



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104520706 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201380025718.X

(22)申请日 2013.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104520706 A

(43)申请公布日 2015.04.15

(30)优先权数据  
1521/CHE/2012 2012.04.17 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.11.17

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2013/001244 2013.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02013/156870 EN 2013.10.24

(73)专利权人 印度理工学院  
地址 印度泰米尔纳德金奈

(72)发明人 T·普拉迪普 L·安纳马莱

M·U·桑卡尔 C·阿姆瑞塔  
安什普 T·U·劳

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 杨勇 郑建晖

(51)Int.Cl.  
G01N 33/18(2006.01)  
G01N 33/543(2006.01)  
G01N 33/544(2006.01)  
G01N 33/551(2006.01)

(56)对比文件  
US 2011/0197657 A1,2011.08.18,  
US 2009/0142748 A1,2009.06.04,  
CN 102039421 A,2011.05.04,  
黄伟其等. 镉纳米晶体团簇形成的量子点.  
《贵州科学》.2005,第23卷(第2期),

审查员 王鹏

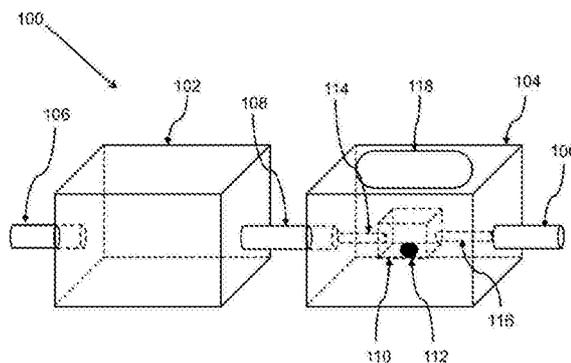
权利要求书2页 说明书12页 附图10页

## (54)发明名称

使用量子簇检测水流量

## (57)摘要

本发明已提供了包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇的制备及其作为用于在受污染水流动之后通过可见光中的颜色变化测量的水流量的传感器的用途。包埋银量子簇的OTBN是高度发光的。因为所述量子簇包埋于所述基质中,所以它们在较长时间内是高度稳定的。在此所描述的组合物是以在水穿过水净化装置之后用于“基于可见/紫外光颜色变化的检测”的装置的形式利用。在与存在于水中的离子相互作用之后,发光银簇经历化学转化成Ag<sub>2</sub>S纳米颗粒。所述转化以可见光颜色变化(从粉红色至黑色)和发光淬灭(从红色发射至可忽略不计的发光)的形式反映。



1. 一种用于检测受污染水流的量的方法,所述方法包括:

将传感器提供在一个位置处,其中所述传感器具有包埋于有机模板化纳米金属羟基氧化物中的量子簇,所述包埋于有机模板化纳米金属羟基氧化物中保护量子簇免受存在于所述受污染水中的离子影响;

使受污染水穿过所述位置;以及

监测光中所述传感器的颜色,其中从第一颜色至第二颜色的颜色变化指示一定量的受污染水已穿过所述位置。

2. 如权利要求1所述的方法,其中所述光是可见光或紫外光中的一种。

3. 如权利要求1所述的方法,其中所述有机模板化纳米金属羟基氧化物是有机模板化勃姆石纳米架构。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述量子簇是银量子簇。

5. 如权利要求3所述的方法,其中所述量子簇是银量子簇。

6. 如权利要求4所述的方法,其中所述银量子簇通过用呈凝胶状态的有机模板化勃姆石纳米架构浸渍多个银离子而包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中,其中所述银离子通过使用还原剂还原至零价态并且由表面保护剂保护。

7. 如权利要求4所述的方法,其中银量子簇通过使外部制备的银量子簇与呈凝胶状态的有机模板化勃姆石纳米架构相接触而包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中。

8. 如权利要求4所述的方法,其中银量子簇通过使外部制备的银量子簇与呈固体状态的有机模板化勃姆石纳米架构相接触而包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中。

9. 如权利要求4所述的方法,其进一步包括将银离子或银量子簇中的一种逐滴添加至有机模板化勃姆石纳米架构的过程。

10. 如权利要求4所述的方法,其进一步包括将银量子簇浸泡在有机模板化勃姆石纳米架构中30分钟至12小时的持续时间。

11. 如权利要求1所述的方法,其中所述有机模板是由壳聚糖、香蕉丝和纤维素中的至少一种制备。

12. 如权利要求6所述的方法,其中所述还原剂是硼氢化钠。

13. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括用于制备银量子簇的银前体,其中所述银前体是由硝酸银、氟化银、乙酸银、硫酸银和亚硝酸银中的至少一种制成。

14. 如权利要求5所述的方法,其中银量子簇与有机模板化勃姆石纳米架构的重量比是0.01%至10%。

15. 如权利要求5所述的方法,其中银量子簇与有机模板化勃姆石纳米架构的重量比是0.01%至5%。

16. 如权利要求6所述的方法,其中所述还原剂的浓度在0.005M至1M的范围内。

17. 如权利要求1所述的方法,其中量子簇是基于银、金、铜、铁、镍、铂和钯中的至少一种。

18. 如权利要求1所述的方法,其中所述纳米金属是铝、铁、钛、锰、钴、镍、铜、银、锌、镧、铈和锆中的至少一种。

19. 一种重力进给水净化装置,其包括:

微粒过滤器,其被构造成过滤所述水;

第一入口,其允许水移入所述微粒过滤器中;

第一出口,其被构造成使所述水从所述微粒过滤器中传递出来;以及

水流量计,其被构造成接收来自所述微粒过滤器的所述水,其中所述水流量计包括:

存在于所述流量计内部的传感器,其中所述传感器具有包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中的银量子簇,银量子簇的所述包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中保护银量子簇免受存在于所述水中的离子的偏析;以及

透明壳体,其允许在所述水流动时监测所述传感器的颜色变化,其中从第一颜色至第二颜色的颜色变化指示一定量的受污染水已穿过所述水流量计。

20.一种水流量计,其包括:

用于水流入所述流量计内部的第二入口;

用于水流出所述流量计的第二出口;

存在于所述流量计内部的传感器,其中所述传感器具有包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中的银量子簇,银量子簇的所述包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中保护银量子簇免受存在于所述水中的离子的偏析;以及

透明壳体,其允许在所述水流动时监测所述传感器的颜色,其中从第一颜色至第二颜色的颜色变化指示一定量的受污染水已穿过所述水流量计。

21.如权利要求20所述的水流量计,其中所述有机模板化勃姆石纳米架构是呈多个颗粒的形式。

22.如权利要求21所述的水流量计,其中所述多个颗粒的粒度是0.3mm至5mm。

23.如权利要求21所述的水流量计,其中所述多个颗粒的粒度是0.3mm至1mm。

## 使用量子簇检测水流量

[0001] 背景

### 技术领域

[0002] 本公开涉及包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇的制备及其作为颜色改变传感器在用于评估穿过水净化装置的水量的可见光或UV光中的用途。

### 技术背景

[0003] 提供安全和可负担得起的饮用水的目标是全球使命并且在联合国千年发展目标2015、联合国大会决议(64/292和65/154)和印度宪法的第47条中明确地表达。关于这一点的主要贡献可通过提供在使用时可负担得起的安全饮用水来进行,其迄今为止由于生态意识的不可用性而在很大程度受到限制。

[0004] 在过去几年中,各种研究组正致力于开发新颖材料用于水净化。去除广泛范围的污染物(如杀虫剂)的可负担得起和包括一切的水净化器已由印度专利200767和美国专利7968493公开,用于去除微生物的水净化器已由印度专利20070608和印度专利申请947/CHE/2011和4300/CHE/2011公开,用于去除氟化物的水净化器已由印度专利申请2089/CHE/2009、1529/CHE/2010和4062/CHE/2011公开,并且用于去除重金属的水净化器已由印度专利申请169/CHE/2009、2433/CHE/2010和2563/CHE/2010公开。水净化装置在印度专利申请2892/CHE/2010和1522/CHE/2011中进行了进一步描述。

[0005] 水净化器的重要方面是确保在净化器的整个所述寿命期间高质输出水的递送。通常非常难以使消费者记录穿过水净化器的水的体积。不同于其它消费品如冰箱、洗衣机等,水净化器即使其性能可能已经显著缩小仍可继续起作用。输出水的质量直接关系到消费者的健康。因此,有必要确保对输出水质的合理检查。

[0006] 如从现有技术将显而易见的是对输出水质的这种检查通常使用测量所穿过的水的体积的流量计来执行。由于缺乏现场实际水质测量,其是输出水质的第一线防御。然而,正如众所周知,跨越印度的水质显著不同,这是由于水净化装置的性能也不同。因此,重要的是具有作为所穿过的水的体积连同输入水质的同时测量的第二线防御。取决于输入水质,水的体积的测量应指示水净化装置是否被耗尽。这是在本申请中明确提出的本发明的一个重要前提。

[0007] 贵金属的量子簇是芯尺寸小于1nm、近似等于电子的费密(Fer mi)波长的一类新材料(对于银来说~0.5nm,M.A.H.Muhammed,T.Pradeep,Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology II:Molecular constructions,polymers and nanoparticles,Alexander P.Demchenko(编辑),2010,Springer,Heidelberg)。这些明显不同于纳米颗粒。在它们中,带结构破碎成分立能级,它们在电子结构中具有非常高的限制,它们表现出分子特性,如通常在纳米颗粒情况下发现不存在的发光和等离子体共振。由于这些特性,量子簇在几种应用如光学存储、生物标记、催化、传感器、磁学、光学吸收可调谐性等中具有新效用。

