати вимірювань показують, що при використанні приладу з чутливим елементом, який відповідає запропонованому технічному рішення, суттєво зростає стабільність роботи та довговічність цього елемента, зростає чутливість приблизно в 1,5 разу в порівнянні з прототипом.

Джерела інформації:

1. United States Patent: 6,480,282, МПК GO IN 021/05. Capillary surface plasmon resonance sensor and multisensors / Chinowsky T.M., Yee S.S.; November 12, 2002.

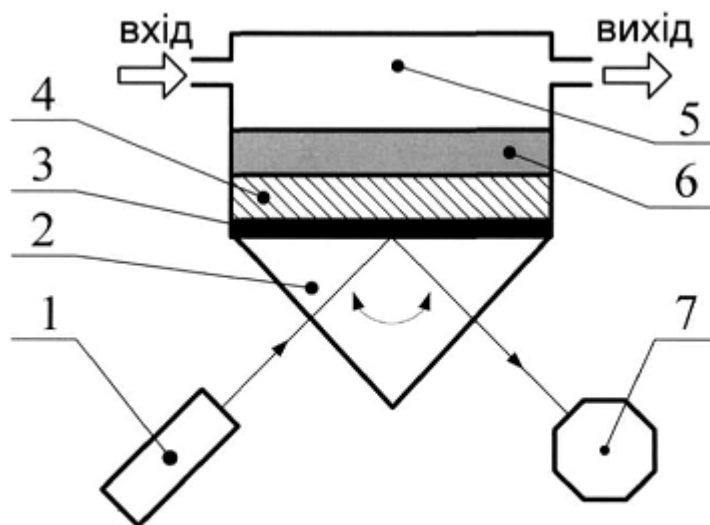
2. Ширшов Ю.М., Венгер Є.Ф., Прохорович А.В., Ушенін Ю.В., Мацас Є.П., Чегель В.І., Самойлов А.В., Спосіб детектування та визначення концентрації біомолекул та молекулярних комплексів та пристрій для його здійснення; Патент України номер 46018, опубл. 15.05.2002; бюл. № 5.

3. Дорожинський Г.В., Ушенін Ю.В., Самойлов А.В., Христосенко Р.В., Громовой Ю.С., Зиньо С.А., Маслов В.П. Прилад для аналізу біохімічних середовищ, патент України на корисну модель № 76774 від 10.01.2013, бюл. № 1.

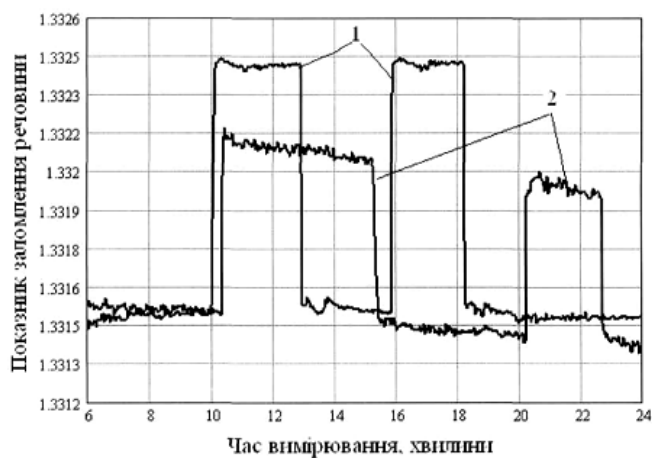
ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Прилад для аналізу рідких та газоподібних середовищ, який містить оптичний вузол, що складається з джерела р-поляризованого монохроматичного видимого світла, призми повного внутрішнього відбиття з нанесеним на її поверхню плівковим металевим робочим елементом і системи вимірювання інтенсивності відбитого від робочого елемента світла, а також пристрій

механічного повороту призми з кроковим двигуном та системою передачі обертального руху від крокового двигуна до призми, який **відрізняється** тим, що робочий елемент має верхній шар золота товщиною $10\div 40$ нм, нанесеного під кутом $40\text{-}70^\circ$ до нормалі робочої поверхні призми повного внутрішнього відбиття.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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