



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 33/00 (2024.08); B82Y 30/00 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023126376, 15.10.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.10.2023

Дата регистрации:
17.01.2025

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.10.2023

(45) Опубликовано: 17.01.2025 Бюл. № 2

Адрес для переписки:

119234, Москва, ул. Ломоносовский пр-кт, 27,
стр.1, ЦТТ МГУ, Фонд "Национальное
интеллектуальное развитие"

(72) Автор(ы):

Карташова Анна Дмитриевна (RU),
Гончар Кирилл Александрович (RU),
Осминкина Любовь Андреевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)
(RU)

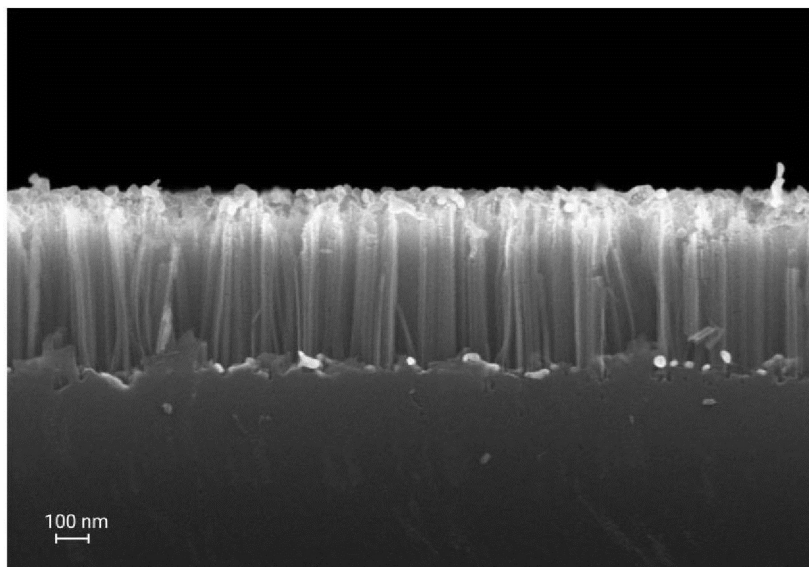
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Vertically Aligned Silicon Nanowire
Array Decorated by Ag or Au Nanoparticles as
SERS Substrate for Bio-molecular Detection. S.
Chakraborti, R.N. Basu, S.K. Panda, Springer
Science+Business Media, New York, p. 1057-1080,
2017. <https://www.moslabo.ru/info/fizicheskij-kontakt-s-narkoticheskimi-veshchestvami-opredelyayut-po-otpechatkam-palcev/>, (см.
прод.)

(54) Способ обнаружения наркотических веществ в отпечатках пальцев человека методом комбинационного (рамановского) рассеяния света

(57) Реферат:

Использование: для определения следов опасных веществ в отпечатках пальцев человека. Сущность изобретения заключается в том, что обнаружение наркотических веществ в отпечатках пальцев человека проводят методом комбинационного (рамановского) рассеяния света, согласно которому прикладывают палец человека к поверхности сенсорного элемента на время от одной до двух секунд, причем сенсор представляет собой гибридные подложки кремниевых нанонитей, декорированных наночастицами серебра/золота, измеряют спектр

с использованием спектрометра комбинационного (рамановского) рассеяния, оснащенного лазером при воздействии оптического излучения с длиной волны 532 или 633 нм, выявляют наркотические вещества по пикам полученных спектров в указанных длинах волн и имеющимся табличным значениям. Технический результат: обеспечение возможности детектирования запрещенных веществ из отпечатков пальцев человека, повышения чувствительности сенсора, а также упрощения процесса эксплуатации сенсора. 5 ил.



Фиг. 1

(56) (продолжение):

(https://wayback-api.archive.org/web/20210415000000*/https://www.moslabo.ru/info/fizicheskij-kontakt-s-narkoticheskimi-veshchestvami-opredelyayut-po-otpechatkam-palcev/). Функциональные наноструктуры на основе пористого кремния и частиц золота и серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния малых молекул, Агафилушкина С.Н. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, 2022. US 5864397 A1, 26.01.1999. CN 108872193 B, 19.04.2019.