[0008] 簇对金属离子的灵敏度由所述组报道(Reactivity of Au<sub>25</sub>cluster s with Au<sup>3+</sup>, M.A.Habeeb Muhammed, T.Pradeep, Chem.Phys.Lett., 2007, 449, 186-190)。荧光簇通过荧光接通机制作用于环境样品如池塘水和土壤中的重金属离子的灵敏和简单探针(G.-Y.Lan, C.-C.Huang, H.-T.Chang, Chem.Comm., 2010, 46, 1257-1259)。提供激发和发射波长的可调谐性的具有高双光子激发截面的一类新的水溶性银簇可用作高灵敏度生物标记(S.A.Patel, C.I.Richards, J.-C.Hsiang, R.M.Dickson, J.Am.Chem.Soc, 2008, 130, 11602-11603)。已合成了DNA序列模板化银簇, 所述银簇可通过改变DNA模板针对荧光发射波长进行调节, 从而意味着有用的生物应用(J.Sharma, H.-C.Yeh, H.Yoo, James H.Werner, J.S.Martinez, Chem.Comm., 2010, 46, 3280-3282)。水溶性荧光银簇的特性可通过采用不同合成途径及其稳定聚合物配体来改变(H.Xu, K.S.Suslick, Adv.Mater., 2010, 22, 1078-1082)。水溶性Ag-硫磺素T纳米簇已显示用于在体外和体内追踪超灵敏生物学测定(N.Makarava, A.Parfenov, I.V.Baskakov, Biophys.J., 2005, 89, 572-580)。一种重要生物分析物半胱氨酸可使用特异性荧光淬灭机制通过聚(甲基丙烯酸)模板化银簇在低浓度下被感测(L.Shang, S.Dong, Biosens.Bioelectron, 2009, 24, 1569-1573)。量子光电逻辑操作可在室温下使用单独银纳米簇的电致发光来产生(T.-H.Lee, J.I.Gonzalez, J.Zheng, R.M.Dickson, Acc.Chem.Res., 2005, 38, 534-541)。DNA-封装的Ag纳米簇表现出近IR中的高荧光, 从而实现单分子特异性聚束特征(T.Vosch, Y.Antoku, J.-C.Hsiang, C.I.Richards, J.I.Gonzalez, R.M.Dickson, PNAS, 2007, 104, 12616-12621)。金属氧化物负载型银量子簇用作催化剂(A.Leelavathi, T.U.B.Rao, T.Pradeep, Nanoscale Res.Lett, 2011, 6, 123-132)。还报道了醇通过负载型银簇脱氢为羰基化合物(K.Shimizu, K.Sugino, K.Sawabe, A.Satsuma, Chem.Eur.J. 2009, 15, 2341-2351)。氧化铝负载型银团簇已被用于以高选择性从醇和胺直接合成酰胺(K.Shimizu, K.Ohshima, A.Satsuma, Chem.Eur.J. 2009, 15, 9977-9980)。聚(甲基丙烯酸)稳定化银纳米簇通过具有适用于分子感测的溶剂致变色和溶剂致荧光(即, 吸收和发射特性)响应来对环境做出响应(I.Diez, M.Pusa, S.Kulmala, H.Jiang, A.Walther, A.S.Goldmann, A.H.E.Müller, O.Ikkala, R.H.A.Ras, Angew.Chem.Int.Ed. 2009, 48, 2122-2125)。

[0009] 通过声化学方法制备的聚(甲基丙烯酸)稳定化银纳米簇可用于生物成像、化学和生物感测、单分子研究和可能地催化(H.Xu, K.S.Suslick, ACS Nano, 2010, 4, 3209-3214)。亚纳米簇用作拉曼(Raman)标记以鉴别关于单分子的真实化学信息(L.P.-Capadona, J.Zheng, J.I.Gonzalez, T.-H.Lee, S.A.Patel, R.M.Dickson, Phys.Rev.Lett., 2005, 94, 058301)。通过微乳液方法合成的银簇展示顺磁行为(A.L.-Suarez, J.Rivas, C.F.R.-Abreu, M.J.Rodriguez, E.Pastor, A.H.-Creus, S.B.Oseroff, M.A.L.-Quintela, Angew.Chem.Int.Ed., 2007, 46, 8823-8827)。水溶性荧光银簇还已经用于金属离子感测(K.V.Mrudula, T.U.B.Rao, T.Pradeep, J.Mater.Chem., 2009, 19, 4335-4342; B.Adhikari, A.Banerjee, Chem.Mater., 2010, 22, 4365)。

[0010] 银量子簇还已经从各种角度进行研究: 合成(不同种类的分子簇)、表征和效用(感测和催化)。几种其它应用如金属离子感测和细胞成像也用金簇进行。银簇的代表性列表如下给出:

[0011] 合成

[0012] (i)Ag<sub>7</sub>Au<sub>6</sub>:A 13atom alloy quantum cluster,T.U.B.Rao,Y.Sun,N.Goswami,S.K.Pal,K.Balasubramanian,T.Pradeep,Angew.Chem.Int.Ed.,2012,51,2155-2159

[0013] (ii)Conversion of double layer charge-stabilized Ag@citrate colloids to thiol passivated luminescent quantum clusters,L.Dhanalakshmi,T.U.B.Rao,T.Pradeep,Chem.Comm.,2012,48,859-861

[0014] (iii)A fifteen atom silver cluster confined in bovine serum albumin,A.Mathew,P.R.Sajanlal,T.Pradeep,J.Mater.Chem.,2011,21,11205-11212

[0015] (iv)Ag<sub>9</sub> quantum cluster through a solid state route,T.U.B.Rao,B.Nataraju,T.Pradeep,J.Am.Chem.Soc.,2010,132,16304-16307

[0016] (v)Luminescent Ag<sub>7</sub> and Ag<sub>8</sub> Clusters by interracial synthesis,T.U.B.Rao,T.Pradeep,Angew.Chem.Int.Ed.,2010,49,3925-3929

[0017] 表征

[0018] (i)First principle studies of two luminescent molecular quantum clusters of silver,Ag<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>MSA)<sub>7</sub>and Ag<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>MSA)<sub>8</sub> based on experimental fluorescence spectra,Y.Sun,K.Balasubramanian,T.U.B.Rao,T.Pradeep,J.Phys.Chem.C,2011,115,42,20380-20387

[0019] 效用

[0020] (i)Supported quantum clusters of silver as enhanced catalysts for reduction,A.Leelavathi,T.U.B.Rao,T.Pradeep,Nanoscale Research Letters,2011,6,123-132

[0021] (ii)Investigation into the reactivity of unsupported and supported Ag<sub>7</sub> and Ag<sub>8</sub>clusters with toxic metal ions,M.S.Bootharaju,T.Pradeep,Langmuir,2011,27,8134-8143

[0022] (iii)Luminescent sub-nanometer clusters for metal ion sensing:a new direction in nanosensors,I.Chakraborty,T.U.B.Rao,T.Pradeep,J.Haz.Mater.,2012,211-212,396-403

[0023] 向群众提供清洁和可负担得起的饮用水的重要目标是确保在使用时纯水的递送。确保清洁饮用水的消耗将有助于实现基本生存权,在所述基本生存权中清洁水是公认组成部分。这一点也是联合国千年发展目标2015的重要组成部分。

[0024] 为了确保在使用时的高质饮用水,在技术上存在两种可能的方法。第一种方法是开发一种用于检测饮用水污染物、尤其是微生物的痕量浓度的可负担得起的传感器。这种方法在全世界的各种研究实验室中仍处于研发阶段。第二种方法是使流量计与具有已知寿命的严格测试的水净化器结合。流量计将告诉用户水净化器的已知寿命何时结束以及消耗品如滤筒何时需要更换。确实,所述第一种方法是更可靠的;然而,由于技术仍处于研发阶段,明智的是观察流量计直到可靠的解决方案就绪。

[0025] 还应注意,重力进给储存水净化器由于不可获得高压而不能与典型流量计一起操作(P<0.5psi)。在这类情况下,一些方法已被报道用于检测所穿过的水的体积。

[0026] Ahmad等人在W0 2011/013142中报道了使用机械装置连同由水微溶性盐制成的片剂。意图是使所述片剂在通过预定体积的水时缓慢溶解。一旦所述片剂溶解,机械作用被启

动,所述机械动作阻断液体的流动。

[0027] 另一种尝试由Jambekar等人在WO 2007/144256中报道,其中所使用的杀生物剂是在水中微溶性的并且在其溶解之后,机械作用启动水流的闭合。

[0028] Ehara等人在美国专利号5458766中利用了电池连同LED用于确定过滤器的寿命。Williams等人在美国专利号7249524中使用叶轮装置作为传感器以用于确定穿过滤筒的水的流量和体积。Larkner等人在美国专利号6585885中报道了水净化系统,所述系统包括与电子控制联接的感测元件以用于准确地指示水的体积。Butts等人在美国专利号4918426中报道了由不具有活动件的流量计组成的线内过滤器以测量所过滤的流体的总体积。Chai等人在美国专利号7107838中报道了由电极对组成的水过滤器以用于感测所分配的水的体积。Guess等人在美国专利号6613236中使用了三色LED发射以用于指示穿过过滤器的水的体积。

[0029] 本发明报道通过使用一种新颖组合物来检测穿过水净化装置的水的体积,所述组合物在与饮用水中通常发现的盐连续相互作用之后经历颜色变化。充分研究了在与离子盐相互作用之后纳米材料、尤其是贵金属纳米颗粒中的颜色变化的方面。来自现有技术的结论是,纳米颗粒在暴露于弱浓度的盐之后经历瞬时聚结。这是由于在与抗衡离子相互作用时金属纳米颗粒的表面能的还原。通常,金属纳米颗粒、尤其是银的聚集在100ppm及以上的盐浓度下几乎是瞬时的。

[0030] 鉴于前述讨论,存在解决上述问题和与现有技术方法和组合物相关的其它缺点的需求。这些需求和其它需求通过本公开中所描述的方法和装置得以满足。

[0031] 概述

[0032] 根据如本文所体现和广泛描述的本发明的一个或多个目的,一方面本公开涉及水净化。具体地说,本公开涉及包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇的制备及其作为颜色改变传感器在用于评估穿过水净化装置的水量的可见光或UV光中的用途。

[0033] 本发明的一个目的是合成OTBN基质中的银簇以用于保护所述银量子簇免受存在于饮用水中的常见离子的偏析。

[0034] 本发明的另一目的是提供一种用于制备包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇的方法。

