

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 559**

51 Int. Cl.:

G01N 29/02 (2006.01)

G01N 29/036 (2006.01)

G01N 33/22 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 16206006 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3165915**

54 Título: **Uso de nanopartículas de óxidos de metales de transición como materiales sensibles en sensores químicos para la detección o la dosificación de vapores de moléculas diana**

30 Prioridad:

29.09.2011 FR 1158755

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.03.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**PEREIRA, FRANCK y
OUDOT, NATACHA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 705 559 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Uso de nanopartículas de óxidos de metales de transición como materiales sensibles en sensores químicos para la detección o la dosificación de vapores de moléculas diana

5 **Campo técnico**

10 La presente invención se refiere al uso de nanopartículas inorgánicas de óxidos de metales de transición, más precisamente de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obteniéndose dichas nanopartículas por un procedimiento de sol-gel, como materiales sensibles en los sensores químicos destinados a detectar o a medir los vapores de compuestos o moléculas diana.

15 Estos compuestos o moléculas diana son, en particular, contaminantes atmosféricos, explosivos o precursores de explosivos.

La invención también se refiere a sensores químicos que comprenden dichas nanopartículas como materiales sensibles.

20 La invención se refiere más particularmente a la detección y determinación de peróxidos y, en particular, del peróxido de hidrógeno.

25 El peróxido de hidrógeno es un compuesto a partir del cual es posible preparar artesanalmente explosivos como el triperóxido de triacetona (TATP) o el hexametileno triperóxido de diamina (HMTD), y el peróxido de hidrógeno es también un producto de descomposición de estos explosivos, por lo que la invención encuentra una aplicación particular en la lucha contra el terrorismo.

30 Los peróxidos son, además, compuestos muy inestables que se descomponen fácilmente liberando, para un cierto número de ellos, vapores inflamables, por lo que la invención también tiene aplicación en la supervisión, con fines de seguridad, de locales en los que se fabrican, almacenan y/o utilizan peróxidos o compuestos peroxidables, es decir, compuestos que, inicialmente, no son peróxidos pero que son susceptibles de transformarse, al menos parcialmente, en peróxidos después de un fenómeno de autooxidación, denominado también peroxidación, así como en la supervisión de la contaminación atmosférica.

35 **Estado de la técnica**

Los peróxidos son compuestos químicos que comprenden uno o varios grupos -O-O- y que, por tanto, tienen un gran potencial oxidante.

40 Por lo tanto, se utilizan comúnmente como agentes blanqueantes, particularmente en la industria textil, para el blanqueamiento de fibras naturales como las fibras de algodón, y en la industria papelera, para el blanqueamiento de la pasta de papel. Asimismo, se utilizan comúnmente como iniciadores, promotores o catalizadores en procedimientos de polimerización por radicales, además de como agentes de reticulación o vulcanización en la industria de los materiales plásticos.

45 A esto, hay que añadir los usos específicos para cada peróxido.

Así, por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, de fórmula H_2O_2 , también como agua oxigenada, se emplea como:

- 50 - agente desinfectante;
- agente esterilizante, especialmente en la industria alimentaria en la que, vaporizado a alta temperatura, sirve para esterilizar los envases compuestos justo antes de la incorporación de los productos alimenticios, y en la industria médica en la que sirve para esterilizar los dispositivos médicos termosensibles y, por lo tanto, que no pueden esterilizarse por calor;
- 55 - agente de tratamiento de aguas residuales domésticas o industriales; y como
- agente de tratamiento de efluentes gaseosos.

60 Se descubre que el peróxido de hidrógeno es susceptible también de utilizarse para fabricar de manera artesanal peróxidos orgánicos explosivos, como el TATP o el HMTD, y que estos explosivos proporcionan, cuando se descomponen, el peróxido de hidrógeno.

Los peróxidos orgánicos, tales como el TATP o el HMTD, son compuestos que se pueden sintetizar de manera sencilla a partir de precursores fácilmente disponibles y que son tan potentes como el TNT.

65 La inestabilidad de estos compuestos hace que sean inutilizables para aplicaciones militares, pero, en cambio, estos compuestos están implicados regularmente en actos terroristas debido a que no son detectables por los sensores actualmente en uso, que son sensibles a los explosivos nitrados.

Se descubre igualmente que los peróxidos tienen la particularidad de ser compuestos muy inestables y de descomponerse liberando, para un cierto número de ellos, vapores inflamables.

5 Por lo tanto, es altamente deseable poder disponer de dispositivos que permitan detectar de manera fiable, pero también rápida, la presencia de explosivos artesanales o de sus precursores y, en particular, la presencia de peróxidos, particularmente cuando están en el estado vapor, sea para frustrar una amenaza terrorista o para prevenir cualquier riesgo de accidente en los locales en los que se fabrican, almacenan y/o usan peróxidos o compuestos peroxidables.

10 En particular, al ser a la vez el peróxido de hidrógeno un precursor de peróxidos orgánicos y un producto de degradación de estos compuestos, parece primordial estar en condiciones de detectarlo.

Estos compuestos explosivos y sus precursores, que comprenden H_2O_2 , presentan, en general, tensiones de vapor muy bajas, por lo que los compuestos y los precursores se deben poder detectar a nivel de trazas.

15 Además, como la aplicación prevista es, en particular, el control de equipajes, las técnicas de detección usadas deben ser compatibles con los transportes de masas.

20 Los procedimientos actualmente usados para detectar vapores de compuestos, por ejemplo, de peróxidos, al entrar particularmente en la composición de explosivos, utilizan dispositivos de análisis como espectrómetros de movilidad iónica, espectrómetros de masas, analizadores por infrarrojos o técnicas de cromatografía acopladas a un espectrómetro.

25 Estos procedimientos proporcionan, de manera general, resultados satisfactorios en términos de sensibilidad y fiabilidad, lo que es esencial en materia de detección de explosivos teniendo en cuenta la muy baja concentración de vapores en la atmósfera.

30 Sin embargo, estos procedimientos también presentan numerosos inconvenientes, tales como su elevado coste, el volumen importante y el consumo de energía elevado de los dispositivos que utilizan, y su compleja puesta en práctica, lo que hace indispensable la presencia de un especialista para interpretar las señales obtenidas.

Además, estos procedimientos no se pueden utilizar en cualquier lugar, y especialmente en lugares y emplazamientos de difícil acceso, porque los dispositivos que utilizan pueden ser portátiles y autónomos.

35 El análisis también se puede realizar en el laboratorio mediante los dispositivos mencionados anteriormente, después de haber efectuado las extracciones de muestras *in situ*, pero este procedimiento no permite obtener una respuesta rápida.

40 Recurrir a "perros olfateadores" o a otros animales amaestrados y entrenados para la detección de vapores presenta el inconveniente de requerir un largo periodo de formación de los perros y de sus adiestradores, y excluye las intervenciones continuas y prolongadas a causa de una duración limitada de la atención de estos animales. Además, este procedimiento requiere también la presencia de un especialista como, por ejemplo, un adiestrador de perros.

45 Desde hace varios años, el desarrollo de sensores capaces de detectar en tiempo real especies, compuestos, moléculas químicas, en particular especies gaseosas, está en pleno auge.

50 El funcionamiento de estos sensores se basa en el uso de un material sensible, es decir, de un material en que al menos una propiedad física y/o química se modifica en contacto con las especies, los compuestos, las moléculas químicas buscadas, que también se denominan especies, compuestos y moléculas diana.

Este material sensible esta unido a un sistema apto para medir instantáneamente cualquier variación de esta propiedad física y/o química para resaltar así la presencia de especies, compuestos y moléculas químicas buscadas.

55 Mas concretamente, el principio de funcionamiento de estos sensores químicos se basa en la interacción heterogénea de la molécula diana, por ejemplo, en forma de gas, con un material sensible, en particular en forma de capa delgada sólida o en solución pulverizada, que provoca la variación de al menos una propiedad fisicoquímica de este material.

60 Esta variación puede ser de naturaleza eléctrica, óptica, mecánica o magnética. Se puede tratar de una evolución de la masa del material sensible, debido a la adsorción de moléculas, particularmente las moléculas gaseosas buscadas, de la superficie del material sensible.

65 La variación de la propiedad del material sensible se mide entonces en tiempo real y luego se transforma, mediante un sistema de transducción adaptado, en una señal eléctrica aprovechable.

Esta señal se transmite, por último, al dispositivo de medición, donde experimenta un tratamiento algorítmico

adecuado para indicar la presencia o ausencia de las moléculas buscadas, por ejemplo, la presencia o ausencia de las moléculas gaseosas buscadas en la atmósfera.

5 Las ventajas de los sensores químicos, particularmente con relación a los procedimientos anteriormente citados, son múltiples: resultados instantáneos, detección en tiempo real, posibilidad de miniaturización y, por lo tanto, portabilidad, manejabilidad y autonomía significativa, bajos costes de fabricación y explotación, simplicidad de uso, etc.

10 Sin embargo, es evidente que sus comportamientos son extremadamente variables según la naturaleza del material sensible utilizado.

Así, para la detección de peróxidos y, en particular, del peróxido de hidrógeno, se han previsto diversos materiales sensibles.

15 Una aproximación habitual para detectar el peróxido de hidrógeno H_2O_2 consiste en medir la corriente cuando el peróxido se oxida en un electrodo sólido.

20 A fin de mejorar la respuesta, varios estudios han consistido en revestir la superficie del electrodo con sustancias que presentan una actividad catalítica, tales como los óxidos de metal de transición [1], las enzimas [2], el azul de Prusia [3] o la ftalocianina de metal [4].

25 Otro enfoque consiste en utilizar materiales conductores, tales como los nanotubos de carbono, dopados con diferentes elementos como el platino [5] o un complejo de EDTA/hierro [6], por ejemplo, para mejorar las propiedades electrocatalíticas.

Estas técnicas analíticas permiten medir directamente la concentración de H_2O_2 presente en una solución, o bien la concentración de H_2O_2 generada cuando se tratan el TATP o la HMTD mediante rayos ultravioleta o mediante un rayo láser. Esto permite realizar una detección indirecta de estas especies.

30 Los peróxidos orgánicos pueden descomponerse, asimismo, en un medio ácido [7] para formar H_2O_2 .

Aunque las técnicas descritas anteriormente son útiles en un medio líquido, parecen, en su mayor parte, inadecuadas para la detección de vapores de peróxidos.

35 Solamente las ftalocianinas [4], depositadas en forma de películas de 50 nm de espesor, permiten la detección del H_2O_2 en forma de vapores en una decena de minutos.