R U 2 8 3 3 3 1 2 C 1

R U 2 8 3 3 3 1 2 C 1

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 33/00 (2024.08); B82Y 30/00 (2024.08)(21)(22) Application: **2023126376, 15.10.2023**(24) Effective date for property rights:
15.10.2023Registration date:
17.01.2025

Priority:

(22) Date of filing: **15.10.2023**(45) Date of publication: **17.01.2025** Bull. № 2

Mail address:

**119234, Moskva, ul. Lomonosovskij pr-kt, 27, str.1,
TSTT MGU, Fond "Natsionalnoe intellektualnoe
razvitie"**

(72) Inventor(s):

**Kartashova Anna Dmitrievna (RU),
Gonchar Kirill Aleksandrovich (RU),
Osminkina Lyubov Andreevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
universitet imeni M.V. Lomonosova" (MGU)
(RU)**(54) **METHOD OF DETECTING NARCOTIC SUBSTANCES IN HUMAN FINGERPRINTS BY RAMAN LIGHT SCATTERING**

(57) Abstract:

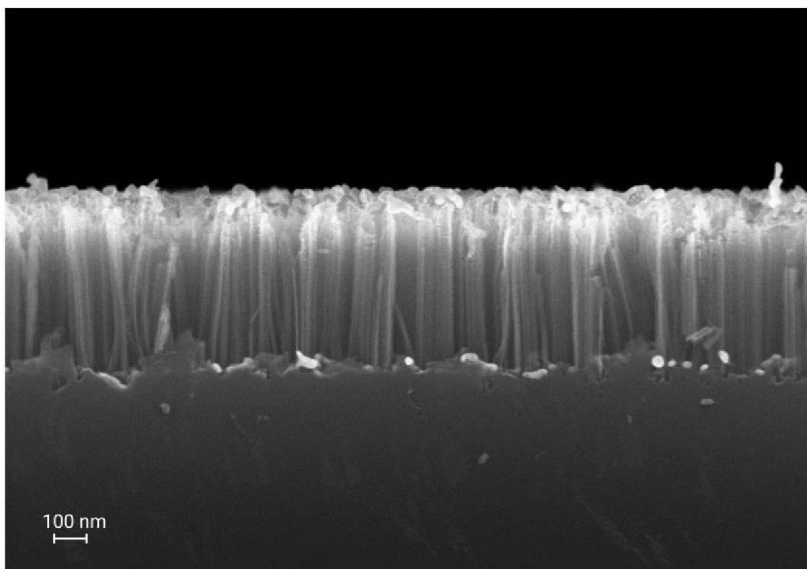
FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention can be used to determine traces of hazardous substances in human fingerprints. Essence of the invention consists in the fact that the detection of narcotic substances in human fingerprints is carried out by the method of Raman scattering of light, according to which a human finger is applied to the surface of the sensor element for a period of one to two seconds, wherein the sensor is a hybrid substrate of silicon nanowires, decorated with silver/gold nanoparticles, measuring the spectrum using a Raman

spectrometer equipped with a laser when exposed to optical radiation with wavelength of 532 or 633 nm, narcotic substances are detected by peaks of the obtained spectra in said wavelengths and available tabular values.

EFFECT: providing the possibility of detecting prohibited substances from human fingerprints, increasing the sensitivity of the sensor, as well as simplifying the process of operating the sensor.

1 cl, 5 dwg



Фиг.1

R U 2 8 3 3 3 1 2 C 1

R U 2 8 3 3 3 1 2 C 1

Область техники, к которой относится изобретение

Предложенное техническое решение относится к технике диагностирования, а именно к применению сенсорного элемента, включающего кремниевую подложку с протравленным на ее поверхности наноструктурированным слоем, содержащим кремниевые нанонити, декорированные наночастицами золота/серебра для определения следов опасных веществ в отпечатках пальцев человека и биологических жидкостях с применением метода комбинационного (рамановского) рассеяния. Сенсор может быть использован для обнаружения наркотических веществ в отпечатках пальцев людей, а также для обнаружения наркотических веществ в малых концентрациях в различных (био)растворах. Сенсор может использоваться как в лабораториях, так и *in situ*, например, в аэропортах, метро, медицинских учреждениях, школах, а также местах скопления большого количества людей.