[0035] 本发明的又另一目的是设计一种用于穿过滤筒的水的体积的低成本可见传感器以便检测水净化器的寿命。

[0036] 本发明的又另一目的是提供一种具有水流量计的水净化装置,所述水流量计具有包埋于OTBN中的银量子簇以便检测流动的水量。

[0037] 本发明的又另一目的是使用所吸收的可见光中的颜色变化与所穿过的水的体积作为水净化装置的寿命的指示符。

[0038] 本发明的仍然另一目的是使用所吸收的UV光中的发光与所穿过的水的体积作为水净化装置的寿命的指示符。

[0039] 一方面,本公开提供一种用于使用包埋于有机模板化勃姆石纳米架构中的银量子簇(Ag QC-OTBN)检测水流量的方法。OTBN基质用于保护银量子簇。所述方法涉及监测光中银量子簇的颜色。银量子簇的颜色从第一变色变化为第二颜色指示特定量的受污染水已经穿过。

[0040] 在本公开的另一方面,已经提供了一种水流量计。所述水流量计包括分别用于水流入和流出所述流量计的水入口和水出口、传感器和透明壳体。传感器存在于流量计内部。传感器具有包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇。银量子簇包埋于OTBN中保护银量子簇免受存在于受污染水中的离子的偏析。透明壳体允许在水流动时监测传感器的颜色。传感器的颜色从第一变色变化为第二颜色指示特定量的受污染水已经穿过水流量计。

[0041] 总之,本发明的实施方案如下列第1、18和19项所述,其余各项为优选实施方案:

[0042] 1.一种用于检测受污染水流的量的方法,所述方法包括:

[0043] 将传感器提供在一个位置处,其中所述传感器具有包埋于有机模板化纳米金属羟基氧化物中的量子簇,所述包埋于有机模板化纳米金属羟基氧化物中保护量子簇免受存在于所述受污染水中的离子影响;

[0044] 使受污染水穿过所述位置;以及

[0045] 监测光中所述传感器的颜色,其中从第一颜色至第二颜色的颜色变化指示特定量的受污染水已穿过所述位置。

[0046] 2.如上述第1项所述的方法,其中所述光是可见光或紫外光中的一种。

[0047] 3.如上述第1项所述的方法,其中所述有机模板化纳米金属羟基氧化物是有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)。

[0048] 4.如上述第1或3项所述的方法,其中所述量子簇是银量子簇。

[0049] 5.如上述第4项所述的方法,其中所述银量子簇通过用呈凝胶状态的OTBN浸渍多个银离子而包埋于OTBN中,其中所述银离子通过使用还原剂还原至零价态并且由表面保护剂保护。

[0050] 6.如上述第4项所述的方法,其中银量子簇通过使外部制备的银量子簇与呈凝胶状态的OTBN相接触而包埋于OTBN中。

[0051] 7.如上述第4项所述的方法,其中银量子簇通过使外部制备的银量子簇与呈固体状态的OTBN相接触而包埋于OTBN中。

[0052] 8.如上述第4项所述的方法,其进一步包括将银离子或银量子簇中的一种逐滴添加至OTBN的过程。

[0053] 9.如上述第4项所述的方法,其进一步包括将银量子簇浸泡在OTBN中约30分钟至约12小时的持续时间。

[0054] 10.如上述第1项所述的方法,其中所述有机模板是由壳聚糖、香蕉丝和纤维素中的至少一种制备。

[0055] 11.如上述第5项所述的方法,其中所述还原剂是硼氢化钠。

[0056] 12.如上述第1项所述的方法,其进一步包括用于制备银量子簇的银前体,其中所述银前体是由硝酸银、氟化银、乙酸银、硫酸银和亚硝酸银中的至少一种制成。

[0057] 13.如上述第1项所述的方法,其中银量子簇与OTBN的重量比是约0.01%至约10%。

[0058] 14.如上述第1项所述的方法,其中银量子簇与OTBN的重量比是约0.01%至约5%。

[0059] 15.如上述第5项所述的方法,其中所述还原剂的浓度在约0.005M至约1M的范围内。

[0060] 16.如上述第1项所述的方法,其中量子簇是基于银、金、铜、铁、镍、铂和钯中的至少一种。

[0061] 17.如上述第1项所述的方法,其中所述纳米金属是铝、铁、钛、锰、钴、镍、铜、银、锌、镧、铈和锆中的至少一种。

[0062] 18.一种重力进给水净化装置,其包括:

[0063] 微粒过滤器,其被构造成过滤所述水;

[0064] 第一入口,其允许水移入所述微粒过滤器中;

[0065] 第一出口,其被构造成使所述水从所述微粒过滤器中传递出来;以及

[0066] 水流量计,其被构造成接收来自所述微粒过滤器的所述水,其中所述水流量计包括:

[0067] 存在于所述流量计内部的传感器,其中所述传感器具有包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇,银量子簇的所述包埋于OTBN中保护银量子簇免受存在于所述水中的离子的偏析;以及

[0068] 透明壳体,其允许在所述水流动时监测所述传感器的颜色变化,其中从第一颜色至第二颜色的颜色变化指示特定量的受污染水已穿过所述水流量计。

[0069] 19.一种水流量计,其包括:

[0070] 用于水流入所述流量计内部的第二入口;

[0071] 用于水流出所述流量计的第二出口;

[0072] 存在于所述流量计内部的传感器,其中所述传感器具有包埋于有机模板化勃姆石纳米架构(OTBN)中的银量子簇,银量子簇的所述包埋于OTBN中保护银量子簇免受存在于所述受污染水中的离子的偏析;以及

[0073] 透明壳体,其允许在所述水流动时监测所述传感器的颜色,其中从第一颜色至第二颜色的颜色变化指示特定量的受污染水已穿过所述水流量计。

[0074] 20.如上述第19项所述的水流量计,其中所述OTBN是呈多个颗粒的形式。

[0075] 21.如上述第19项所述的水流量计,其中所述多个颗粒的粒度是约0.3mm至约5mm。

[0076] 22.如上述第19项所述的水流量计,其中所述多个颗粒的粒度是约0.3mm至约1mm。

[0077] 附图简述

[0078] 并入本说明书且构成其一部分的附图说明了若干个方面,并连同描述一起用于解释本发明的原理。

[0079] 图1示出根据本发明的一方面的水净化装置的透视图;

[0080] 图2示出显示根据本发明的一方面的检测水流量的方法的流程图;

[0081] 图3示出根据本发明的一方面的包埋于OTBN中的谷胱甘肽保护的Ag QC在UV灯(制备在实施例1中详述)下的发光;

[0082] 图4示出在合成挑战水穿过包埋于OTBN中的Ag QC过程中观察到的颜色变化(第一列:可见光中圆盘的照片,第二列:UV光中圆盘的照片)。可见光中在此提及的颜色变化是0L:粉色,50L:浅褐色,100L:深褐色,150L:深黄色,200L:黄绿色,250L:黑色。UV光中在此提及的颜色变化是0L:红色,50L:紫色,100L:暗紫色,150L:深蓝色,200L:蓝色,250L:黑色。根据本发明的一方面,图像以黑色和白色阴影示出;

[0083] 图5示出根据本发明的一方面,在电子束辐照20分钟之后(a)包埋于OTBN基质中的

Ag QC的TEM图像,(b)Ag QC-OTBN的TEM图像;

[0084] 图6示出根据本发明的一方面,(a)OTBN、(b)包埋于OTBN中的Ag QC和(c)在250L的合成挑战水穿过之后,包埋于OTBN中的Ag QC的FTIR光谱;

[0085] 图7示出根据本发明的一方面在450nm下激发的(a)包埋于OTBN中的Ag QC和在(b)50L、(c)150L和(d)250L的水穿过之后的那些的发光光谱;

[0086] 图8示出根据本发明的一方面(a)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(JCPDS PDF#832384)、(b)壳聚糖、(c)OTBN、(d)包埋于OTBN中的银量子簇、(e)在250L的合成挑战水穿过之后包埋于OTBN中的银簇以及(f)硫化银(JCPDS PDF#893840)的X射线衍射图;

[0087] 图9示出包埋于OTBN中的Ag QC的EDAX光谱。插图:样品的Al K $\alpha$ 、O K $\alpha$ 、C K $\alpha$ 、Ag L $\alpha$ 和S K $\alpha$ 的元素X射线图像。根据本发明的一方面,对应SEM图像也在插图中示出;以及

[0088] 图10示出在250L的水穿过之后包埋于OTBN中的Ag QC的EDAX光谱。插图:样品的Al K $\alpha$ 、O K $\alpha$ 、C K $\alpha$ 、Ag L $\alpha$ 、Si K $\alpha$ 、Ca K $\alpha$ 、Cl K $\alpha$ 和S K $\alpha$ 的元素X射线图像。根据本发明的一方面,对应SEM图像也在插图中示出。

[0089] 详述

[0090] 通过参考以下本发明的详细说明和其中包括的实施例可更容易地理解本发明。

[0091] 在公开和描述本发明的化合物、组合物、物品、系统、装置、和/或方法之前,应理解,除非另有说明,否则它们不限于特定的合成方法,或除非另外说明,否则不限于具体试剂,因为它们当然可以变化。还应理解,本文所使用的术语仅出于描述特定方面的目的,且并不意图加以限制。尽管在实施或测试本发明中可使用与本文所述的那些方法和材料类似或等效的任何方法和材料,但是现在描述示例性方法和材料。

[0092] 本文提及的所有公布以引用方式并入本文,以便公开和描述与所引述的公布相关的方法和/或材料。

[0093] 在此报道的组合物的新颖性是在将银簇包埋于纳米结构基质中的方面,所述纳米结构基质能够保护银表面免受存在于合成挑战水中的各种离子。

[0094] 本发明公开浸渍银量子簇的有机模板化勃姆石纳米架构(Ag QC-OTBN)的合成、表征和应用。如此合成的Ag QC-OTBN组合物通过多种光谱技术和显微技术来表征。已经证明了Ag QC-OTBN作为穿过水净化装置的水量的可见传感器的效用。

[0095] 合成的Ag QC-OTBN通常用于水净化装置中。更具体地说,Ag QC-OTBN用于水流量计中以检测流动的水量。

[0096] 在图1中示出根据本公开的一个实施方案的重力进给水净化装置100的透视图。图1中所示的各种元件是出于代表性目的。应了解重力进给水净化装置100的尺寸和设计及其元件根据需求而变化。重力进给水净化装置100主要包括微粒过滤器102和水流量计104。重力进给水净化装置100被构造成净化受污染水。