40 Otros compuestos, moléculas orgánicas, que actúan como colorantes o compuestos luminiscentes, se pueden depositar en forma de películas sobre sustratos, formando así tiras reactivas capaces de detectar los peróxidos, cuya presencia provoca una disminución de la intensidad luminosa emitida por estas moléculas.

Ejemplos de dichas moléculas son el verde de lisamina (colorante orgánico) encapsulado en alcohol polivinílico (PvA) [8], o el bronce de hidrógeno y molibdeno (MoHB; $Mo_2O_5(OH)$) [9].

45 El blanqueamiento observado en presencia de un oxidante fuerte como los peróxidos se debe a una degradación de la molécula orgánica. Estos sensores son, por lo tanto, irreversibles y presentan una selectividad reducida responsable de numerosos falsos positivos. Además, como las moléculas orgánicas son, por lo general, poco estables bajo iluminación, estos sensores ofrecerán una vida útil reducida y no permitirán un funcionamiento en modo continuo.

50 Otro procedimiento consiste en usar moléculas orgánicas que producen una señal de fluorescencia durante su degradación por H_2O_2 . Este es el caso del poli[3',6'-bis(1,3,2-dioxaborinano)fluorano] (PoliF-1) [10], de los proqueladores [11] o de los sulfóxidos de pireno [12].

55 La ventaja de este procedimiento es que se visualiza una aparición de la fluorescencia, que es mucho más fácil de detectar que una disminución de la fluorescencia.

60 Sin embargo, este procedimiento conserva todos los inconvenientes resultantes del uso de moléculas orgánicas, es decir, particularmente una vida útil reducida de los sensores.

Los compuestos inorgánicos, por lo tanto, parecen estar mejor adaptados a la detección de peróxidos y ya se han utilizado materiales sensibles inorgánicos para detectar el H_2O_2 en solución.

65 El documento de Shu y col. [13] describe un compuesto de TiO_2/SiO_2 preparado por sol-gel. Por debajo de una longitud de onda de excitación de 403 nm, la fosforescencia del compuesto disminuye durante la adición de una solución de peróxido de hidrógeno.

También, el documento de Casanova y col. [14] menciona una sonda luminiscente para detectar el peróxido de hidrógeno en una fase acuosa, que utiliza un material de tipo YVO_4 dopado con europio.

La oxidación de Eu II a Eu III en presencia de H_2O_2 conduce entonces a un aumento de la fluorescencia.

5 Por otro lado, se admite comúnmente que, para la detección de compuestos gaseosos, el material sensible debe presentar una gran superficie específica a fin de favorecer interacciones heterogéneas.

10 Así, el uso de películas delgadas mesoporosas constituidas por nanopartículas de sílice que incorporan moléculas sonda permite, en particular, la detección de compuestos nitroaromáticos gaseosos con una gran sensibilidad debido a una superficie específica elevada [15]. El documento de GE y col., "Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating", Materials Science and Engineering B, vol. 137, 7 de febrero de 2007, páginas 53-58 describe nanopartículas de ZnO dopadas con cerio sintetizadas por un procedimiento sol-gel. También se preparan sensores de gas que comprenden estas nanopartículas. Por lo tanto, resulta evidente de lo anterior que los materiales sensibles orgánicos propuestos para sensores químicos, en particular los destinados a la detección de peróxidos, presentan como mayor inconveniente una robustez muy débil porque poseen una vida útil muy corta cuando son sometidos a irradiación, en particular, cuando se exponen a la luz del día.

20 Los materiales sensibles inorgánicos permiten superar este inconveniente, pero, aunque se han propuesto ciertos materiales sensibles inorgánicos para la detección del peróxido de hidrógeno, esta detección solo refiere solo al peróxido de hidrógeno en estado líquido.

25 Por lo tanto, en vista de lo anterior, existe la necesidad de un material sensible inorgánico que permita detectar los vapores de peróxido, es decir, que sea capaz de reaccionar en presencia de peróxidos que se encuentran en estado vapor.

30 Existe también la necesidad de un material sensible que, cuando se use en un sensor químico, posea todas las características requeridas para un material de ese tipo, tales como la sensibilidad (afinidad del material sensible por el analito, permitiendo en este caso los vapores de peróxidos su detección en forma de trazas) asociada a una rápida respuesta, la selectividad (sensibilidad del material solo al analito seleccionado), la reversibilidad (capacidad de volver al estado inicial después de la detección), lo que permitirá un funcionamiento en modo continuo, y una estabilidad en el tiempo y en las condiciones de uso.

35 El objetivo de la presente invención es, entre otros, responder a las necesidades y exigencias enumeradas anteriormente.

EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

40 Por lo tanto, la presente invención tiene por objetivo el uso de nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel, como material sensible en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas diana, en la que las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de un sol de nanopartículas en un solvente.

45 Por metal de transición, se entiende cualquier elemento que tiene un número atómico de 21 a 30; de 39 a 48; y de 72 a 80.

Los metales de transición preferidos son el vanadio y el itrio.

50 El óxido puede ser un óxido sencillo, de un solo metal de transición, tal como el vanadio, o bien un óxido mixto de dos metales de transición, tal como el vanadio y el itrio, o incluso también un óxido de más de dos metales de transición.

Por tierra rara, se entiende cualquier elemento que tiene un número atómico de 57 a 71 o lantánidos.

55 Las tierras raras preferidas son el europio, el erbio o el iterbio.

Por "dopado con una tierra rara", se entiende, en general, que dicha tierra rara representa de un 1 % a un 30 % en masa de la masa total del óxido.

60 En la presente, la notación VO_4 : Eu, por ejemplo, significa que VO_4 está dopado con europio en cualquier proporción.

De la misma manera, la notación YVO_4 : Eu significa que YVO_4 está dopado con europio en cualquier proporción.

65 El uso de nanopartículas de óxido de vanadio dopado con europio como material sólido para el almacenamiento óptico de datos en nanoemisores de luz roja para lámparas, o como material para concentradores solares, se

menciona de forma clara, respectivamente, en los documentos [16], [17] y [18]. En estos documentos, las nanopartículas no están asociadas nunca a un dispositivo de transducción para formar un sensor químico de gas capaz de detectar, en particular, vapores de peróxidos.

- 5 El uso que constituye el objeto de la invención permite responder a las necesidades y exigencias enumeradas anteriormente.

De forma ventajosa, las nanopartículas son nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, en la que x tiene un valor de 0 a 0,995.

- 10 Preferiblemente, las nanopartículas se eligen entre las nanopartículas de VO_4Eu , es decir, que $x = 0$ en la fórmula $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, y las nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$, es decir, que $x = 0,5$ en la fórmula $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

La técnica sol-gel es una técnica muy conocida por el experto en la técnica y, por lo tanto, no se describirá de manera detallada en el presente documento.

- 15 Se puede recordar simplemente que esta técnica consiste en una polimerización mineral en solución realizada, en general, en condiciones suaves de temperatura y presión.

- 20 Comprende una reacción de hidrólisis de uno o varios precursores de óxido en una fase de disolvente para formar funciones, grupos hidroxilos reactivos.

Estas funciones, los grupos hidroxilo, reaccionan a continuación por reacciones de condensación para formar puentes "oxo", es decir, puentes "metal-oxígeno-metal" mediante la eliminación de moléculas de agua o de alcohol.

- 25 Así, por ejemplo, en el caso de los precursores orgánicos de óxido de un metal o metaloide M, estas reacciones se escriben esquemáticamente:



- 30 Condensación: $M-OH + RO-M \rightarrow M-O-M + R-OH$
 $M-OH + HO-M \rightarrow M-O-M + H_2O$.

- 35 Estas reacciones de hidrólisis-condensación dan lugar, primero, a la formación de una solución que se denomina "sol" pero que puede ser, según las condiciones en las que se realiza la hidrólisis de los precursores de óxido, bien un sol en el sentido estricto del término (es decir, una solución que contiene especies químicas en forma de coloides), bien una solución que contiene especies químicas en forma de oligómeros o polímeros, después a la formación de un "gel" (es decir, una masa viscosa, elástica y que presenta una estructura de líquido congelado) que está constituido por una red polimérica mineral y cuya viscosidad aumenta con el tiempo.

- 40 Después de la eliminación de la fase de disolvente atrapada en el gel, este último puede someterse a tratamientos complementarios como, por ejemplo, un tratamiento térmico que permita densificarlo.

De forma ventajosa, las nanopartículas particularmente de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ pueden tener un tamaño, definido por su dimensión más grande, por ejemplo, por su diámetro, de 2 a 100 nm, preferiblemente de 10 a 20 nm.

- 45 En efecto, las nanopartículas utilizadas de acuerdo con la invención tienen, en general, una forma esférica o casi esférica, esferoidal.

- 50 El sol incluye generalmente coloides, nanopartículas, de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, por ejemplo, de óxido de vanadio y de itrio dopado con europio que presenta un tamaño, definido por su dimensión más grande, por ejemplo, por su diámetro, del orden de 2 nanómetros a 100 nanómetros, preferiblemente de 10 a 20 nm.

- 55 Este sol, denominado sol coloidal, se prepara preferiblemente por hidrólisis básica de precursores de óxidos en una fase acuosa.

De forma ventajosa, los precursores se eligen entre las sales metálicas, tales como los nitratos.

Ejemplos de precursores son el nitrato de europio, el ortovanadato de sodio y el nitrato de itrio.

- 60 A fin de limitar el crecimiento de las partículas y asegurar su dispersión, se puede añadir a la mezcla de reacción una solución de un dispersante, tal como el citrato de sodio.

- 65 La eliminación del exceso de iones del sol se puede realizar mediante diálisis utilizando, por ejemplo, una membrana semipermeable.

Durante esta etapa de eliminación del exceso de iones, por ejemplo, mediante diálisis, se puede reemplazar también la totalidad o parte del agua por un disolvente orgánico.

5 Este disolvente orgánico se puede elegir, por ejemplo, entre los alcoholes alifáticos de 1 a 6C, tales como el metanol, el etanol y el isopropanol; el acetonitrilo; el tetrahidrofurano (THF); el tolueno; y sus mezclas.

Cualquiera que sea la vía de síntesis elegida, es decir, la hidrólisis básica del precursor de óxidos en una fase acuosa, u otra, se obtiene un sol estable, transparente e incoloro. La concentración del sol final se ajusta, por último, por adición o evaporación de disolvente.