Уровень техники

За счет ужесточения проверок в российских аэропортах, а также слаженной работы спецслужб за последние 10 лет в России было предотвращено порядка 200 терактов [<https://www.interfax.ru/russia/7553511>]. Ужесточение контроля на входах в аэропорт для проверки на предмет контакта граждан с запрещенными веществами требует не только быстрого процесса анализа и высокой точности результата, но и, в связи с большим количеством расходных материалов в ходе проверок, низкой стоимости используемых сенсоров, а также компактности сенсора, обеспечивающего его мобильность, а вследствие и возможность проводить анализ *in situ*.

Из уровня техники известны технические решения, обеспечивающее обнаружение следов наркотических и взрывчатых веществ в отпечатках пальцев человека, включающие в себя использование наноструктур и методов масс-спектрометрии [Yuan, C., Chen, D. and Wang, S., 2015. Drug confirmation by mass spectrometry: Identification criteria and complicating factors. *Clinica Chimica Acta*, 438, pp. 119-125]. В качестве объектов обработки в данном случае выступает отпечаток пальца или руки человека, оставленный на специальной пластине. Результатом обработки является спектр, а также индикатор, сообщающий о наличии запрещенных веществ в отпечатке или же их отсутствии.

Из уровня техники известно применение устройства, включающего слоя углеродного наноматериала на магнитной карте для идентификации опасных веществ с целью повышения точности обнаружения запрещенных веществ [патент РФ № 2077716]. После контакта человека с картой сорбированные остатки опасных веществ анализируются с помощью идентификатора загрязнителей непосредственно на контрольно-пропускном пункте в метро.

Однако недостатком известного технического решения является не универсальность решения в виду узкой области применения магнитных карт и необходимость полноценной замены обычных магнитных карт на магнитные карты со слоем углеродного материала, что не позволяет ввести устройство в употребление в краткие сроки.

Из уровня техники известно также комбинированное устройство для биометрической верификации личности по геометрии кисти руки и обнаружения следов опасных веществ на кистях рук человека [патент РФ № 136699]. Известное устройство работает следующим образом: кисть руки человека помещается на пробоотборную пластину, изображение руки через инфракрасный фильтр отражается на видеосенсор. После извлечения руки включается нагрев пластины для испарения с ее поверхности следов мало летучих веществ, с использованием вихревого пробоотбора испаренные молекулы анализируются газоанализатором с последующей выдачей результата.

Однако, несмотря на высокую точность и автоматизацию процесса, основными недостатками устройств, использующих метод газоанализа, является громоздкость, вследствие чего транспортировка устройства является проблематичной задачей и делает невозможным использованием прибора *in situ*.

Из уровня техники известно применение нанокомпозитов на основе кремниевых нанонитей методом металл-стимулированного химического травления и с осаждением золотых и серебряных наночастиц для идентификации малых молекул неорганических красителей (Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Агафилушкиной Светланы Николаевны «Функциональные наноструктуры на основе пористого кремния и частиц золота и серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния малых молекул», Москва, 2022 г.).

Однако в связи с использованием серебра, как металла для стимуляции травления, получаемые подложки характеризовались склонностью к окислению с течением времени, что сокращало время их хранения и использования перед экспериментом до недели.

Таким образом, техническая проблема, решаемая посредством заявляемого изобретения, заключается в необходимости преодоления недостатков, присущих аналогам, за счет использования эффекта гигантского комбинационного рассеяния для детектирования запрещенных веществ напрямую из отпечатков пальцев с использованием независимой компактной чувствительной платформы, изготовленной методом металл-стимулированного химического травления подложек кристаллического кремния с использованием золотых наночастиц в качестве инициаторов окислительно-восстановительных химических реакций при синтезе наноструктур.