[0097] 在本公开的一个实施方案中,水流量计104存在于水过滤器102后面,如图1中所示。在本公开的另一个实施方案中,水流量计存在于水过滤器前面(未在图中图示)。应了解,水流量计104还可不论水过滤器104的存在使用。水流量计104的使用不限于水微粒过滤器102。市场上可获得的任何其它类型的水过滤器的使用也在本公开的范围内。

[0098] 受污染水通过第一入口106被提供至微粒过滤器102。受污染水在微粒过滤器102中进行过滤并且通过第一出口108传递到水流量计104。在水流量计104内部,已提供位置

110。位置110包括传感器112。传感器112是根据本公开的一个实施方案的包埋于OTBN中的银量子簇。银量子簇包埋于OTBN中保护银量子簇免受存在于水中的离子的偏析。水通过第二入口114进入位置110并且从第二出口116离开位置110,如图1中所示。水流量计104进一步包括透明壳体118或透明窗口118。随着水流过银量子簇,银量子簇的颜色从第一颜色变为第二颜色。透明壳体118允许用户监测包埋于OTBN中的银量子簇的颜色。颜色变化指示特定量的水已经从水流量计穿过并且相同量的水已使用水净化装置100进行净化。

[0099] 通过使用可见光或紫外光中的一种来检测银量子簇的颜色变化。根据本公开的一个实施方案,可见光或紫外光中银量子簇的不同颜色变化在图4中示出。

[0100] 根据图1的实施方案,用于使用水流量计104检测受污染水的量的方法在图2的流程图200中示出。在步骤202,将传感器112提供在位置110处。传感器112是包埋于OTBN中的银量子簇。银量子簇包埋于OTBN中保护银量子簇免受存在于水中的离子的偏析。在步骤204,使水穿过位置112。并且最后在步骤206,通过透明壳体118监测银量子簇的颜色。颜色变化指示特定量的水已穿过水流量计104。

[0101] 本公开中所报道的银量子簇的组合物的新颖性是基于Ag QC-OTBN的可见传感器不仅可如机械流量计一样评估所穿过的水的体积;而且它可基于输入水质评估滤筒的寿命。输入水质的量度可作为输入水的离子强度来取得。

[0102] 在本公开的一个实施方案中,传感器112的输出读数根据用户的需求进行校准。传感器112存在于固定位置处。当水在流量计104内部流动时,则仅占水总体积(进入流量计104中)的一定体积 $V_1$ 的水穿过传感器112。因此,仅一定体积 $V_1$ 的穿过导致Ag QC-OTBN传感器从粉红色至黑色的颜色变化。例如,假定传感器被放置成使得仅10%的进入流量计104的水穿过传感器112。注意传感器112的颜色在250L通过之后已经改变。因为仅10%流动通过传感器,所以计算总计2500L已穿过流量计104。因此,有必要校准传感器112的输出读数。

[0103] 在示例性实施方案中,本发明描述Ag QC-OTBN从粉红色至黑色的可见颜色变化在限定体积的任何输入水穿过之后未发生。如果输入水的TDS大于1,000ppm,那么颜色变化在减少体积的水中发生,并且如果输入水的TDS小于100ppm,那么颜色变化将在大得多的体积的水之后发生。

[0104] 基于吸附的污染物去除的效率取决于输入水的离子组成。水中的干扰离子已知减少基于吸附的过滤器的容量/寿命。因此如果高离子强度输入水穿过,那么过滤器的寿命将从预期容量急剧减少。因此,对于任何基于吸附的过滤器来说,具有基于输入水质起作用的寿命传感器是非常重要的。以下实验方法及其结果详细地描述这种颜色改变传感器。

[0105] 实验方法

[0106] 材料表征

[0107] 通过使用 $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ 的Cu-K $\alpha$ 辐射的X-射线粉末衍射(Bruker AXS, D8Discover, USA)对如此制备的样品的一个或多个相进行鉴别。使用配备有X-射线能量色散分析(EDAX)的扫描电子显微镜(SEM)(FEI Quanta 200)进行表面形态、元素分析和元素绘图研究。为此,通过声波处理10分钟将呈凝胶形式的样品重悬浮于水中并且滴注流延在铟锡氧化物(ITO)导电玻璃上并且干燥。使用JEM 3010(JEOL, 日本)进行高分辨率透射电子显微术(HRTEM)。将样品点样在无定形碳涂覆的铜网上并且在室温下干燥。使用Perkin Elmer Spectrum One仪器测量FT-IR光谱并且KBr晶体用作制备样品的基质。通过使用

Jobin Vyon NanoLog仪器进行发光测量。激发和发射带通被设定为2nm。

[0108] 并入本说明书且构成其一部分的所附实施例和图以及实施例阐明了若干个方面，并连同描述一起用于解释本发明的原理。然而，这不应解释为限制本发明的范围。

[0109] 实施例1

[0110] 这个实施例描述在OTBN凝胶中原位制备受谷胱甘肽保护的银量子簇。如之前专利申请(1529/CHE/2010)中所报道制备OTBN。过滤的OTBN凝胶用作用于原位制备银量子簇的基质。将所制备的OTBN凝胶重悬浮于水中，向其中逐滴添加银前体(硝酸银、氟化银、乙酸银、高锰酸银、硫酸银、亚硝酸银、水杨酸银或其组合)。OTBN凝胶中银负载的百分比是3%。在搅拌所述凝胶一小时之后，逐滴添加表面保护剂(谷胱甘肽)；接着使溶液搅拌一小时。在冰冷条件下将硼氢化钠逐滴添加至上述溶液(银前体与还原剂的摩尔比比例是1:4)。接着使溶液搅拌一小时，过滤并且在室温(28℃)下干燥。

[0111] 实施例2

[0112] 将实施例1中所描述的方法进行修改以便在OTBN凝胶材料中制备谷胱甘肽保护的荧光银量子簇。将银与谷胱甘肽比例从1:1改变为1:10。

[0113] 实施例3

[0114] 将实施例1中所描述的方法进行修改以便在银与硼氢化钠的不同摩尔比(如1:4和1:8)的情况下在OTBN凝胶材料上制备谷胱甘肽保护的荧光银量子簇。

[0115] 实施例4

[0116] 将实施例1中所描述的方法进行修改以便在OTBN凝胶中制备具有不同表面保护剂如巯基琥珀酸、聚乙烯吡咯烷酮和柠檬酸三钠的簇。

[0117] 实施例5

[0118] 这个实施例描述在OTBN粉末上原位制备用谷胱甘肽保护的银量子簇。将干燥OTBN粉末粉碎成100-150μm的粒度。使用振荡器将粉末在水中进行振荡，向其中逐滴添加银前体(硝酸银、氟化银、乙酸银、高锰酸银、硫酸银、亚硝酸银、水杨酸银或其组合)。OTBN粉末中银负载的百分比是3%。在振荡所述分散液一小时之后，逐滴添加谷胱甘肽；接着将所述分散液振荡一小时。在冰冷条件下将硼氢化钠逐滴添加至上述分散液(银与还原剂的摩尔比例是1:4)。接着使分散液振荡一小时，过滤并且在室温(28℃)下干燥。

[0119] 实施例6

[0120] 这个实施例描述在多种壳聚糖-金属氧化物/氢氧化物/羟基氧化物复合凝胶中制备银量子簇。所述金属氧化物/氢氧化物/羟基氢氧化物可以是基于铝、铁、钛、锰、钴、镍、铜、银、锌、镧、铈、锆或其组合。用于这种组合物的合成工序是如下：在剧烈搅拌下持续60分钟将所选择的盐溶液缓慢添加至壳聚糖溶液(溶解于1-5%冰乙酸或HCl或其组合中)中并且保持静置过夜。在剧烈搅拌下将氨或NaOH水溶液缓慢添加至金属-壳聚糖溶液中以便使金属-壳聚糖复合物沉淀。这些凝胶用作用于原位制备配体保护的银量子簇的基质。

[0121] 实施例7

[0122] 这个实施例描述在磁性材料上制备荧光银量子簇。超顺磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>通过如现有技术(M. T. Lopez-Lopez, J. D. G. Duran, A. V. Delgado, F. Gonzalez-Caballero, J. Colloid Interface Sci., 2005, 291, 144-151)中所报道的方法进行制备。将新鲜制备的超顺磁性颗粒添加至壳聚糖溶液，使其搅拌2小时，使用NaOH或氨水在pH 9下沉淀并且过滤以去除含盐

量。将超顺磁性复合物重悬浮于水中,向其中逐滴添加银前体(硝酸银、氟化银、乙酸银、高锰酸银、硫酸银、亚硝酸银、水杨酸银或其组合)。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-壳聚糖凝胶中银负载的百分比是3%。在搅拌所述溶液一小时之后,逐滴添加表面保护剂(谷胱甘肽);接着使溶液搅拌一小时。在冰冷条件下将硼氢化钠逐滴添加至上述凝胶(银与还原剂的摩尔比比例是1:4)。接着使溶液搅拌一小时,过滤并且在室温(28℃)下干燥。

#### [0123] 实施例8

[0124] 这个实施例描述使用有机模板化勃姆石纳米架构中的银量子簇(Ag QC-OTBN)的针对穿过柱的水的体积的可见传感器。将已知量的Ag QC-OTBN在柱中包装为在35mm至55mm之间任何地方直径的圆盘。用于测试污染物去除的具有如由US NSF规定的离子浓度的挑战水用于研究中。使来自标准碳块的输出水在60至120mL/分钟流速下穿过Ag QC-OTBN圆盘。在周期性间隔,对圆盘的颜色进行拍照并且收集所述材料的发射光谱。在250L水穿过之后观察到颜色从粉红色变成黑色。收集所述材料,干燥并且使用不同技术进行分析。同样在AgQC-OTBN圆盘的输出处用碳快进行实验。

#### [0125] 实施例9

[0126] 这个实施例描述用于量化穿过柱的水的体积的基于Ag QC-OTBN的荧光淬灭的可见传感器。将已知量的Ag QC-OTBN以在35mm至55mm之间任何地方直径的圆盘形式进行包装。使给水在80mL/分钟的流速下穿过所述圆盘。在周期性间隔,对圆盘的颜色进行拍照并且收集所述材料的发射光谱。在250L水穿过之后观察到颜色从粉红色变成黑色。收集所述黑色材料,干燥并且使用XRD和EDAX进行分析。