10 El sol coloidal de óxidos obtenido comprende, por lo tanto, un disolvente elegido, generalmente, entre el agua; los alcoholes alifáticos de 1 a 6C, tales como el metanol, el etanol y el isopropanol; el acetonitrilo; el tetrahidrofurano (THF); el tolueno; y sus mezclas.

15 Un sol final que comprende, además de agua, un disolvente orgánico, por ejemplo, un sol final que contiene una mezcla de agua y acetonitrilo, preferiblemente en proporciones iguales, conserva la estabilidad y todas las propiedades del sol acuoso, tales como sus propiedades de fluorescencia, pero presenta la ventaja de permitir la solubilización de peróxidos orgánicos como el TATP.

20 El sol coloidal presenta de forma ventajosa una concentración de nanopartículas de un 0,1 % a un 10 % en masa, preferiblemente de un 0,1 % a un 4 % en masa, más preferiblemente de un 2 % a un 4 % en masa.

La deposición de la capa o las capas del sol de óxidos coloidales sobre el sustrato se puede realizar de forma ventajosa mediante una técnica de deposición por vía húmeda.

25 Esta técnica de deposición por vía húmeda se puede elegir entre una de las siguientes técnicas de deposición por vía húmeda:

- 30 - pulverización (conocida por la terminología inglesa "*spray-coating*");
- revestimiento centrífugo (conocido por la terminología inglesa "*spin-coating*");
- revestimiento por goteo (conocida por la terminología inglesa "*drop-coating*");
- revestimiento por inmersión (conocido por la terminología inglesa "*dip-coating*");
- revestimiento laminar (conocido por la terminología inglesa "*meniscus-coating*");
- 35 - derramamiento (conocido por la terminología inglesa "*soak-coating*");
- inyección de tinta (conocida por la denominación inglesa "*inkjet printing*");
- revestimiento al rodillo (conocido por la terminología inglesa "*roll to roll process*"); o, también
- revestimiento a la brocha (conocido por la terminología inglesa "*paint-coating*").

40 De entre estas técnicas, que son muy conocidas por los expertos en la técnica, se prefieren la pulverización, el revestimiento centrífugo, el revestimiento por inmersión y el revestimiento por goteo porque son las más adecuadas para la producción de una película delgada por deposición de un sol de óxidos coloidales sobre un sustrato.

El revestimiento por inmersión y el revestimiento centrífugo son más preferibles porque estas técnicas permiten obtener películas delgadas homogéneas.

45 De forma ventajosa, las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, se pueden recubrir, revestir, cada una, con una capa delgada de sílice obtenida por un procedimiento sol-gel.

50 Estas nanopartículas son nanopartículas de estructura de núcleo-carcasa ("*core shell*", en inglés) en las que el núcleo está constituido por una nanopartícula de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, y la carcasa está constituida por una capa delgada de sílice.

Esta capa delgada de sílice presenta, en general, un espesor de 1 a 10 nanómetros.

55 Un espesor de ese tipo es, en general, suficiente y permitirá, por un lado, aumentar la estabilidad de las partículas en un medio ácido y, por otro lado, insertar grupos orgánicos susceptibles de mejorar los comportamientos del sensor químico de gas, por ejemplo, su sensibilidad, su selectividad y su resistencia a la humedad ambiente.

60 Esta capa delgada de sílice se obtiene, preferiblemente, mediante el crecimiento en solución de sílice sobre la superficie de las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo, sobre la superficie de las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

65 Para ello, se puede añadir, por ejemplo, un precursor de sílice, tal como el TEOS, a un sol, por ejemplo, un sol hidroalcohólico que contiene nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo, un sol que contiene nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

En presencia de un catalizador que puede ser un ácido o una base, una capa delgada de sílice recubre las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo, las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$.

5 Se obtiene así un sol de nanopartículas de núcleo-carcasa ("core shell", en inglés).

Este sol, que generalmente contiene coloides o nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo coloides de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ recubiertos de sílice que presentan un diámetro del orden de 2 nanómetros a 100 nanómetros, preferiblemente de 10 a 20 nm, se puede preparar así, preferiblemente, por hidrólisis básica de al menos un precursor de óxido de silicio en una fase de disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua, y las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, después del envejecimiento de la solución así obtenida.

15 En este caso, la capa delgada de sílice se prepara, de manera más preferible, por un procedimiento de crecimiento en solución de sílice, que comprende las siguientes etapas:

20 a) se prepara un sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo, las nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ en un disolvente constituido por un alcohol o una mezcla de alcoholes;

b) se añade al sol preparado en la etapa a) al menos un precursor de sílice y al menos una base fuerte que desempeña la función de catalizador, tal como el amoníaco, de manera que el sol tenga un pH al menos igual a 8;

25 c) se realiza la hidrólisis de dicho al menos un precursor de sílice en el alcohol o la mezcla de alcoholes añadiendo al menos una base fuerte, tal como el amoníaco, y que tiene un pH al menos igual a 8, mediante lo cual se forma una capa delgada de sílice sobre las partículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara;

d) se realiza el envejecimiento de la solución así obtenida para formar un sol alcohólico de nanopartículas de óxido revestidas con una capa delgada de sílice; y opcionalmente

30 e) se elimina la base fuerte del sol alcohólico así formado o se reemplaza por agua la totalidad o parte del alcohol o de los alcoholes presentes en este sol.

35 Por lo tanto, el sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo, el sol de nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ recubiertas de sílice puede ser más bien un sol alcohólico, un sol hidroalcohólico que un sol acuoso.

La eliminación de la base fuerte del sol obtenido en la etapa d) anterior se puede realizar tratando este último bajo reflujo con un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol o una mezcla de alcoholes.

40 En cuanto al reemplazo por agua de la totalidad o parte del alcohol o de los alcoholes presentes en el sol obtenido en la etapa d) anterior, el mismo se puede realizar por dilución de este sol mediante una mezcla de agua y de uno o varios alcoholes para obtener un sol hidroalcohólico, luego por concentración del sol hidroalcohólico así obtenido en condiciones que permitan eliminar la totalidad o parte del alcohol o de los alcoholes que contiene.

45 De forma ventajosa, la capa delgada de sílice se prepara en un medio alcohólico con un contenido controlado de agua y amoníaco.

50 Como alternativa, el sol de partículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara como el europio, por ejemplo el sol de nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$ se puede revestir con una capa delgada de sílice preparada por hidrólisis ácida (es decir, que se utiliza un ácido en lugar de la base fuerte, tal como amoníaco) de al menos un precursor de óxido de silicio en solución en una fase de disolvente que contiene un disolvente orgánico, solo o mezclado con agua, y cuyo pH está comprendido, preferiblemente, entre 0 y 1, mezclando después la solución así obtenida con una solución que contiene agua, un disolvente orgánico, y realizando el envejecimiento de la mezcla resultante.

55 Cualquiera que sea la vía de hidrólisis seleccionada, el precursor de óxido de silicio se elige, preferiblemente, entre los alcóxidos de silicio tetrafuncionales de fórmula $Si(OR)_4$ (tetraalcóxidos) en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y, particularmente, entre el tetrametilortosilicato (TMOS) y el tetraetilortosilicato (TEOS).

60 Sin embargo, se pueden utilizar asimismo otros tipos de precursor de óxido como, por ejemplo:

- alcóxidos tetrafuncionales de fórmula $Si(OR)_4$ en la que R es un grupo distinto de un grupo alquilo, tal como un grupo acetilo;
- 65 - alcóxidos de silicio mono-, di- o trifuncionales de fórmula $Si(OR)_{4-x}R'_x$ en la que R es un grupo alquilo de C_1-C_6 , mientras que R es un grupo orgánico o inorgánico, por ejemplo, un átomo de cloro, y x es igual a 1, 2 o 3; o

también

- silicatos inorgánicos, tales como SiCl_4 , SiBr_4 o $\text{Si}_3\text{O}_7\text{Na}_2$.

5 El disolvente orgánico es, en por su parte, preferiblemente, un alcohol o una mezcla de alcoholes, en particular, un alcohol alifático o una mezcla de alcoholes alifáticos que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, tales como el metanol, el etanol o el isopropanol.

10 Sin embargo, se pueden usar también otros tipos de disolventes orgánicos como, por ejemplo, fenoles o dioles de fórmula OH-R''-OH en la que R'' es un grupo alquileo de $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ o un grupo fenilo.

15 Por otro lado, el sol de nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como Y_xVO_4 : Eu_{1-x} , recubiertas de sílice presenta de forma ventajosa un contenido, una concentración en masa de nanopartículas, de un 0, 1 % a un 10 %, preferiblemente, de un 0,1 % a un 4 %, y más preferiblemente de un 2 % a un 4 % (el contenido es el mismo que para el sol cuyas nanopartículas no están recubiertas de sílice).

20 La deposición de la capa o de las capas del sol sobre las nanopartículas de óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, pero revestidas esta vez con sílice, sobre el sustrato, se puede efectuar mediante una técnica de deposición por vía húmeda y, particularmente, mediante una de las técnicas de deposición por vía húmeda ya citadas anteriormente.

25 De acuerdo con la invención, y como ya se ha indicado anteriormente, la sílice se puede funcionalizar mediante grupos químicos, por ejemplo, grupos químicos susceptibles de mejorar el rendimiento del sensor químico, por ejemplo reforzando su sensibilidad y/o su selectividad frente a ciertos compuestos, tales como los peróxidos, aumentando su reversibilidad y/o su durabilidad, o disminuyendo su sensibilidad a las variaciones higrométricas medioambientales o también mejorando su robustez, su resistencia a la humedad ambiente.

30 Por lo tanto, la sensibilidad y la selectividad del sensor químico frente a los compuestos de peróxido se pueden reforzar con una inserción de grupos químicos que presenten una fuerte afinidad por este tipo de compuestos, en cuyo caso esta inserción se realiza, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidroxilos libres de la sílice con un compuesto de fórmula $\text{X}_{(4-x-y-z)}\text{-SiR}^1_x\text{R}^2_y\text{R}^3_z$ en la que X es un grupo hidrolizable como un halogenuro, un acetato, un acrilato o un alcoholato de fórmula OR^4 en la que R^4 es un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser idénticos o diferentes, son grupos sensibles a los compuestos de peróxidos, por ejemplo del tipo de ftalocianina de metal, siendo x, y, z son números enteros que van de 0 a 3, con la condición, sin embargo, de que al menos uno de x, y, z sea diferente de 0 y de que $x+y+z \leq 3$.