Раскрытие изобретения

Техническим результатом заявляемого изобретения является применение гибридных подложек кремниевых нанонитей, декорированных наночастицами серебра/золота для анализа следов опасных веществ в отпечатках пальцев человека и биологических жидкостях с применением метода комбинационного (рамановского) рассеяния, повышение чувствительности анализа вплоть до регистрации одной молекулы запрещенного вещества и упрощение процесса эксплуатации устройства сенсора для сотрудников службы безопасности.

Также заявляемый датчик является универсальным, позволяющим использовать его как для детектирования запрещенных веществ из отпечатков пальцев, так и для обнаружения следов наркотических веществ в биологических жидкостях человека. Также результатом является компактность используемого датчика, уменьшение его веса минимум в 2 раза по сравнению с аналогичными устройствами и уменьшение размера сенсора минимум в 10-30 раз по сравнению с приборами, применяющимися на данный момент на таможнях. Ранее на аналогичных образцах была показана возможность сохранности сигнала биомолекул в искусственной моче человека до 7 дней, на основании чего можно утверждать о возможности сохранения сигнала на сенсоре по необходимости на срок минимум нескольких дней [<https://patentimages.storage.googleapis.com/fd/59/25/05d3157516473a/RU2077716C1.pdf>].

Технический результат достигается за счет применения сенсорного элемента, включающего кремниевую подложку с протравленным на ее поверхности наноструктурированным слоем, содержащим кремниевые нанонити, декорированные наночастицами золота/серебра для определения следов опасных веществ в отпечатках пальцев человека и биологических жидкостях с применением метода комбинационного (рамановского) рассеяния. Сенсор может быть использован для обнаружения и идентификации наркотических веществ в отпечатках пальцев людей, а также для

идентификации наркотических в малых концентрациях в различных (био)растворах, таких как слюна, моча, сыворотка крови человека или иные биожидкости.

Для определения наркотических веществ на поверхность сенсорного элемента наносят биологическую жидкость и высушивают, затем проводят измерение спектра с использованием спектрометра комбинационного (рамановского) рассеяния, оснащенного лазером при воздействии оптического излучения с длиной волны 532 или 633 нм, и вывод о наличии наркотического вещества делают при выявлении на полученных спектрах пиков на указанных длинах волн по сравнению с имеющимися табличными значениями либо измеренными по описанной методике пиками в спектрах порошков искомым веществ.

Для определения в отпечатках пальцев человека следовых количеств анализируемых веществ, осуществляют прикладыванием пальца человека к поверхности сенсорного элемента на время от одной до двух секунд, затем проводят измерение спектра с использованием спектрометра комбинационного (рамановского) рассеяния, оснащенного лазером при воздействии оптического излучения с длиной волны 532 или 633 нм, и вывод о наличии наркотического вещества делают при выявлении на полученных спектрах пиков на указанных длинах волн по с имеющимися табличными значениями либо измеренными по описанной методике пиками в спектрах порошков искомым веществ.

Краткое описание чертежей

Иллюстративные варианты осуществления настоящего изобретения описываются далее подробно со ссылкой на прилагаемые чертежи, которые включены в данный документ посредством ссылки, и на которых:

На фиг. 1 представлена микрофотография сканирующей электронной микроскопии примерного вида сенсорного элемента на основе кремниевых нанонитей, покрытых наноструктурами золота.

На фиг. 2 представлена микрофотография сканирующей электронной микроскопии примерного вида сенсорного элемента на основе кремниевых нанонитей, покрытых золотыми и серебряными наночастицами.

На фиг. 3 представлен спектр гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектр) серотонина в концентрации 10^{-4} М и спектр комбинационного (рамановского) рассеяния порошка серотонина на кремниевой пластине. Все представленные спектры являются усредненными по 75 снятым спектрам: 3 области по 25 спектров каждая.

На фиг. 4 представлена схема порядка проведения эксперимента с отпечатками пальца. Вверху изображены N образцов, лежащих на горизонтальной поверхности (N=3 для серотонина). На данные образцы последовательно наносится отпечаток пальца с серотонином, начиная с первого образца (вторая строка фигуры). После этого отпечаток того же пальца таким же образом последовательно наносится на последующие образцы 2, ... N. После чего проводятся спектрометрические измерения (не показаны на схеме). Следующим этапом отпечаток с нанесенным порошком серотонина наносится сначала на первый образец, а затем далее на второй и третий.