#### [0127] 结果

[0128] 图3以灰色阴影描绘根据本发明的一方面,Ag QC-OTBN在UV光下是高度发光的并且甚至在低UV强度(8W低压Hg灯)下也可观察到发光。所述实验产生Ag QC-OTBN在UV光下的粉红色发光。将20g谷胱甘肽-Ag QC-OTBN放在陪替氏培养皿中并且保持在8W低压Hg UV灯下。在此所示的组合物是稳定的并且它甚至在环境条件下储存几个月之后表现出粉色发光强度。图3展示作为陪替式培养皿的中心区域中的发光的黑色和白色的不同阴影。这与在文献中所报道的其它单层保护的Ag簇形成对比,因为它们表现出在环境条件下的较差稳定性。OTBN中的Ag QC的稳定性是由于量子簇周围高度保护性OTBN环境的存在。OTBN基质在稳定纳米颗粒中的作用已在之前专利申请(947/CHE/2011)中证明。据显示OTBN基质的存在确保银纳米颗粒在合成挑战水条件下的稳定性并且可成功地用于水处理应用。如实施例6中所描述在其它基质,尤其是钛、锌、铈和锆的那些中制备的AgQC也是发光的。

[0129] 图4示出根据本发明的一方面,包埋于OTBN中的Ag QC用作用于检测可通过水过滤单元过滤的水的体积的传感器。所述图示出在特定量的水穿过之后,包埋于OTBN中的Ag QC的颜色从402处的较亮灰色阴影变成404处的较暗灰色阴影。因为任何水净化器的寿命取决于输入水质,所以Ag QC-OTBN传感器应指示可穿过过滤器的水的体积并且还指示水净化装置是否被耗尽。为了实现这一点,使来自水过滤单元的输出水穿过所述传感器材料并且收集在储存容器中。在水穿过之后,Ag QC-OTBN的颜色如图4中所示改变。图4中的第一排示出可见光中Ag QC-OTBN圆盘的颜色并且第二排示出UV光中Ag QC-OTBN圆盘的发光。在水穿过之前,材料的颜色是粉红色(402处的较亮灰色阴影在图4中示出)并且表现出高发光。在水穿过之后,材料经历逐渐变化并且最终变成黑色(404处的较暗灰色阴影在图4中示出),

其中发光淬灭。可见光中在此提及的颜色变化是0L:粉色,50L:浅褐色,100L:深褐色,150L:深黄色,200L:黄绿色,250L:黑色。UV光中在此提及的颜色变化是0L:红色,50L:紫色,100L:暗紫色,150L:深蓝色,200L:蓝色,250L:黑色。根据本发明的一方面,图像以黑色和白色阴影示出。仅使用OTBN基质的空白试验指示OTBN基质不会导致在水穿过之后的颜色变化。这证实材料的颜色变化是由于银量子簇。在含有钛、锌、铈和锆的基质中制备的AgQC中观察到类似的顏色变化。

[0130] 图5(a)示出根据本发明的一方面,包埋于OTBN中的Ag QC的TEM图像。OTBN中的簇在TEM图像中是不可观察到的。这是由于Ag QC的亚纳米大小所致。在较早报道中,观察到在裸露的谷胱甘肽保护的银簇上在电子暴露之后大型纳米颗粒的形成(T. U. B. Rao, B. Nataraju, T. Pradeep, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 16304-16307)。与裸露的簇不同,本发明中所描述的OTBN中的Ag QC在电子束下是稳定的(图5b)。OTBN中的Ag QC在电子束下的稳定性证实Ag簇由OTBN基质高度保护。在此,电子束诱导的银簇聚集未发生,因为所述簇包埋在OTBN基质内部。

[0131] 图6描绘根据本发明的一方面,(a)OTBN、(b)包埋于OTBN中的Ag QC和(c)在250L的合成挑战水穿过之后包埋于OTBN中的Ag QC的FTIR光谱。Ag QC浸渍在OTBN中导致约 $1402\text{cm}^{-1}$ 的N-H伸展带变化(曲线b中所示)。在250L合成挑战水穿过之后,N-H带与OTBN的带相同。存在于 $2000-500\text{cm}^{-1}$ 区域中的特征证实谷胱甘肽的存在(M. A. Habeeb Muhammed, S. Ramesh, S. S. Sinha, S. K. Pal and T. Pradeep, Nano Res., 2008, 1, 333-340)。光谱显示由于水合水所致的 $3450\text{cm}^{-1}$ 下的强带。

[0132] 图7示出根据本发明的一方面,(a)包埋于OTBN中的Ag QC和在(b)50L、(c)150L和(d)250L的水穿过之后的那些的发光光谱。激发光谱在450nm下测量,而相对应的发射光谱在约650nm下测量。可观察到Ag QC-OTBN的发光在合成挑战水穿过之后逐渐减少。在250L穿过之后,发射已完全淬灭。应注意在 $\lambda=400\text{nm}$ 和 $475\text{nm}$ 下观察到的峰是激发源的杂质线。

[0133] 图8是根据本发明的一方面,(a)AlOOH(JCPDS PDF#832384)、(b)壳聚糖、(c)OTBN、(d)包埋于OTBN中的银量子簇、(e)在250L的合成挑战水穿过之后包埋于OTBN中的银簇以及(f)硫化银JCPDS PDF#893840的X射线衍射图。归属于Ag<sub>2</sub>S的峰在(e)中标记。如此合成的OTBN的XRD示出了与(120)、(013)、(051)、(151)、(200)、(231)和(251)平面相对应的峰(图8c)。所有这些峰可被索引至正交晶-AlOOH(JCPDS PDF#832384)(图8a)。变宽的XRD峰表明OTBN微晶大小非常小。从谢乐公式(Scherrer formula)计算的平均微晶大小显示纳米晶体具有 $\sim 3.5\text{nm}$ 。有机模板(壳聚糖)的存在从XRD数据也是清楚的。对应于图8c中的 $2\theta$ (以度计) $18.7^\circ$ 、 $20.6^\circ$ 、 $41.2^\circ$ 的峰被归因于所述有机模板的存在。Ag QC-OTBN的XRD(图8d)与OTBN(图8c)没有不同。这是由于以下事实:簇由非常少的原子组成并且还小于所使用的X射线的波长。图8e示出在250升的水穿过之后,出现对应于硫化银的新的峰。所述新的峰基于标准硫化银(JCPDS PDF#893840)的图案进行索引(图8f)。所标记的峰(用(■)标记)分别被指定为(-121)和(-112)。

[0134] 图9和图10示出根据本发明的一方面,包埋于OTBN中的如此合成的QC的EDAX光谱。这证实所有预期元素如Ag、S、C和O的存在。插图示出在水穿过之前的SEM及其元素绘图。在250L的合成挑战水穿过之后的EDAX光谱在图10中示出,并且它证实所有预期元素如Al、O K、C K、Ag L、Si K、Ca K、Cl K和S K的存在。Ca、Si和Cl来自水。插图示出在水穿过之后材料

的SEM和元素图。Ag QC-OTBN上Ca、Si和Cl的存在指示发光淬灭和颜色变化是由于盐诱导的银量子簇聚集所致。图9和图10中的图像根据本发明的一方面以黑色和白色阴影示出。

[0135] 所描述的方面是为说明本发明而非限制本发明。因此,显而易见,本发明中所描述的使用本发明的原理而不背离其精神或本质特征的任何修改仍落入本发明的范围内。因此,设计、方法、结构、顺序、材料及其类似物的修改将为本领域技术人员显而易见,但仍落入本发明的范围内。

[0136] 本领域技术人员显而易知可产生本发明的各种修改和变化而不背离本发明的范围或精神。从本文公开的本发明的说明书和实践考虑,本发明的其它实施方案对于本领域技术人员来说将是显而易见的。意图本说明书和实施例仅被认为是示例性的,并且本发明的真实范围和精神由以下权利要求书指示。