35 La sensibilidad del sensor químico a las variaciones higrométricas medioambientales se puede disminuir, en sí, mediante una inserción de grupos hidrófobos y, en particular, de grupos alquilo, de grupos aromáticos (por ejemplo, fenilos) o de grupos fluorados como, por ejemplo, cadenas alquílicas que comprenden varios átomos de flúor del tipo $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CF}_2\text{)}_7\text{-CF}_3$, en cuyo caso esta inserción se realiza, por ejemplo, haciendo reaccionar grupos hidroxilos libres de la sílice con un compuesto de fórmula $\text{X}_{(4-x-y-z)}\text{-SiR}^1_x\text{R}^2_y\text{R}^3_z$ en la que X, x, y y z tienen el mismo significado que anteriormente, pero en la que R^1 , R^2 y R^3 son grupos hidrófobos.

40 De forma ventajosa, la funcionalización, la inserción, de la sílice se puede realizar haciendo reaccionar los grupos hidroxilos libres de la sílice con un compuesto de tipo alcoxi (1 a 10C) silano que presenta al menos un grupo no hidrolizable enlazado al silicio.

45 Independientemente de los grupos químicos que se entiende que se insertan en la sílice, la inserción de estos grupos se puede realizar sobre las nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición, tal como Y_xVO_4 : Eu_{1-x} , recubiertas de sílice, lo mismo cuando están en el estado de sol coloidal, antes de que este se deposite sobre el sustrato, que en forma de película delgada sólida (disolvente eliminado), una vez que está constituida sobre el sustrato.

50 En este último caso, la inserción se lleva a cabo poniendo esta película delgada en contacto con un compuesto que comprende al menos un grupo correspondiente a los que se desea insertar, bien en forma de vapor, si los compuestos que se desea insertar son volátiles, bien en forma líquida, si no lo son.

Por ejemplo, se podrá remojar la capa delgada de sílice, constituida sobre las nanopartículas, en una solución alcohólica que contiene la especie que se va a insertar y una base fuerte, tal como el amoníaco.

60 Por otro lado, independientemente de cualquier funcionalización de la sílice, la capa delgada de sílice sobre las nanopartículas se puede someter a uno o varios tratamientos elegidos entre:

- lavado con un disolvente orgánico;
- densificación por vía térmica o radiactiva (UV, IR o microondas); o, también,
- 65 - endurecimiento por vía química.

La densificación por vía térmica, que consiste en calentar la capa delgada de sílice, a una temperatura elevada, es decir, que puede llegar hasta 900 °C, pero inferior, sin embargo, a la temperatura de deterioro del sustrato, permite consolidar esta capa delgada.

5 El endurecimiento por vía química, que se describe en el documento FR-A-2 703 791 [19], consiste en someter la capa delgada de sílice a un tratamiento alcalino en un medio líquido o gaseoso, normalmente en presencia de moléculas de amoníaco, o un tratamiento ácido. Permite mejorar, no solo la resistencia mecánica de esta capa delgada y, en particular, su resistencia a la abrasión y su adhesión sobre el sustrato, sino también el rendimiento de detección del sensor químico.

10 Según la presente invención, las nanopartículas están presentes en el sensor en forma de un sol de nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, como $Y_xVO_4: Eu_{1-x}$, obtenido sol-gel, en un disolvente.

15 Por lo tanto, la presente invención tiene por objetivo el uso de nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenido por un procedimiento sol-gel, como un material sensible en un sensor químico para la detección o dosificación de los vapores de uno o más compuesto(s) o molécula(s) diana; en la que las nanopartículas aparecen en el sensor en forma de un sol de nanopartículas en un disolvente.

20 Esta realización de la invención en la que las nanopartículas están en el sensor en forma de un sol de nanopartículas implica una interacción líquido-gas.

25 En otras palabras, la invención también se refiere al uso directo de soles generalmente coloidales que contienen nanopartículas inorgánicas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, por ejemplo, nanopartículas de $Y_xVO_4: Eu_{1-x}$, obtenidas por un procedimiento sol-gel como material sensible en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o más compuesto(s) o molécula(s) diana tales como peróxidos.

30 Un sol de este tipo que contiene nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, por ejemplo, nanopartículas de $Y_xVO_4: Eu_{1-x}$, obtenidas por un procedimiento sol-gel, así como su preparación, ya se han descrito anteriormente.

35 Este sol contiene normalmente coloides de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, tal como el europio, que tiene un tamaño, definido por su dimensión más grande, como su diámetro, del metal, del orden de 2 nanómetros a 100 nanómetros.

40 Las nanopartículas de óxidos de este sol también se han descrito anteriormente. Estas nanopartículas pueden, como ya se mencionó anteriormente, estar provistas opcionalmente de una capa delgada de sílice y esta capa delgada puede estar opcionalmente funcionalizada como ya se ha especificado.

45 Este sol coloidal de óxidos comprende un disolvente generalmente elegido de agua; disolventes orgánicos tales como alcoholes alifáticos de 1 a 6C tales como metanol, etanol e isopropanol, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), tolueno; y sus mezclas.

De manera ventajosa, el sol utilizado en esta segunda realización tiene una concentración de nanopartículas de 0,01 % a 4 % en masa.

50 Este sol se puede utilizar directamente. Luego se pone en contacto con una atmósfera gaseosa, por ejemplo, una atmósfera o un volumen de aire que se analizará para detectar o medir los vapores de los compuestos o moléculas diana, en particular los vapores de contaminantes atmosféricos, tales como los vapores de peróxidos, que puedan estar presentes en esta atmósfera gaseosa.

55 Esta puesta en contacto de sol-gas se puede hacer, por ejemplo, pulverizando, nebulizando el sol, en forma de chorro, nebulizado o niebla ("spray") en la atmósfera gaseosa que se va a analizar, o colocando el sol un tanque y poniendo en contacto, por ejemplo, mediante el burbujeo, la atmósfera gaseosa, el gas, con el sol líquido.

Esta puesta en contacto generalmente está acoplada con una detección óptica que utiliza la variación de la intensidad de fluorescencia del material.

60 O bien, el sol de nanopartículas tiene la forma de una película delgada, por ejemplo, una película delgada que cubre al menos parcialmente una o las dos caras de un sustrato plano.

Por lo general, es necesario tener cuidado de que el disolvente no se evapore.

65 Este sustrato puede ser, por ejemplo, un sustrato de tipo microbalanza de cuarzo para un sensor gravimétrico o una placa de vidrio o cuarzo para un sensor óptico.

De manera ventajosa, la película delgada del sol de nanopartículas tiene un espesor de 2 nanómetros a 10 micrómetros, preferiblemente de 2 nanómetros a un micrómetro.

5 La deposición de la película de sol se puede llevar a cabo mediante una de las técnicas ya mencionadas anteriormente en el contexto de la descripción de la preparación de una película delgada y sólida de nanopartículas. Es importante tener en cuenta, sin embargo, que, de acuerdo con la presente invención, la fase de disolvente presente en la película no se elimina porque es una película del sol y no una película sólida.

10 Como alternativa, el sol se puede colocar en un tanque o contenedor provisto, de manera ventajosa, de una cubierta extraíble que limita la evaporación del disolvente.

15 De acuerdo con la invención, el sustrato, así como el sistema de medición con el que está asociado, se eligen en función de la propiedad física de la película delgada de sol, cuyas variaciones inducidas por la presencia de uno o varios compuestos diana, particularmente de uno o varios compuestos de tipo peróxido, están destinadas a medición por el sensor químico.

Preferiblemente, se miden las variaciones de masa y las variaciones de fluorescencia de esta película delgada.

20 También, el sensor químico es, preferiblemente, un sensor gravimétrico o un sensor óptico de fluorescencia.

A modo de ejemplos de sensores gravimétricos, se pueden citar los sensores de microbalanza de cuarzo, los sensores de ondas superficiales (conocidos por la terminología inglesa "SAW" de "Surface Acoustic Wave"), tales como los sensores de ondas de Love y los sensores de ondas de Lamb, y las micropalanca.

25 Entre los sensores gravimétricos, los sensores del tipo de microbalanza de cuarzo son más preferidos en particular.

30 Este tipo de sensor, cuyo principio de funcionamiento ha sido descrito por Sanchez-Pedrono y col. (Anal. Chem. Acta, 182, 1986, página 285, [21]), comprende, esquemáticamente, un sustrato piezoeléctrico (o resonador), en general, un cristal de cuarzo recubierto en sus dos caras por una capa metálica, por ejemplo, de oro o de platino, y que está unido a dos electrodos. Al recubrir el material sensible una o las dos caras del sustrato, cualquier variación de masa de este material da como resultado una variación de la frecuencia de vibración del sustrato.

35 El principio de funcionamiento de los sensores ópticos de fluorescencia ha sido descrito, a su vez, por Valeur en *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2002, Ed. WILEY VCH, Nueva York [22]. Este tipo de sensor comprende, en general, un sustrato de vidrio de calidad óptica, una de cuyas caras está recubierta por una película delgada del material sensible. La intensidad de la fluorescencia emitida por el material sensible se puede medir sobre el conjunto del espectro de emisión de este material. Sin embargo, es preferible efectuar las mediciones de la intensidad de fluorescencia a la longitud de onda de emisión que proporciona los valores de intensidad máximos para la longitud de onda de excitación que da lugar, a la mejor relación señal/ruido para la adquisición de las intensidades de fluorescencia.

40

El sensor químico también puede ser un multisensor, es decir, puede comprender varios sensores elementales que están provistos de materiales sensibles, sustratos y/o sistemas de medición diferentes entre sí.

45 El multisensor podrá comprender, por ejemplo, varios sensores elementales elegidos entre los sensores gravimétricos y los sensores ópticos de fluorescencia, siendo lo esencial que al menos uno entre estos sensores elementales sea un sensor que comprenda nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel como material sensible; estas nanopartículas pudiendo estar en forma de una película delgada de nanopartículas, por ejemplo de $Y_xVO_4:Eu_{1-x}$ tal como se ha descrito anteriormente.

50

De acuerdo con la invención, el o los compuestos(s) o molécula(s) diana destinados a su detección por parte del sensor químico se eligen preferiblemente entre los contaminantes atmosféricos, tales como H_2O_2 , los explosivos y los precursores de explosivos.

55

Más preferiblemente, el o los compuestos(s) o molécula(s) diana destinados a su detección por parte del sensor químico se eligen entre los peróxidos.

60 De manera ventajosa, de acuerdo con la invención, se realiza la detección o la dosificación selectiva de peróxidos frente a compuestos orgánicos volátiles.