На фиг. 5 представлены ГКР-спектры серотонина, снятые с двух последовательно сделанных отпечатков, покрытых порошком серотонина, спектр комбинационного (рамановского) рассеяния чистого пальца и спектр комбинационного (рамановского) рассеяния порошка серотонина. Все представленные спектры являются усредненными по 75 снятым спектрам: 3 области по 25 спектров каждая.

Осуществление изобретения

Далее приводятся варианты осуществления настоящего изобретения, раскрывающие

примеры его реализации в частных исполнениях. Тем не менее само описание не предназначено для ограничения объема прав, заявляемого изобретения. Скорее следует исходить из того, что заявленное изобретение также может быть осуществлено другими способами таким образом, что будет включать в себя отличающиеся элементы и условия или комбинации элементов и условий, аналогичных элементам и условиям, описанным в данном документе, в сочетании с другими существующими и будущими технологиями.

Получение гибридных подложек кремниевых нанонитей, декорированных наночастицами серебра/золота, осуществляют способом, раскрытым в Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Агафилушкиной Светланы Николаевны «Функциональные наноструктуры на основе пористого кремния и частиц золота и серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния малых молекул», Москва, 2022 г. Типичный вид поперечного среза полученных подложек в сканирующем электронном микроскопе представлен на фиг. 1 и 2. В данной вариации было использовано различное время покрытия подложек металлом и различное время травления, то оказывает влияние на внешний вид полученных образцов.

Получаемые подложки могут использоваться для обнаружения наркотических веществ в разведенном виде, находящихся в растворенном виде. Для этого сначала был получен водный раствор серотонина 10^{-2} М: на весах было отмерено 0,00176 грамма порошка, порошок после этого перемещался в пробирку объемом 2 мл. Затем в пробирку с помощью пипетки помещался 1 мл воды. Пробирка активно встряхивалась до тех пор, пока не наблюдался осадок. Из данного раствора 100 мкл переливалось в чистую пробирку такого же объема с последующим разбавлением водой (900 мкл).

Таким образом был получен водный раствор серотонина с концентрацией 10^{-3} М. Процедура повторялась еще раз, в результате чего в конце был получен 1 мл водного раствора порошка серотонина с концентрацией 10^{-4} М.

На подложку размером 5 мм на 5 мм пипеткой помещалась капля исследуемого вещества объемом 10 мкл, после этого образец высушивался при комнатной температуре, а затем производились измерения на рамановском спектрометре с целью выявить спектр запрещенного вещества. Здесь и в дальнейшем измерения ГКР-спектров проводились с использованием коммерчески доступного рамановского спектрометра Confotec MR350 (SOL instruments, Беларусь), оснащенного лазером с длиной волны 633 нм. Во время измерений с серотином использовалась решетка 600 штрихов/мм, а объектив Zeiss 10x: N.A. 0,65, W.D. 1,6 мм использовался для фокусировки лазерного луча на образце и для сбора обратно рассеянного света. Фокусировка осуществлялась в соответствии с интенсивностью сигнала.

Полученный из 75 измеренных спектров усредненный спектр гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) раствора серотонина в сравнение с рамановским спектром порошка серотонина представлены на фиг. 3. Светло-серая область на верхнем графике показывают стандартное отклонение от черной линии усредненного спектра, которое в данном случае не превышало 17%, что позволяет утверждать об успешном использовании образцов для обнаружения наркотических веществ в водных растворах.

Полученные образцы подложек могут также использоваться для обнаружения наркотических веществ из отпечатков пальца человека. В качестве образцов использовалась одна из вариаций покрытия массива кремниевых нанонитей наночастицами благородных металлов, включающая в себя как покрытие золотом, так и покрытие серебром. В ходе эксперимента проверялась возможность обнаружения следов наркотических веществ из следа отпечатка пальца. Процедура снятия отпечатка

в данном эксперименте заключалась в следующем: указательный палец добровольца опускался в порошок исследуемого вещества (серотонина), затем порошок дополнительно растирался добровольцем между указательным пальцем и большим пальцем, излишки порошка стряхивались. Порядка четырех чувствительных платформ было заранее выложено на горизонтальную поверхность, и палец поочередно прикладывался к каждой из чувствительных платформ в течение 1-2 секунд.