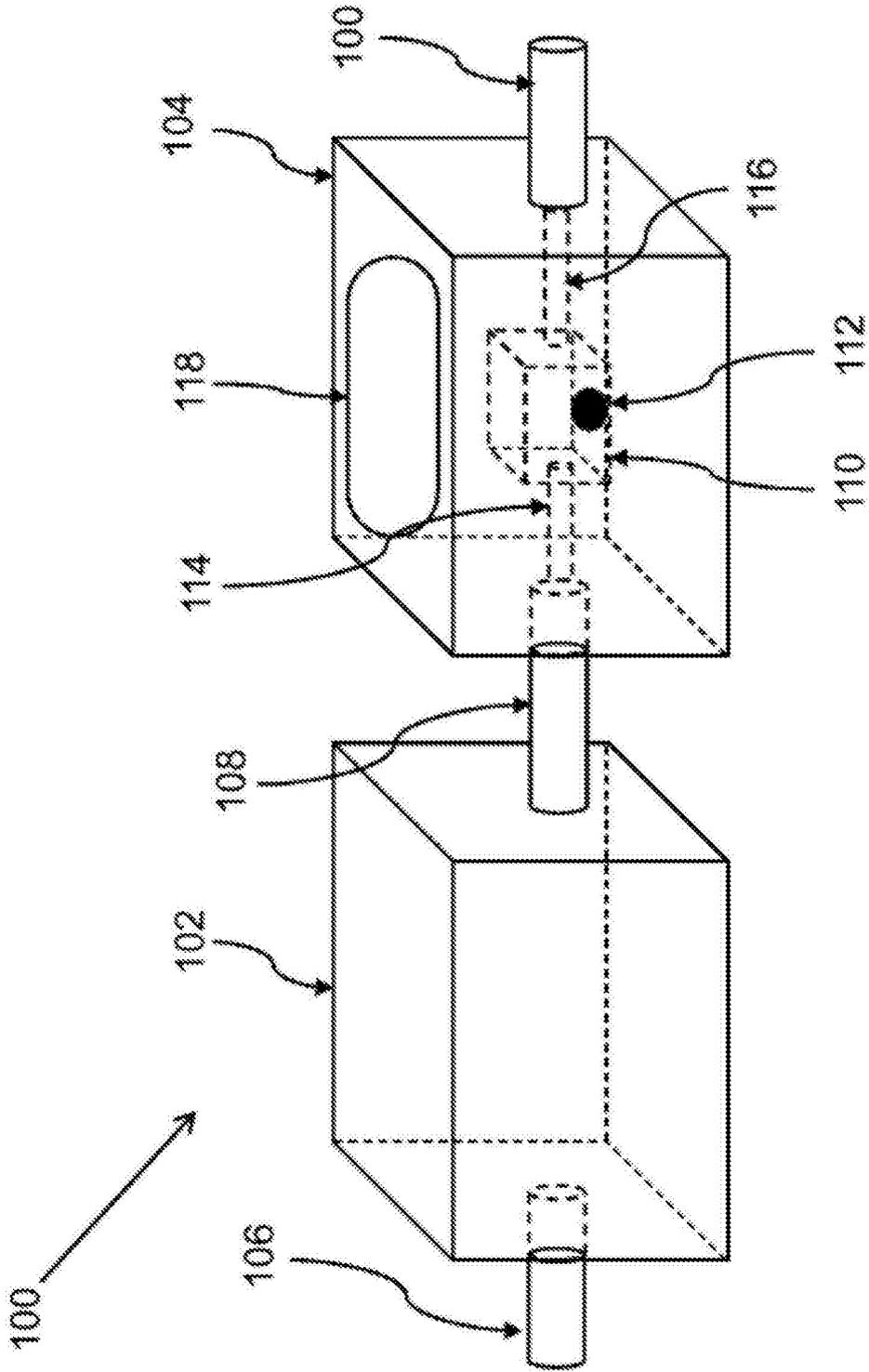


图1

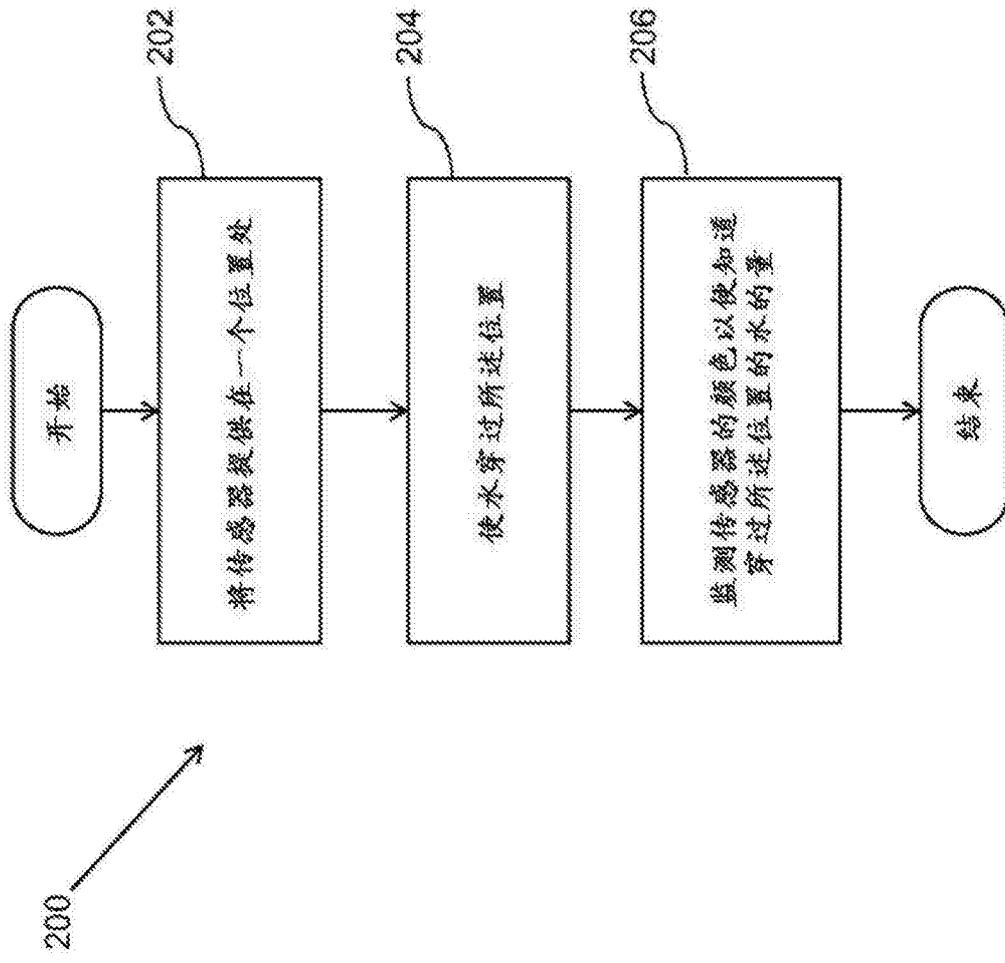


图2

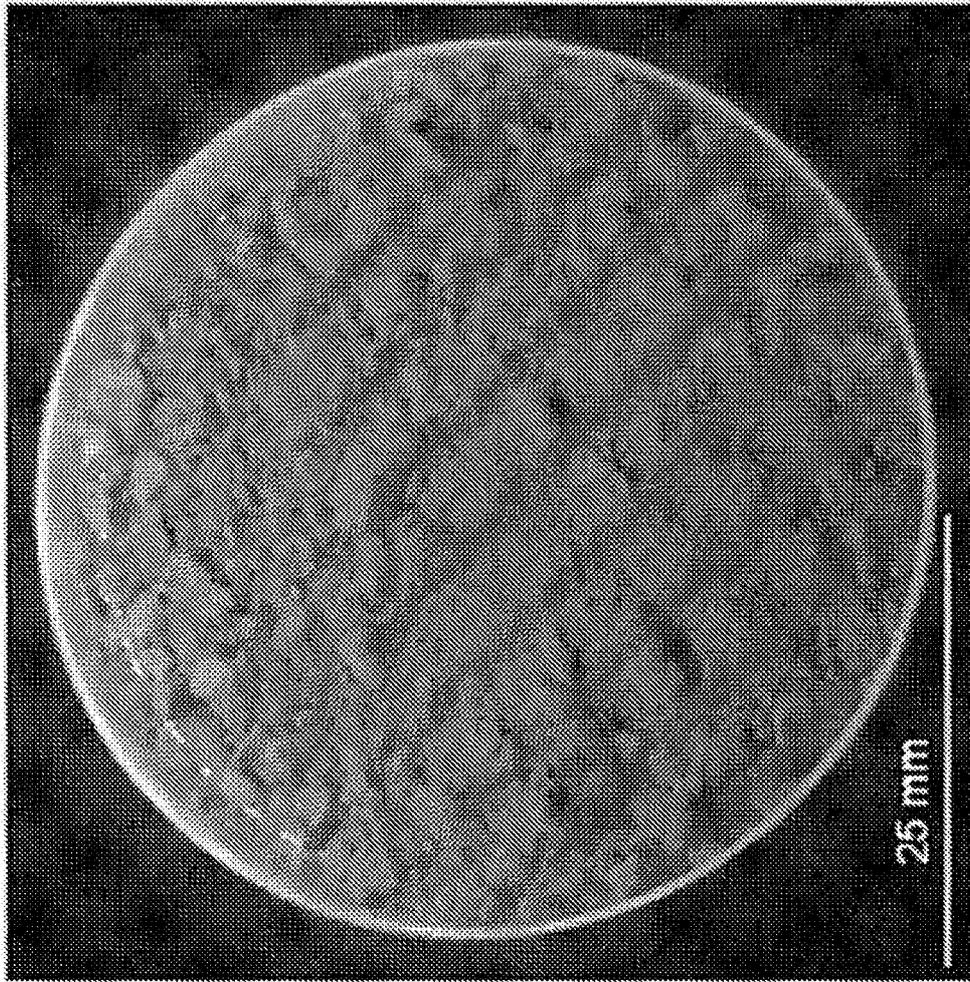


图3