65 De acuerdo con la invención, los peróxidos destinados a su detección por parte del sensor son, preferiblemente, peróxidos en los que al menos uno de los dos átomos de oxígeno del grupo o de uno de los grupos -O-O- que comprenden está enlazado a un átomo de hidrógeno, mediante lo cual este átomo de oxígeno forma un grupo hidroxilo con este átomo de hidrógeno.

Los peróxidos que responden a este criterio son particularmente el peróxido de hidrógeno, los hidroperóxidos tales como, por ejemplo, el hidroperóxido de t-butilo, el hidroperóxido de α -cumilo y/o el hidroperóxido de 1-fenetilo, los peróxidos de cetonas tales como, por ejemplo, el peróxido de metiletilcetona, el peróxido de acetilacetona, el peróxido de ciclohexanona, el peróxido de acetona (diperóxido de acetona $C_6H_{12}O_4$, triperóxido de acetona -o triperóxido de triacetona- $C_9H_{18}O_6$ y tetra-peróxido de acetona $C_{12}H_{24}O_8$), y el hexametileno triperóxido de diamina, siendo particularmente preferido el peróxido de hidrógeno.

Se ha descubierto que el uso de nanopartículas de $Y_xVO_4:Eu_{1-x}$, obtenidas por un procedimiento sol-gel como material sensible, en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas diana, tales como peróxidos, presenta numerosas ventajas que se han puesto de manifiesto durante los ensayos realizados con este material, que se exponen particularmente en los ejemplos que siguen.

Estas ventajas son particularmente las siguientes:

- los sensores provistos de dicho material sensible son capaces de detectar específicamente vapores de peróxidos y, en particular, vapores de peróxidos de hidrógeno, con una sensibilidad muy grande puesto que pueden detectar su presencia con concentraciones en el aire del orden de la ppm (parte por millón) e incluso inferiores;
- los sensores provistos de este material sensible se caracterizan en particular por:

- rapidez de respuesta y reproducibilidad de esta respuesta;
- selectividad frente a los compuestos peróxidos;
- estabilidad de sus comportamientos en el tiempo y una vida útil muy satisfactoria;
- estabilidad de sus comportamientos en una amplia gama de higrometría ambiente;
- capacidad para funcionar en modo continuo;
- simplicidad de fabricación unida al hecho de que el procedimiento sol-gel es un procedimiento sencillo de poner en práctica;
- coste compatible con una producción de sensores en serie; y
- posibilidad de ser miniaturizados y, por tanto, de ser fácilmente transportables y manipulables en cualquier tipo de emplazamiento;

- el material está constituido por partículas de tamaño nanométrico, lo que confiere al sol que contiene las nanopartículas pulverizadas en gotitas, una gran superficie de intercambio con la atmósfera gaseosa;
- la interacción tiene lugar directamente entre el compuesto diana y el material sensible a partir de la temperatura ambiente;

La detección puede caracterizarse, en particular, por una variación de la intensidad de fluorescencia del material.

- la naturaleza inorgánica del material sensible, constituido por óxidos metálicos, confiere al mismo una robustez muy superior a la de los materiales orgánicos, en particular, una gran estabilidad de rendimiento a lo largo del tiempo y bajo irradiación, especialmente a la luz del día, con, por ejemplo, una intensidad de fluorescencia que se conserva durante vidas útiles superiores a tres meses, esté el material en forma de un sol o de una película delgada sólida;
- el material sensible, en particular, cuando se trata de compuestos del tipo $Y_xVO_4:Eu_{1-x}$ posee de forma ventajosa propiedades de fluorescencia cuando se somete a radiación ultravioleta. Esta característica permite el uso de este material en un sensor óptico para la detección de peróxidos y, en particular, vapores de peróxido de hidrógeno, por extinción de la fluorescencia.

En efecto, estos compuestos se caracterizan por una disminución extremadamente rápida de su intensidad de fluorescencia en presencia de peróxidos en forma de vapores.

La disminución de la intensidad de fluorescencia en presencia de peróxido se debe a la interacción heterogénea entre los vapores del analito, tal como el peróxido, y el material sensible que inhibe la transferencia de energía desde el óxido de metal de transición, tal como un vanadato, hacia la tierra rara, tal como el europio, responsable de la fluorescencia.

Un sensor de ese tipo es entonces muy sensible, selectivo, en particular frente a los compuestos orgánicos volátiles (como los alcoholes, las cetonas, los compuestos aromáticos cíclicos o los hidrocarburos) y proporciona una respuesta rápida, fiable y reproducible.

Se debe tener en cuenta que por "selectivo frente a los compuestos orgánicos volátiles" se entiende, en general, que el sensor permite detectar selectivamente los peróxidos en un gas que comprende también compuestos orgánicos volátiles. Esta selectividad se muestra en el ejemplo 7, a continuación.

Por último, la emisión de fluorescencia del europio hacia 617 nm proporciona una respuesta visual que favorece la interpretación de la detección.

La invención se refiere, además, a un sensor químico que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel, como material sensible.

5 En este sensor químico, que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel, como material sensible; las nanopartículas están presentes en el sensor en forma de un sol de nanopartículas en un disolvente.

10 Dicho sensor puede ser un sensor gravimétrico, preferiblemente un sensor de microbalanza de cuarzo o un sensor de fluorescencia.

El sensor está destinado preferiblemente a detectar el peróxido de hidrógeno.

15 Los sensores de acuerdo con la invención encuentran su aplicación para la detección de explosivos primarios o artesanales o de precursores de explosivos, sea con vistas a asegurar la seguridad de lugares públicos (aeropuertos, líneas de metro, estaciones de transporte), a controlar la legalidad de las mercancías en circulación en un territorio, a luchar contra el terrorismo o, también, a descontaminar emplazamientos industriales. Son asimismo útiles para la protección del medioambiente, en particular para el control y la supervisión de la contaminación atmosférica y de la calidad de ambientes más o menos confinados, así como para la supervisión con fines de
20 seguridad de emplazamientos industriales que fabrican, almacenan o manipulan compuestos de peróxido.

Otras características y ventajas de la invención serán más evidentes con la lectura del complemento a la descripción que sigue, que se refiere a los ejemplos que ilustran la preparación de soles de nanopartículas de EuVO_4 y de $\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$: $\text{Eu}_{0.5}$, la preparación de una película delgada de nanopartículas de EuVO_4 , el uso, para la detección de
25 vapores de peróxido de hidrógeno, de sensores de fluorescencia que comprenden esta película delgada, y la demostración de la selectividad, la sensibilidad y la estabilidad en el tiempo de estos sensores.

Por supuesto, los ejemplos que siguen se proporcionan solo a modo de ilustración del objetivo de la invención y no constituyen, en ningún caso, una limitación de este objetivo.

30

Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 es un gráfico que muestra espectros de emisión de fluorescencia, realizados en el ejemplo 5, que representan la evolución de la emisión de fluorescencia en función de la longitud de onda, tal como se observa
35 para soluciones coloidales de nanopartículas de EuVO_4 que no contienen peróxido de hidrógeno (curva A) o cantidades variables de H_2O_2 de 6, 12, 24, 36, 48, 60, 120, 241, 362, 1508 ppmv (curvas B, C, D, E, F, G, H, I, J, K). En el eje de abscisas se traza la longitud de onda de emisión de las soluciones (en nm) y en el eje de ordenadas se traza la intensidad de fluorescencia (en unidades arbitrarias).
 - La figura 2 representa los espectros de absorción (figura 2A) y de emisión (figura 2B) de una película delgada sólida constituida por nanopartículas de EuVO_4 . En el eje de abscisas se traza la longitud de onda de absorción (figura 2A) o de emisión (figura 2B) de la película delgada (en nm) y en el eje de ordenadas se traza la transmisión (en %) o la intensidad de fluorescencia (en unidades arbitrarias) (ejemplo 6).
 - La figura 3 representa una vista esquemática, en sección vertical, del dispositivo utilizado para los ensayos de
45 detección de vapores de H_2O_2 . Este montaje permite someter el sensor óptico a una atmósfera saturada de peróxido.
 - La figura 4 representa la evolución de la intensidad de fluorescencia a 617 nm, después de una excitación a 270 nm, tal como se observa para un sensor óptico que comprende una película delgada sólida constituida por nanopartículas de EuVO_4 , cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente y luego a vapores de peróxido de hidrógeno. En el eje de abscisas se traza el tiempo (en segundos) y en el eje de ordenadas se traza
50 la intensidad de fluorescencia a 617 nm (en unidades arbitrarias).
 - La figura 5 representa la evolución de la intensidad de fluorescencia a 617 nm, después de una excitación a 270 nm, tal como se observa para un sensor óptico que comprende una película delgada sólida constituida por nanopartículas de EuVO_4 cuando este sensor se expone al aire ambiente o a vapores de compuestos orgánicos volátiles, es decir, vapores de etanol, de acetona y de tolueno.
 - La figura 6 representa la evolución de la intensidad de fluorescencia a 617 nm, después de una excitación a 270 nm, tal como se observa para un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de EuVO_4 cuando este sensor se expone sucesivamente al aire ambiente, a vapores de etanol y luego a vapores de peróxido de hidrógeno.
- 60 En el eje de abscisas se traza el tiempo (en segundos) y en el eje de ordenadas se traza la intensidad de fluorescencia a 617 nm (en unidades arbitrarias).

EXPOSICIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PARTICULARES

65 **Ejemplos:**

Ejemplo 1.

En este ejemplo, se prepara un sol acuoso de nanopartículas de EuVO_4 ($x = 0$ en la fórmula indicada anteriormente).

5 Se preparan en primer lugar las soluciones acuosas que contienen los precursores de óxidos, es decir, por un lado, una solución de nitrato de europio y, por otro lado, una solución de ortovanadato de sodio; luego, estas soluciones se mezclan a 60 °C.

10 La solución de nitrato de europio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara por disolución de 1,71 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 40 ml de agua.

15 La solución de ortovanadato de sodio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara a partir de 0,55 g de Na_3VO_4 que se vierten en 30 ml de agua. El pH de la solución de Na_3VO_4 se controla y ajusta, si es necesario, a un valor comprendido entre 12,3 y 12,8 por adición de hidróxido de sodio.

La solución de nitrato de europio se introduce en un matraz de Bicol cubierto por un refrigerante y un embudo de adición.

20 La solución de ortovanadato de sodio se coloca en esta redoma de adición y se añade gota a gota al contenido del matraz de Bicol, en agitación magnética. Después de la adición de toda la solución de ortovanadato, el sol obtenido se deja en agitación durante 30 minutos a 60 °C, en los que se desarrolla la reacción entre el nitrato de europio y el ortovanadato de sodio.