Предполагалось, что таким образом эксперимент моделирует ситуацию многократного взаимодействия человека с различными поверхностями, как это обычно бывает перед непосредственным анализом на предмет контакта с запрещенными веществами.

Примерная схема эксперимента с отпечатком пальца показана на фиг. 4.

Цель эксперимента - изучить возможность обнаружения следов запрещенных веществ из отпечатка пальцев человека. Была показана возможность обнаружить следы серотонина вплоть до 2-го по очередности отпечатка пальца на чувствительной платформе с усредненным стандартным отклонением, не превышающим 30% для каждого из отпечатка. Полученные спектры представлены на фиг. 5. В таблице 1 приведены значения максимальной интенсивности спектра серотонина, а также значение среднего стандартного отклонения для каждого из 2-х отпечатков пальцев с серотонином. Для каждого образца были измерены 3 различных участка размером 50 мкм на 50 мкм с шагом 10 мкм, что привело к получению 75 спектров для каждого образца. Области сканирования были выбраны случайным образом на значительном расстоянии друг от друга. Время интеграции для каждого спектра составило 5 секунды.

В сравнении со значениями стандартного отклонения, полученного в экспериментах с растворами, порошок сам по себе распределяется неравномерно, а в силу неравномерного рельефа самого пальца изменение интенсивности сигнала в пределах области 50 мкм на 50 мкм будет значительнее, чем в случае с растворами.

Для того, чтобы продемонстрировать, что полученные спектры действительно относятся к исследуемым веществам, были также сняты спектры чистого порошка на обычной кремниевой пластине, а также спектр чистого отпечатка пальца, приложенного к поверхности чувствительного сенсора (фиг. 5).

Ранее на аналогичных образцах была показана возможность сохранности сигнала биомолекул в искусственной урине человека до 7 дней, на основании чего можно утверждать о возможности сохранения сигнала на сенсоре по необходимости на срок минимум нескольких дней [Kartashova, A.D., Gonchar, K.A., Chermoshentsev, D.A., Alekseeva, E.A., Gongalsky, M.B., Bozhev, I.V., Eliseev, A.A., Dyakov, S.A., Samsonova, J.V. and Osminkina, L.A., 2021. Surface-enhanced Raman scattering-active gold-decorated silicon nanowire substrates for label-free detection of bilirubin. ACS Biomaterials Science & Engineering, 8(10), pp.4175-4184].

Для того чтобы продемонстрировать, что полученные спектры действительно относятся к серотонину, были также сняты спектры чистого порошка на обычной кремниевой пластине, а также спектр чистого отпечатка пальца, приложенного к поверхности чувствительного сенсора. Пики на 755 см^{-1} и 935 см^{-1} относятся к колебаниям индольного кольца в фазе и не в фазе, соответственно [<https://patentimages.storage.googleapis.com/7c/1e/6c/0d7b645d705b5b/RU136699U1.pdf>]. Пик на 833 см^{-1} относится к NH изгибу индольного кольца. Остальные видимые пики также относятся к различным деформациям индольного кольца серотонина. После 1-12 месяцев хранения не было зарегистрировано изменение сигнала исследуемых веществ в отпечатках пальца, оставленного на сенсорных элементах.

Таблица 1 – сравнение максимальной интенсивности сигнала серотонина и усредненного стандартного отклонения для 2-х отпечатков пальцев с серотонином		
	Отпечаток 1	Отпечаток 2
Максимальная интенсивность (отн.ед.)	427,6	483,6
Среднее стандартное отклонение	30%	23%