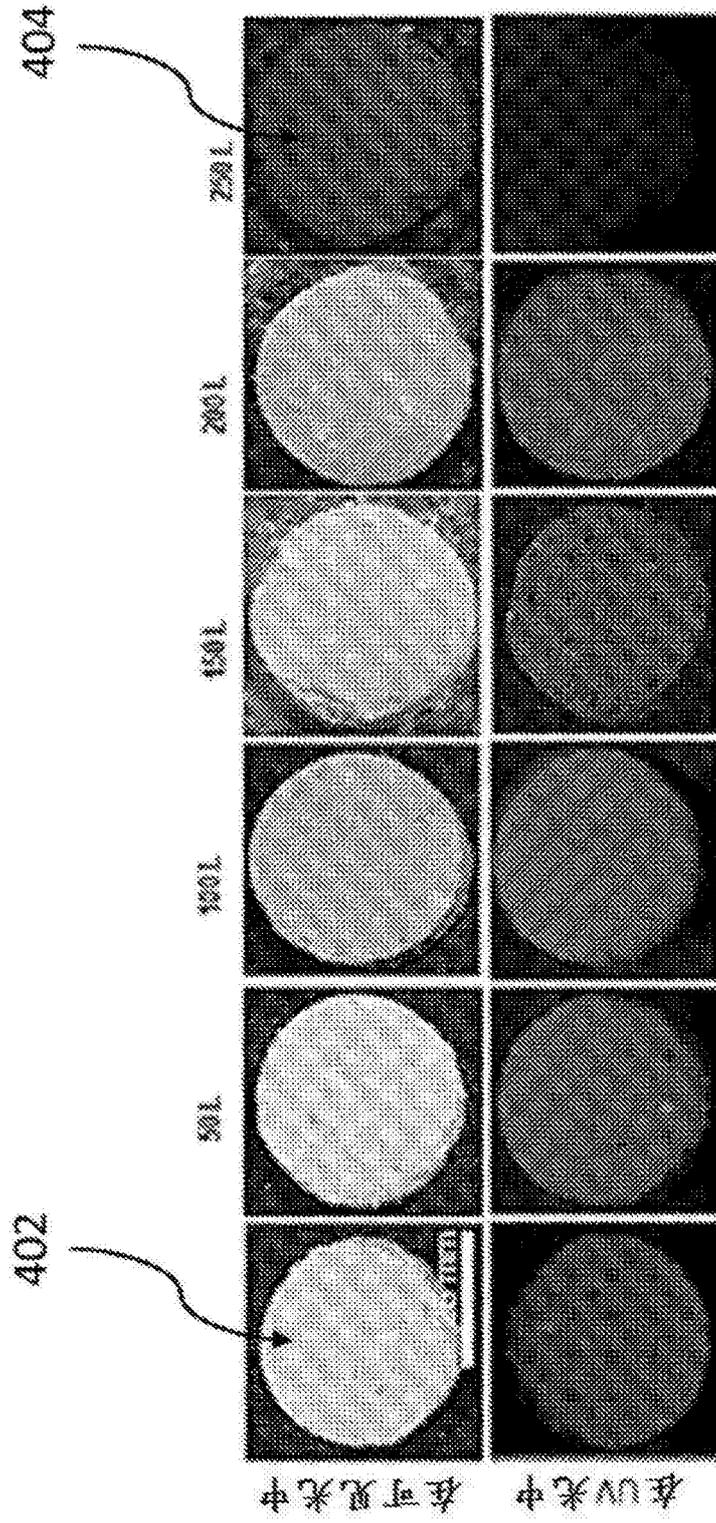


图4

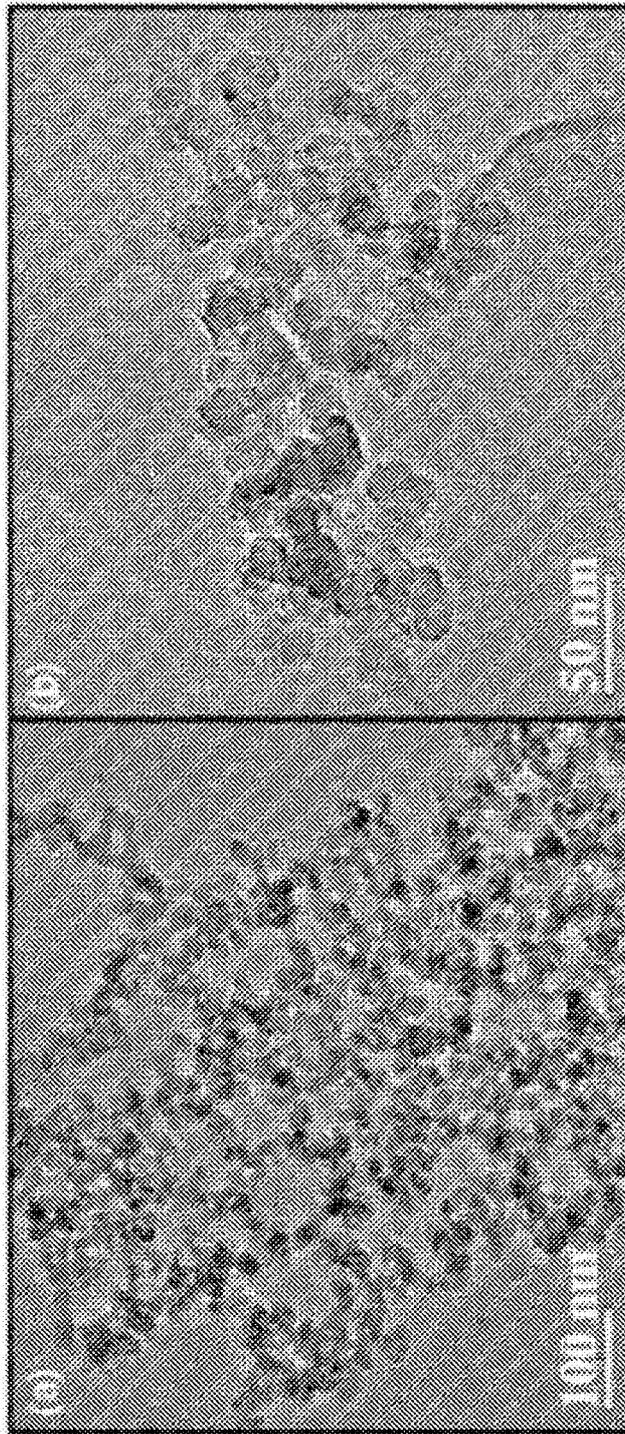


图5

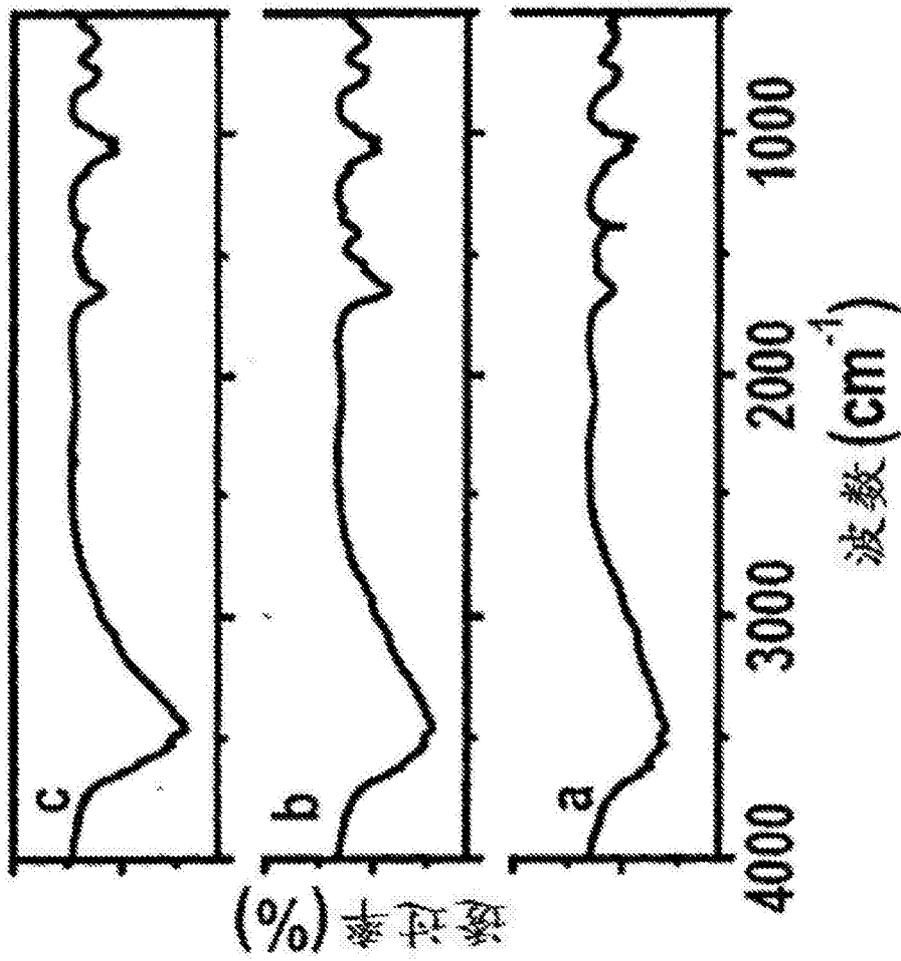


图6

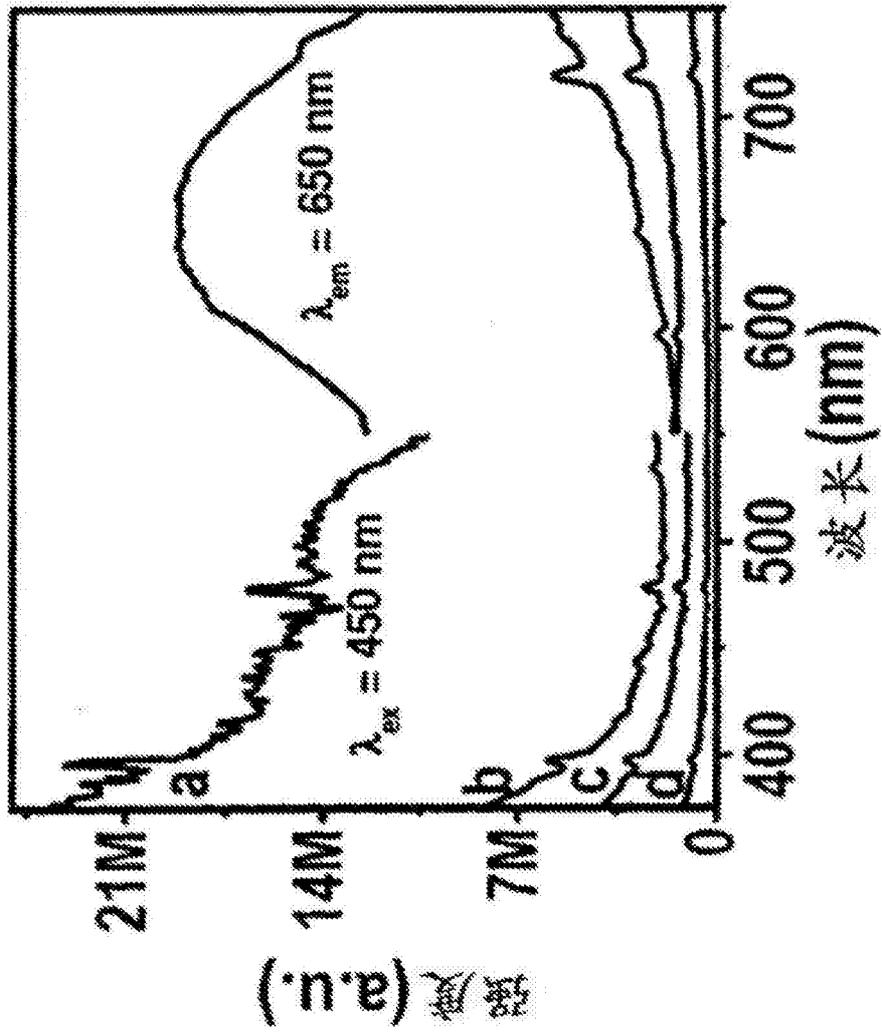