25 Después de este tiempo de reacción, el sol obtenido se vuelve a llevar a temperatura ambiente y luego se diluye 20 veces.

Entonces, este sol diluido se deja 30 minutos en un baño por ultrasonidos a fin de asegurar una buena dispersión de las partículas en una fase acuosa.

30 Luego, el sol diluido se somete a una operación de diálisis con el agua desionizada a fin de eliminar las sales.

El agua se renueva dos veces al día durante tres días.

35 Se obtiene finalmente un sol acuoso de nanopartículas de EuVO_4 a pH 6 aproximadamente, con un contenido másico inorgánico (es decir, de EuVO_4) de un 0,4 % aproximadamente, que se puede filtrar eventualmente antes de su uso.

Ejemplo 2.

40 En este ejemplo, se prepara un sol acuoso de nanopartículas de $\text{Y}_{0,5}\text{VO}_4\text{Eu}_{0,5}$ en presencia de citrato de sodio.

45 Se preparan en primer lugar las soluciones acuosas que contienen los precursores de óxidos, es decir, una solución de nitrato de europio, una solución de ortovanadato de sodio y una solución de nitrato de itrio, luego estas soluciones de precursores se mezclan con una solución de citrato de sodio a 60 °C.

La solución de nitrato de europio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara por disolución de 0,86 g de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ en 20 ml de agua.

50 La solución de ortovanadato de sodio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara a partir de 0,55 g de Na_3VO_4 que se vierten en 30 ml de agua. El pH de la solución de Na_3VO_4 se controla y ajusta, si es necesario, a un valor comprendido entre 12,3 y 12,8 por adición de hidróxido de sodio.

55 La solución de nitrato de itrio, cuya concentración es 0,1 M, se prepara a partir de 0,77 g de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y de 20 ml de agua.

La solución de citrato de sodio, cuya concentración es 0,1 M, se obtiene por disolución de 0,88 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ en 30 ml de agua.

60 Las soluciones de nitrato de europio y de nitrato de itrio se mezclan y se introducen en un matraz de Bicol cubierto por un refrigerante y un embudo de adición.

La solución de citrato de sodio se coloca en esta redoma de adición y se añade a continuación gota a gota al contenido del matraz de Bicol, en agitación magnética.

65 Se forma entonces un precipitado blanco de citrato de lantánido.

La solución de ortovanadato de sodio se coloca en el embudo de adición.

El precipitado blanco de citrato de lantánido se disuelve completamente a continuación por adición gota a gota de la solución de ortovanadato de sodio al contenido del Bicol, en agitación magnética.

5 Después de la adición completa de los diferentes reactivos, el sol se deja en agitación a 60 °C durante 30 minutos, en los que se desarrolla la reacción entre el nitrato de europio, el ortovanadato de sodio y el nitrato de itrio.

10 Después de este tiempo de reacción, el sol obtenido se lleva a temperatura ambiente y luego se somete a una operación de diálisis con el agua desionizada durante tres días, renovándose el agua dos veces al día a fin de eliminar las sales y el exceso de citrato de sodio.

15 Se obtiene entonces un sol acuoso estable, transparente e incoloro de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4: Eu_{0,5}$ a pH 7,5 aproximadamente, con un contenido másico inorgánico ($Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$) de un 0,5 % aproximadamente.

Ejemplo 3.

En este ejemplo, se prepara un sol hidroorgánico de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$.

20 El sol acuoso de nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$ del ejemplo 2 se coloca en una membrana semipermeable y luego se somete a una operación de diálisis con una solución que contiene una mezcla de agua y acetonitrilo en proporciones iguales.

25 El sol final conserva la estabilidad, lo mismo que las propiedades de fluorescencia del sol acuoso, pero permite la solubilización de peróxidos orgánicos como el TATP, por ejemplo.

Ejemplo 4.

En este ejemplo, se prepara una película delgada constituida por nanopartículas de $EuVO_4$.

30 A fin de realizar una película delgada de $EuVO_4$ a partir del sol del ejemplo 1, es necesario efectuar una transferencia de partículas en un disolvente orgánico.

35 El disolvente utilizado usualmente para la disposición de capas delgadas es el etanol, o una mezcla de etanol y agua.

40 El sol del ejemplo 1 se somete, por lo tanto, a una operación de diálisis con una mezcla compuesta por un 90 % de etanol absoluto y por un 10 % de agua desionizada durante 24 horas, mediante lo cual se obtiene un sol hidroalcohólico.

Las dos caras de un sustrato constituido por una lámina de vidrio, del tipo de lámina de microscopio, se revisten por inmersión del sustrato en el sol hidroalcohólico obtenido anteriormente a una velocidad de 15 $cm \cdot min^{-1}$ o por revestimiento centrífugo a una velocidad de 800 $tr \cdot min^{-1}$.

45 Se realiza un secado durante 5 minutos al aire libre a fin de eliminar los disolventes de la capa formada.

Ejemplo 5.

50 En este ejemplo, se estudia el efecto que tienen las soluciones de H_2O_2 que presentan diversas concentraciones sobre el espectro de emisión de una solución coloidal de $EuVO_4$.

Para observar el efecto de una solución de H_2O_2 sobre el espectro de emisión de una solución coloidal de $EuVO_4$, se preparan cubetas de cuarzo que contienen un volumen de líquido constante de 2,9 ml.

55 Contienen 1,5 ml de solución coloidal, una cantidad variable de peróxido de hidrógeno, es decir, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 120, 241, 362 y 1508 ppmv de H_2O_2 , y se completan con agua.

Una cubeta contiene solamente 1,5 ml de solución coloidal sin peróxido de hidrógeno.

60 Espectros de emisión de las soluciones: se adquieren mediante un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P®.

65 La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm. La abertura de las ranuras de entrada de los monocromadores es ajustable (de 1 a 5 nm). Se elige en función de la intensidad de emisión de las soluciones a fin de obtener una señal suficiente, sin saturar el sensor. Las cubetas de cuarzo están situadas en el portamuestras del espectrofluorímetro.

Los espectros de emisión obtenidos se presentan en la figura 1.

La figura 1 pone claramente de manifiesto la afinidad entre el material sensible y el agua oxigenada en solución.

5 Ejemplo 6.

En este ejemplo, se realizan los espectros de absorción (figura 2A) y de emisión (figura 2B) de una película delgada sólida constituida por nanopartículas de EuVO_4 , tal como la preparada en el ejemplo 4.

10 Los protocolos de adquisición de los espectros de absorción y de emisión se presentan a continuación.

Espectros de absorción de las películas: se adquieren mediante un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 900®.

15 Se utiliza un barrido estándar con una transmisión de entre 800 y 200 nm, con un intervalo entre los datos de 1 nm. El blanco se realiza al aire.

Espectros de emisión de las películas: se adquieren mediante un espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluoromax-P®.

20 La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm. La abertura de las ranuras de entrada de los monocromadores es ajustable (de 1 a 5 nm). Se elige en función de la intensidad de emisión de las películas a fin de obtener una señal suficiente, sin saturar el sensor. El sustrato de cuarzo sobre el que se dispone la película está situado en la cámara de medición con un ángulo de inclinación de 45° con respecto al haz de excitación incidente.

25 Los espectros de absorción y de emisión se presentan, respectivamente, en las figuras 2A y 2B.

Cabe señalar que estos espectros se refieren al EuVO_4 pero que los espectros son similares independientemente de cuál sea el contenido de Eu.

30 Ejemplo 7.

En este ejemplo, se lleva a cabo la detección de vapores de peróxido de hidrógeno con la ayuda de un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de EuVO_4 .

35 Se utiliza un espectrofluorímetro en modo "cinético", que permite medir la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda dada, denominada longitud de onda de medición, con una longitud de onda de excitación dada, en función del tiempo.

40 La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm, mientras que la longitud de onda de medición es de 617 nm.

Como se muestra en la figura 3, un sustrato de vidrio (31), sobre el que se ha depositado previamente una película de EuVO_4 (32) como se ha descrito en el ejemplo 4, se introduce en una cubeta de cuarzo (33), que está situada, a su vez, en el portamuestras del espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroMax®).

45 Todas las mediciones se realizan a temperatura ambiente y siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

Se empieza con la medición de la cinética a fin de verificar la estabilidad de la intensidad de fluorescencia de la película en ausencia de vapores de agua oxigenada.

50 Después de 30 minutos de exposición a los UV, la cubeta de cuarzo se satura con vapores de H_2O_2 vertiendo 0,5 ml de una solución acuosa de H_2O_2 a un 17,5 % de volumen en el fondo de la misma, sin que la solución de H_2O_2 (34) entre en contacto con la película, como se ilustra en la figura 3.

55 La cubeta se cierra rápidamente a continuación con la ayuda de Parafilm® (35) a fin de continuar con la medición de la cinética.

Se mide entonces la disminución de la fluorescencia a 617 nm debido a la interacción entre la película de EuVO_4 y los vapores de H_2O_2 .

60 La figura 4 representa la intensidad de fluorescencia en ausencia, y luego en presencia, de vapores de agua oxigenada. Durante los 1800 primeros segundos, la película de EuVO_4 no está expuesta a H_2O_2 a fin de verificar la estabilidad de la intensidad de fluorescencia de la película.

65 Después de 1800 segundos (tiempo t_1 en la figura 4), la solución de agua oxigenada se introduce en la cubeta (flecha F1 en la figura 4), que se vuelve a cerrar inmediatamente. La intensidad de fluorescencia disminuye entonces

considerablemente.

Ejemplo 8.

5 En este ejemplo, se pone de manifiesto la selectividad de un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de EuVO_4 frente a los peróxidos.

Se utiliza un espectrofluorímetro en modo "cinético", que permite medir la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda dada, denominada longitud de onda de medición, con una longitud de onda de excitación dada, en función del tiempo.

La longitud de onda de excitación utilizada es de 270 nm, mientras que la longitud de onda de medición es de 617 nm.

15 Un sustrato de vidrio, sobre el que se ha depositado previamente una película de EuVO_4 como se ha descrito en el ejemplo 4, se introduce en una cubeta de cuarzo, que está situada, a su vez, en el portamuestras del espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroMax®).

Todas las mediciones se efectúan a temperatura ambiente y siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

20 Se empieza con la medición de la cinética a fin de verificar la estabilidad de la intensidad de fluorescencia de la película.