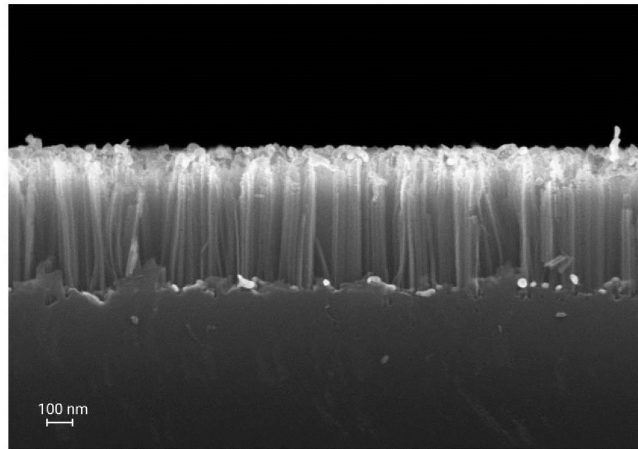
Настоящее описание осуществления заявленного изобретения демонстрирует лишь частные варианты осуществления и не ограничивает иные варианты реализации заявленного изобретения, поскольку возможные иные альтернативные варианты осуществления заявленного изобретения, не выходящие за пределы объема информации, изложенной в настоящей заявке, должны быть очевидными для специалиста в данной области техники, имеющим обычную квалификацию, на которого рассчитано заявленное изобретение.

Для анализа биологических жидкостей капля 20 мкл мочи/сыворотки крови и проч. наносят на датчик и высушивают. Сигналы от анализируемых веществ снимают в отпечатках пальцев, оставленных на датчике, или в высушенных каплях биожидкостей, с использованием спектрометра комбинационного (рамановского) рассеяния, оснащенного лазером 633 или 532 нм. Расшифровка спектров происходит по сравнению наблюдаемых частот пиков с имеющимися табличными значениями.

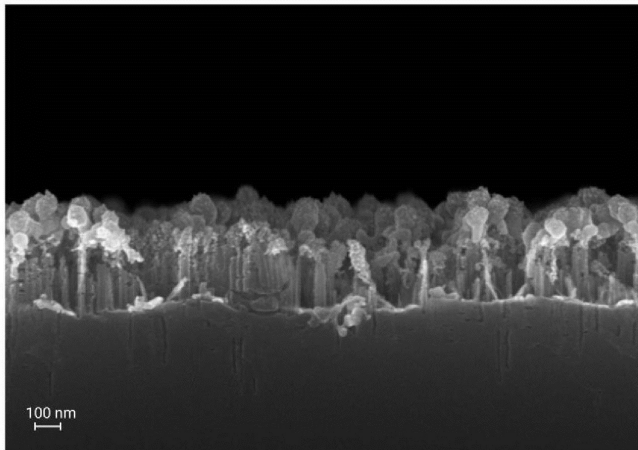
(57) Формула изобретения

Способ обнаружения наркотических веществ в отпечатках пальцев человека методом комбинационного (рамановского) рассеяния света, согласно которому прикладывают палец человека к поверхности сенсорного элемента на время от одной до двух секунд, причем сенсор представляет собой гибридные подложки кремниевых нанонитей, декорированных наночастицами серебра/золота, измеряют спектр с использованием спектрометра комбинационного (рамановского) рассеяния, оснащенного лазером при воздействии оптического излучения с длиной волны 532 или 633 нм, выявляют наркотические вещества по пикам полученных спектров в указанных длинах волн и имеющимся табличным значениям.