图7

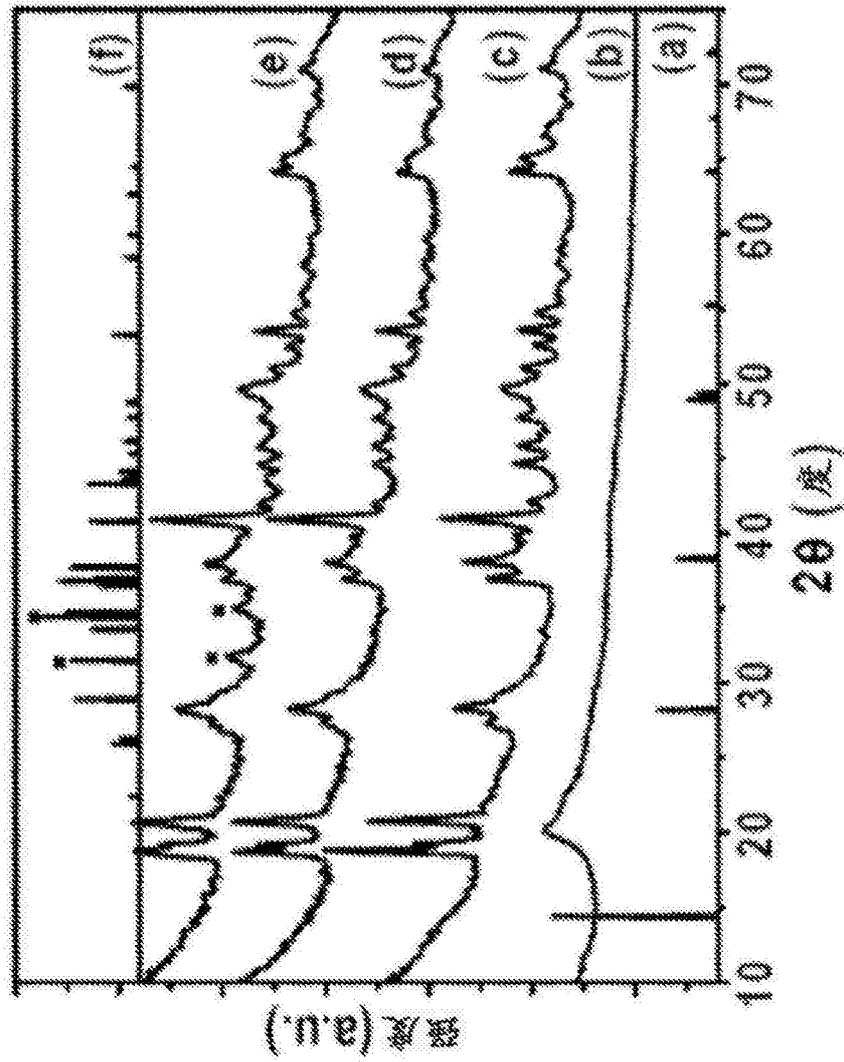


图8

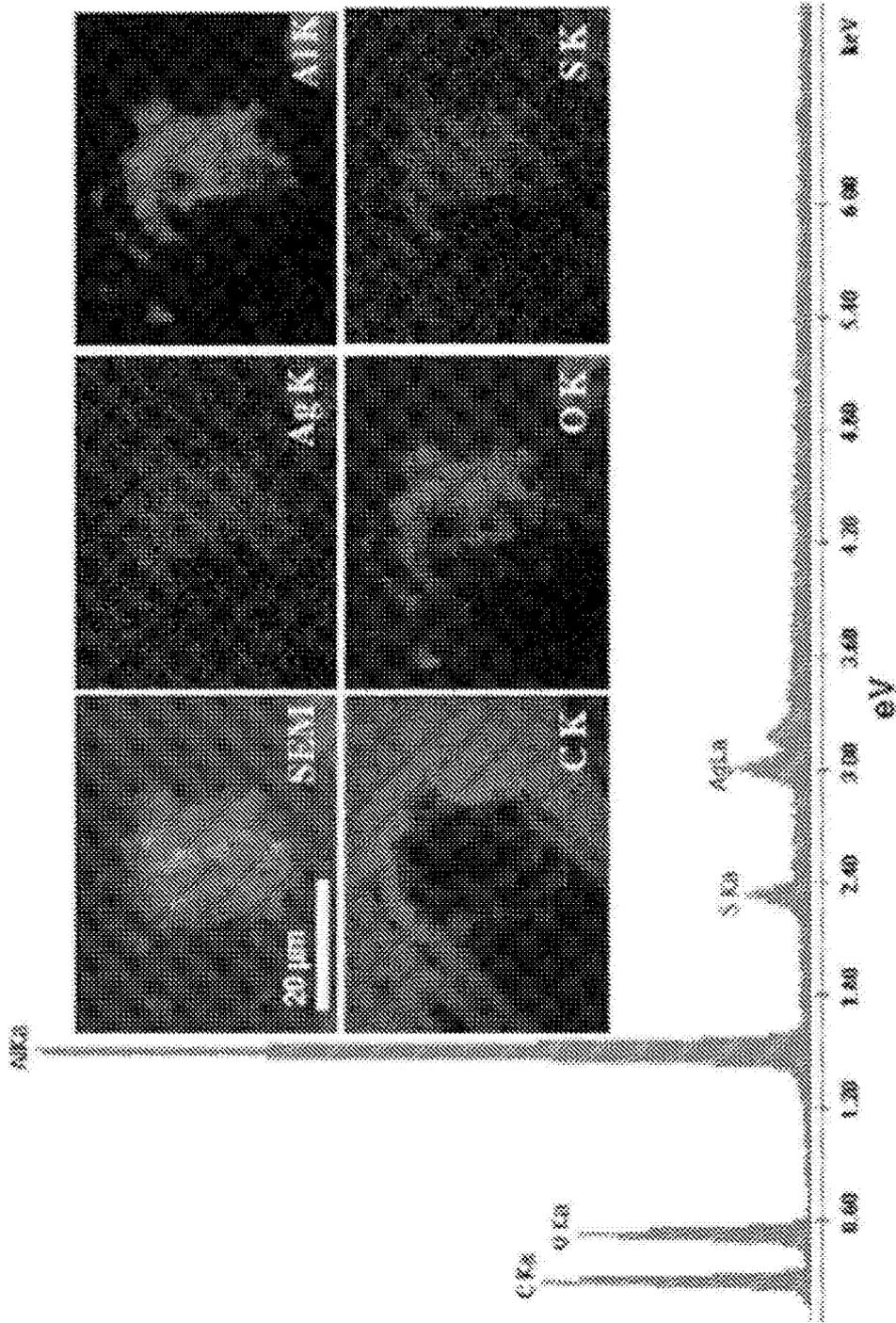


图9

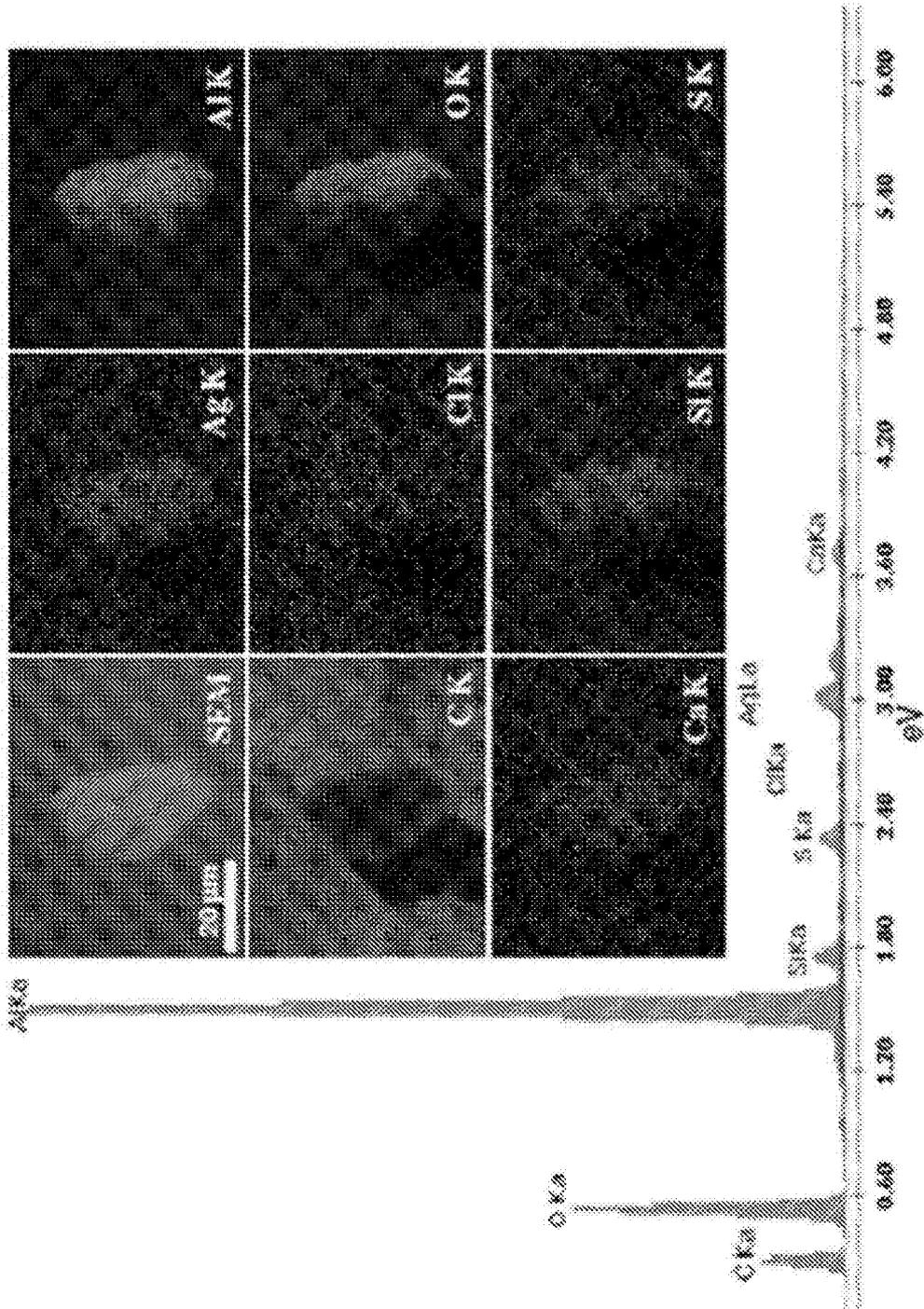


图10