Después de 10 minutos, la cubeta de cuarzo se satura con vapores de un disolvente orgánico, vertiendo 0,5 ml del disolvente en el fondo de la cubeta de cuarzo sin que el disolvente entre en contacto con la película, como en el ejemplo 7.

La cubeta se cierra rápidamente a continuación con la ayuda de Parafilm® y se continúa con la medición de la cinética. La evolución de la fluorescencia a 617 nm de la película de EuVO_4 se mide, por lo tanto, en presencia de una atmósfera saturada por los vapores del disolvente.

Se llevan a cabo tres ensayos, cada vez con un disolvente diferente, es decir, etanol, acetona y, luego, tolueno.

35 Se determina la intensidad de fluorescencia a 617 nm de la película de EuVO_4 en el tiempo t_0 y la intensidad de fluorescencia de la misma película a 617 nm en el tiempo t .

La figura 5 representa la evolución de I/I_0 en función del tiempo en segundos, en presencia de un disolvente (etanol, acetona o tolueno) en el fondo de la cubeta o cuando el sensor está expuesto sencillamente al aire ambiente antes de la adición de cualquier compuesto interferente.

40 Las mediciones en presencia de diferentes disolventes y al aire ambiente se han efectuado separadamente, pero se dan a conocer en el mismo gráfico para facilitar la comparación.

45 La relación I/I_0 se mantiene, de modo global, constante. El sensor es, por lo tanto, selectivo frente a los peróxidos y los disolventes no crean ninguna interferencia.

Ejemplo 9.

50 En este ejemplo, un sustrato de vidrio, sobre el que se ha depositado previamente una película de EuVO_4 como se ha descrito en el ejemplo 4, se introduce en una cubeta de cuarzo, que está situada, a su vez, en el portamuestras del espectrofluorímetro (Horiba Jobin Yvon FluoroMax®).

Todas las mediciones se efectúan a temperatura ambiente y siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

55 La película se expone en primer lugar al aire ambiente, hasta un tiempo t_2 (300 s) en el que el etanol se introduce en la cubeta (flecha F2 de la figura 6).

Después de la exposición del sensor a los vapores de etanol durante 1800 segundos, algunas gotas de peróxido de hidrógeno se introducen (flecha F3 de la figura 6) en la cubeta en el tiempo t_3 (2100 s), siempre sin que la película entre en contacto con el líquido.

Se continúa con la medición de la intensidad de fluorescencia de la película de EuVO_4 y sus variaciones se dan a conocer en la figura 6.

65 Esta figura representa, por lo tanto, la evolución de la relación I/I_0 en función del tiempo cuando la película está colocada en la cubeta vacía durante 300 segundos, en presencia de etanol durante 1800 segundos, luego en

presencia de peróxido de hidrógeno durante 2100 segundos.

La figura 6 muestra que la intensidad de fluorescencia disminuye después de la exposición al peróxido de hidrógeno. Esto indica que el sensor ofrece una buena sensibilidad y una especificidad muy grande con respecto a los peróxidos, a pesar de la presencia de disolventes orgánicos.

Ejemplo 10.

En este ejemplo, se pone de manifiesto la estabilidad en el tiempo de los comportamientos de un sensor óptico que comprende una película delgada constituida por nanopartículas de EuVO_4 .

En este ejemplo, se utiliza un sensor idéntico al de los ejemplos 4 y 7 a 9.

El día de su realización, el sensor se expone a vapores de peróxido de hidrógeno, en atmósfera saturada en la cubeta de medición, durante 10 minutos.

Se anota entonces I_0 , el valor de la intensidad de fluorescencia. Este sensor se almacena a continuación durante 100 días al aire ambiente y a la luz del día. Luego se realiza una nueva medición bajo la exposición de vapores saturados de peróxido de hidrógeno durante 5 minutos. Se mide entonces la intensidad de fluorescencia.

Al ser idénticos los valores I_0 e I_{100} , del orden de $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^7$, se puede concluir que los comportamientos de fluorescencia del sensor son estables durante largos periodos de tiempo, superiores a 3 meses en este caso, y sin tomar precauciones particulares en cuanto a las condiciones de conservación de este sensor, contrariamente a los materiales orgánicos usuales. La intensidad de fluorescencia a 617 nm de una película de EuVO_4 excitada a 270 nm se conserva, por lo tanto, a pesar de un almacenamiento al aire y a la luz del día. El material tiene, por lo tanto, una vida útil superior a tres meses bajo la exposición a la luz del día.

REFERENCIAS

- [1] S. Yao, S. Yuang, J. Xu, Y. Wang, J. Luo, S. Hu, *Applied Clay Science*, 33, 35, 2006
- [2] (a) J.G. Hong, J. Maguhn, D. Freitag, A. Kettrup, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, 124, 1998
(b) R. Schulte-Ladbeck, P. Kolla, U. Karst, *Analyst*, 127, 1352, 2002
- [3] D. Lu, A. Cagan, R. Minoz, T. Tangkuaram, J. Wang, *Analyst*, 131, 1279, 2006
- [4] F. Bohrer, C. Colesniuc, J. Park, I. Schuller, A. Kummel, W. Trogler, *Journal of American Chemical Society*, 130, 3712, 2008
- [5] C. Guzman, G. Orozco, Y. Verde, S. Jimenez, L.A. Godinez, E. Juaristi, E. Bustos, *Electrochimica Acta*, 54, 1728, 2009
- [6] D. Laine, C. Roske, F. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, 608, 56, 2008
- [7] R. Munoz, D. Lu, A. Cagan, J. Wang, *Analyst*, 132, 560, 2007
- [8] A. Mills, P. Grosshans, E. Snadden, *Sensors and Actuators B*, 136, 458, 2009
- [9] A. Apblett, B. Kiran, S. Malka, N. Materer, A. Piquette, *Ceram Trans*, 172, 29, 2005
- [10] J. Sanchez, W. Trogler, *Journal of Material Chemistry*, 18, 5134, 2008
- [11] M. Germain, M. Knapp, *Inorganic Chemistry*, 47, 9748, 2008
- [12] S. Malashikhin, N. Finney, *Journal of the American Society*, 130, 12846, 2008
- [13] X. Shu, Y. Chen, H. Yuang, S. Gao, D. Xiao, *Anal. Chem.*, 79(10), 3695, 2007
- [14] D. Casanova, C. Bouzigues, T.L. Nguyễn, R.O. Ramodiharilafy, L. Bouzahir-Sima, T. Gacoin, J.P. Boilot, P.L. Tharoux, A. Alexandrou, *Nature Nanotechnology*, 4, 581, 2009
- [15] P. Belleville, *C R. Chimie*, 13, 97, 2010
- [16] H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, *Journal of Material Chemistry*, 17, 758, 2007
- [17] M. Yu, J. Lin, F. Fang, *Chemistry of Materials*, 17, 1783, 2005
- [18] Q. Zhou, L. Zhang, H. Fan, L. Wu, Y. Lv, *Sensors and Actuators B*, 144, 192, 2010
- [19] FR-A-2 703 791
- [20] Rouquérol et al., *Pure & Applied Chemistry*, 66(8), 1994, pages 1739-1758
- [21] Sanchez-Pedrono, *Anal. Chem. Acta*, 182, 285, 1986
- [22] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Ed. WILEY VCH, New York, 2002.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel, como material sensible en un sensor químico para la detección o la dosificación de vapores de uno o varios compuestos o moléculas diana, en el que las nanopartículas se presentan en el sensor en forma de un sol de nanopartículas en un disolvente.
- 10 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sol de nanopartículas presenta una concentración de nanopartículas del 0,01 % al 4 % en masa.
- 15 3. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el disolvente se selecciona de agua; disolventes orgánicos tales como alcoholes alifáticos 1 a 6 C, acetonitrilo, tetrahidrofurano, tolueno; y mezclas de los mismos.
- 20 4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sol de nanopartículas se pulveriza en forma de chorro, nebulizado o niebla.
- 25 5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sol de nanopartículas está en forma de una película delgada, por ejemplo, una película delgada que cubre al menos una o las dos caras de un sustrato plano.
- 30 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la película delgada de sol de nanopartículas tiene un espesor de 2 nanómetros a 10 micrómetros, preferiblemente de 2 nanómetros a un micrómetro.
- 35 7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que las nanopartículas son nanopartículas de $Y_xVO_4Eu_{1-x}$, donde x tiene un valor de 0 a 0,995; preferiblemente las nanopartículas se seleccionan de las nanopartículas de $EuVO_4$, y las nanopartículas de $Y_{0,5}VO_4Eu_{0,5}$.
- 40 8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que las nanopartículas tienen un tamaño, por ejemplo, un diámetro, de 2 a 100 nm, preferiblemente de 10 nm a 20 nm.
- 45 9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que las nanopartículas del al menos un óxido del al menos un metal de transición dopado con una tierra rara están, cada una de ellas, recubiertas de una capa delgada de sílice obtenida por un procedimiento sol-gel, presentando, preferiblemente, la capa delgada de sílice un espesor de 1 a 10 nanómetros.
- 50 10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sílice está funcionalizada por grupos químicos.
- 55 11. Uso de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en las que el sensor es un sensor gravimétrico, preferiblemente un sensor de microbalanza de cuarzo; o un sensor óptico de fluorescencia.
- 60 12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el sensor es un multisensor que comprende varios sensores elementales seleccionados de sensores ópticos de fluorescencia y sensores gravimétricos, siendo al menos uno de dichos sensores elementales un sensor que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel, como material sensible; estando dichas nanopartículas presentes en el sensor en forma de un sol de nanopartículas en un disolvente.
- 65 13. Uso de acuerdo con una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en el que el o los compuesto(s) o molécula(s) diana se seleccionan entre contaminantes atmosféricos, explosivos y precursores de explosivos; preferiblemente el o los compuesto(s) o molécula(s) diana se seleccionan entre peróxidos; más preferiblemente el o los compuesto(s) o molécula(s) diana se seleccionan entre peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos y peróxidos de cetonas, tales como triperóxido de triacetona y hexametileno triperóxido de diamina.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que se lleva a cabo la detección o la dosificación selectiva de peróxidos frente a compuestos orgánicos volátiles.
15. Sensor químico que comprende nanopartículas de al menos un óxido de al menos un metal de transición dopado con una tierra rara, obtenidas por un procedimiento sol-gel, como material sensible; en el que las nanopartículas están presentes en el sensor en forma de un sol de nanopartículas en un disolvente.
16. Sensor de acuerdo con la reivindicación 15, que es un sensor gravimétrico, preferiblemente un sensor de microbalanza de cuarzo; o un sensor de fluorescencia.
17. Sensor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, que está destinado a la detección del peróxido de hidrógeno.