1

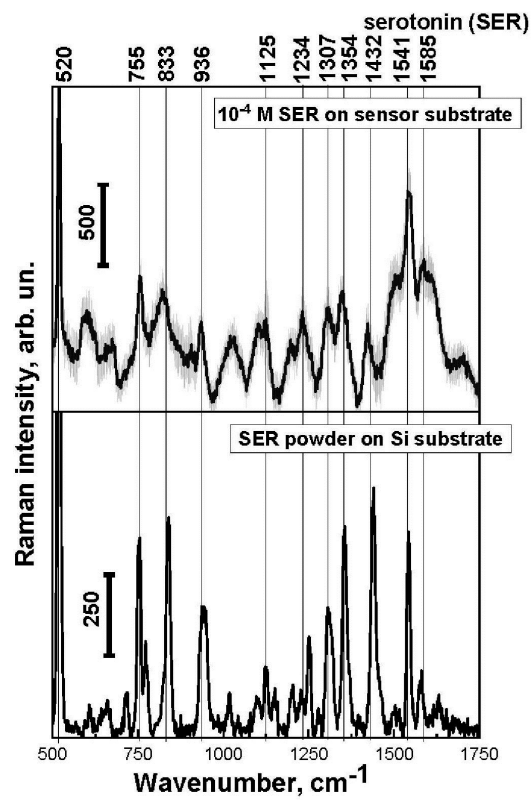


Фиг.1

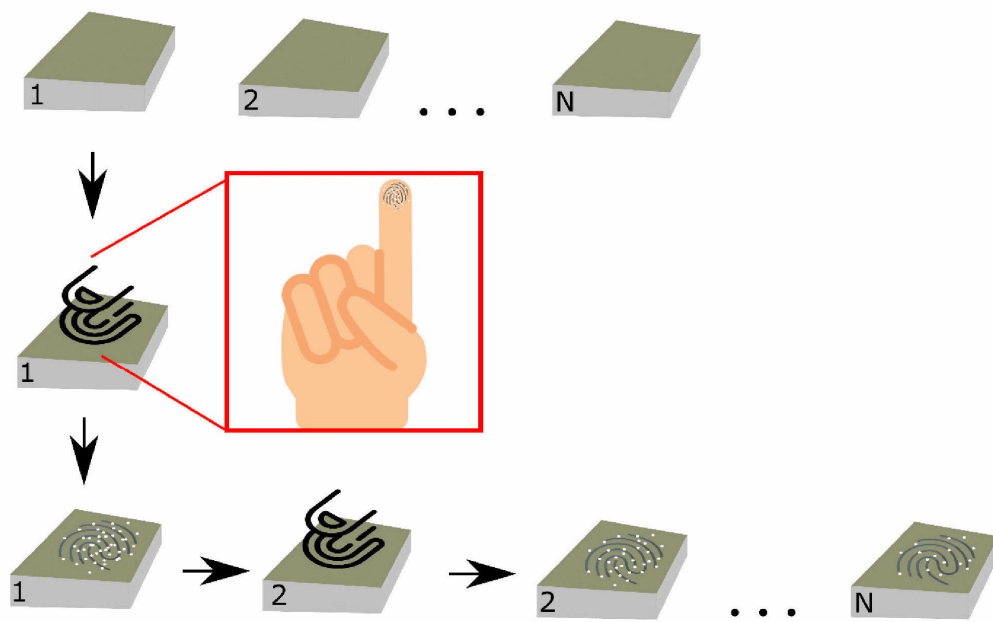


Фиг.2

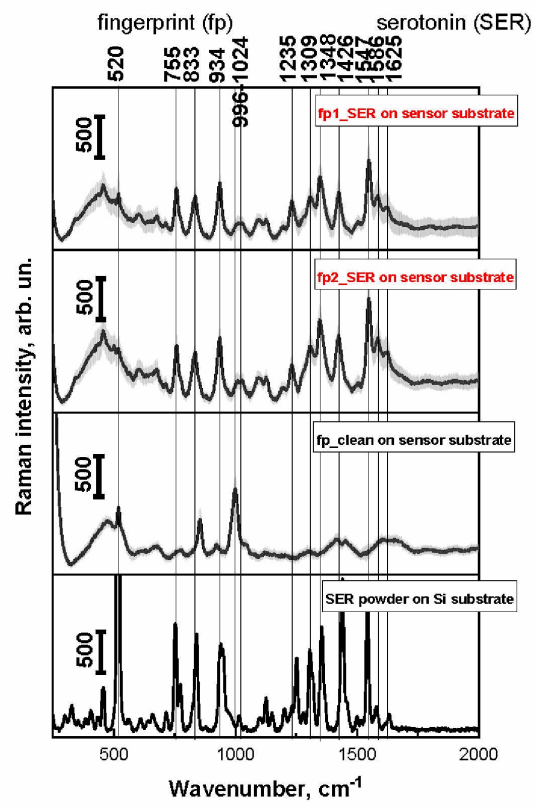
2



Фиг.3



Фиг. 4



Фиг.5