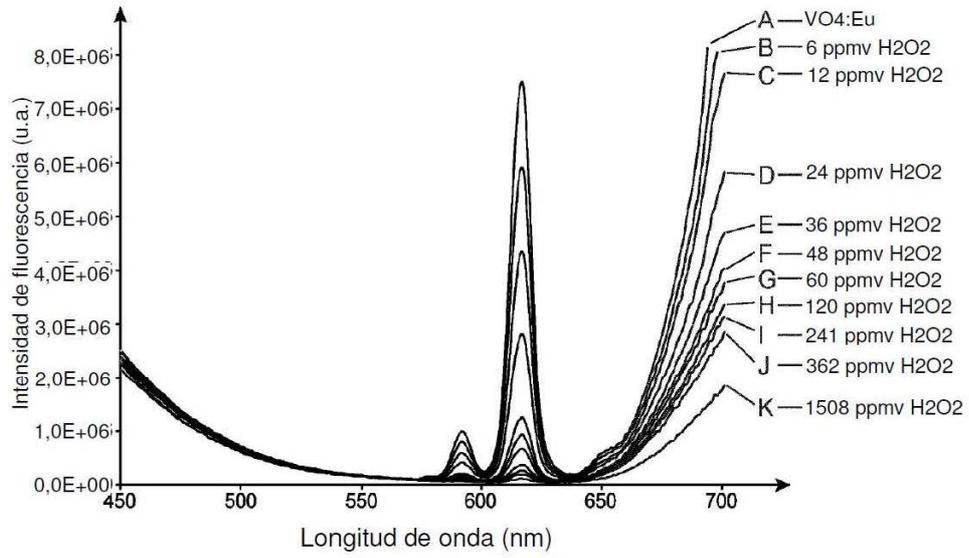


FIG.1

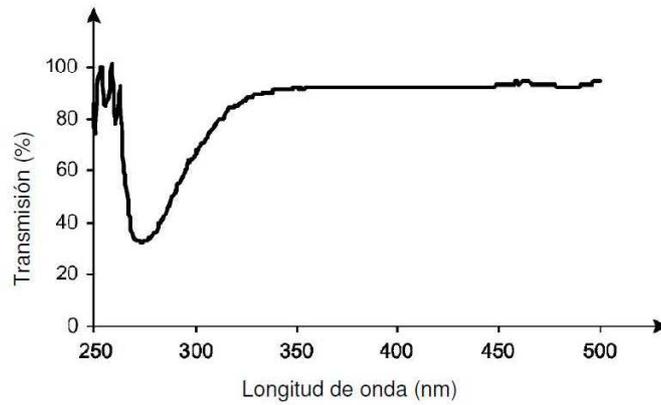


FIG.2A

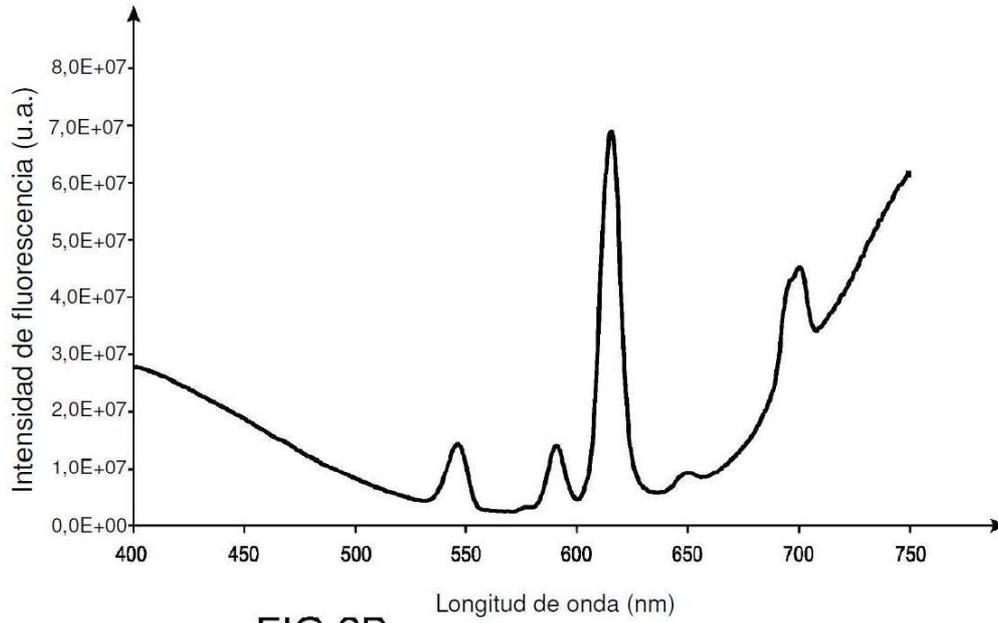


FIG. 2B

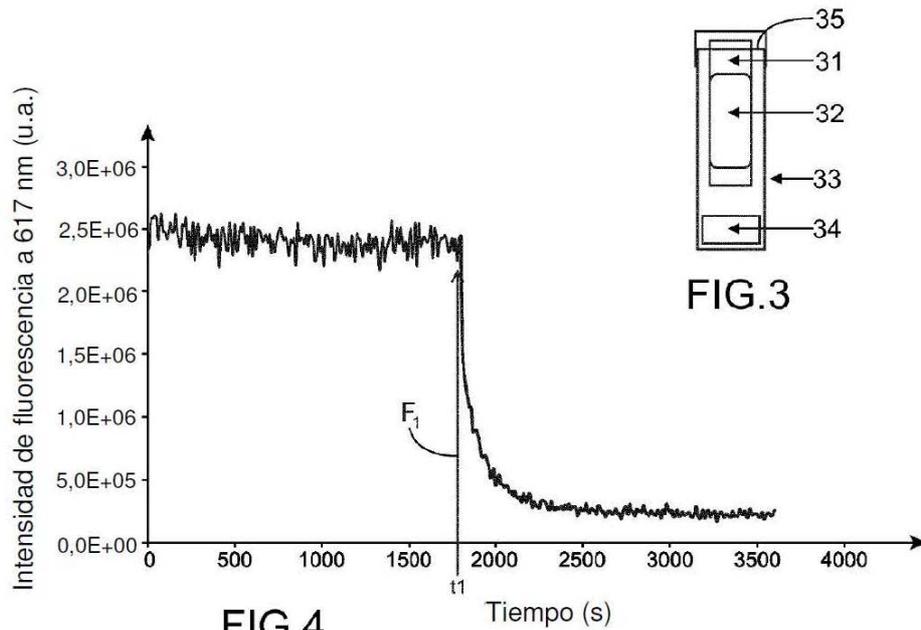


FIG. 4

FIG. 3

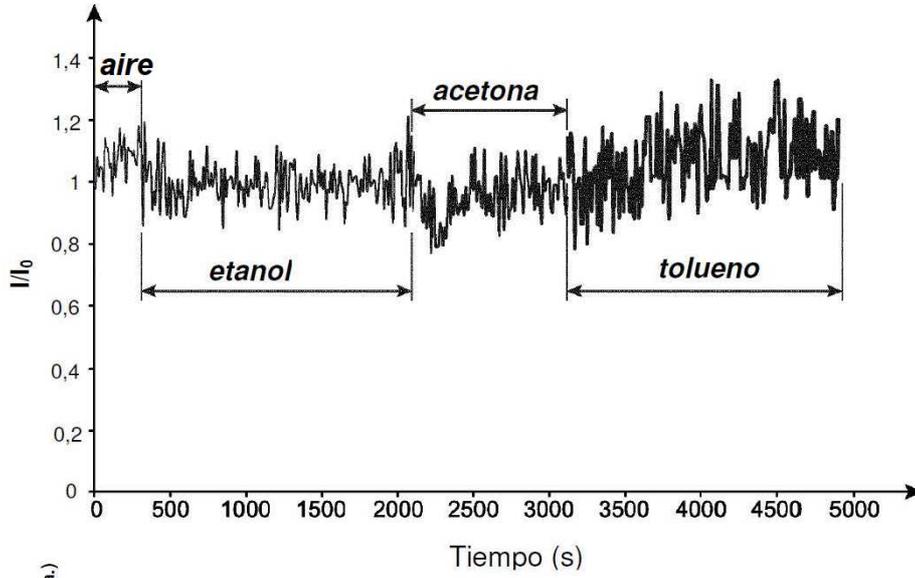


FIG.5

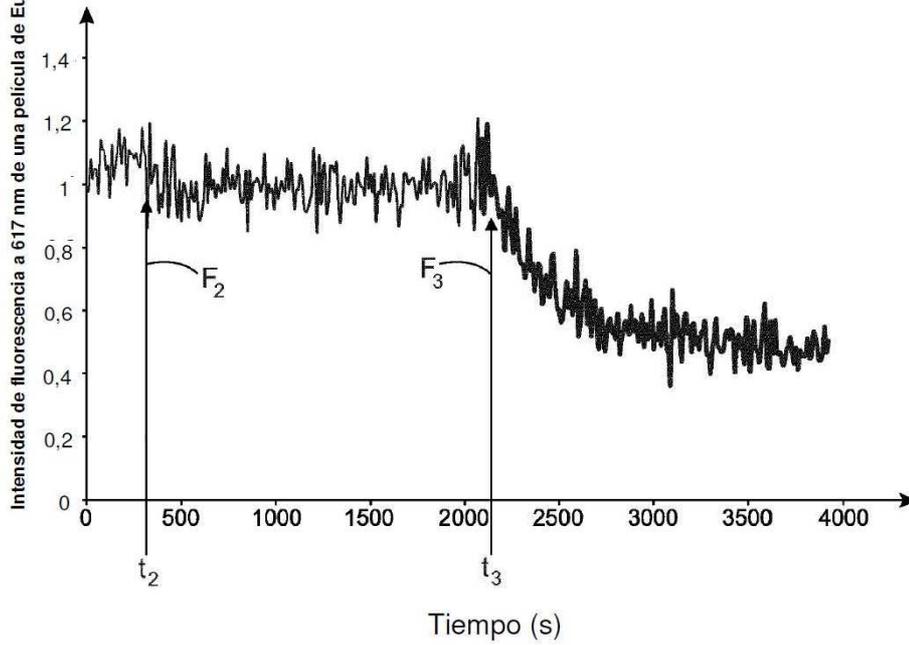


FIG.6