

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240252**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423126**

(22) Data zgłoszenia: **10.10.2017**

(51) Int.Cl.

B82Y 15/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

G01N 33/53 (2006.01)

G01N 27/00 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

(54) **Nanorozmiarowy czujnik jonów rtęci i sposób jego otrzymywania
oraz sposób wykrywania jonów Hg**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

23.04.2019 BUP 09/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

07.03.2022 WUP 10/22

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF SZCZUBIAŁKA, Krzywaczka, PL

MARIA NOWAKOWSKA, Kraków, PL

**JOANNA LEWANDOWSKA-ŁAŃCUCKA,
Wolbrom, PL**

AGNIESZKA IWANOWSKA, Tarnobrzeg, PL

MAGDALENA WYTRWAŁ-SARNA, Kraków, PL

ŁUCJA RODZIK, Puławy, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Rafał Witek

PL 240252 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest hybrydowy nanorozmiarowy czujnik jonów rtęci Hg^{2+} typu „turn-on” o wysokiej czułości oparty na kropkach kwantowych CdTe i polialiloaminie funkcjonalizowanej grupami tyminowymi. Drugim przedmiotem wynalazku jest sposób wykrywania jonów rtęci za pomocą czujnika. Trzecim przedmiotem jest sposób otrzymywania nanorozmiarowego czujnika jonów rtęci. Wynalazek znajduje zastosowanie w analizach przemysłowych, środowiskowych i biomedycznych (np. toksykologicznych), również w przypadkach, gdy konieczne jest uzyskanie potwierdzenia obecności rtęci w obecności innych metali.

Stan techniki

Metale ciężkie są bardzo istotne dla zdrowia i funkcjonowania organizmów żywych, zarówno dla flory jak i fauny. Można je podzielić na dwie kategorie: niezbędne dla funkcjonowania organizmu (np. cynk, miedź czy żelazo) oraz zbędne, czy wręcz szkodliwe, dla procesów fizjologicznych (np. kadm, ołów, rtęć czy arsen). Jednym z najbardziej toksycznych jest rtęć. Zatrucie rtęcią u człowieka może wywołać wiele zaburzeń, takich jak np. uszkodzenia mózgu, nerek, zaburzenia funkcji poznawczych i zaburzenia motoryki. Rtęć jest szczególnie niebezpieczna w swej bardzo stabilnej formie, tj. w postaci jonów Hg^{2+} . W tej postaci jest ona dobrze rozpuszczalna w wodzie, a przez to łatwo wchłaniana przez organizmy żywe. Zagrożenie rtęcią spowodowało jej rugowanie z wielu zastosowań (np. termometry rtęciowe, amalgamaty dentystyczne) i procesów technologicznych, lecz pomimo to jest ona szeroko stosowana a przez to obecna również w środowisku. Powoduje to konieczność opracowywania coraz to lepszych i dokładniejszych metod oznaczania rtęci w próbkach przemysłowych, środowiskowych i biomedycznych. Tradycyjne metody (ASA, ESA, ICPMS), co prawda charakteryzują zdolnością wykrywania rtęci przy niskich stężeniach, ale mają także wady. Do przeprowadzenia oznaczenia konieczne jest przygotowanie próbki, często skomplikowane. Sam sprzęt wymaga doświadczonego personelu oraz jest trudny w transporcie, co czyni go niemożliwym do zastosowania w warunkach polowych.

W związku z tym opracowywane są metody i narzędzia, które umożliwiają wykonanie oznaczenia w sposób małoinwazyjny, prosty, nie wymagający specjalistycznej wiedzy z zakresu obsługi sprzętu oraz charakteryzujące się zdolnością detekcji przy bardzo niskich stężeniach jonów. Detekcja jonów rtęci powinna być możliwa także w obecności jonów innych metali ciężkich i nie wymagać dodatkowych czynności jak np. ich maskowanie (za pomocą cyjanków czy kompleksonów).

W publikacji „*Turn-on fluorescent sensor for Hg^{2+} based on single-stranded DNA functionalized Mn:CdS/ZnS quantum dots and gold nanoparticles by time-gated mode*” (Anal. Chem. 85 (2013) 1164–1170) autorzy przedstawili ultraczuły czujnik fluorescencyjny typu „turn on” do oznaczania jonów Hg^{2+} . Opracowany czujnik bazuje na rozpuszczalnych w wodzie fluorescencyjnych kropkach kwantowych (Mn:CdS/ZnS) do których została przyłączona 33-merowa pojedyncza nić DNA o dużej zawartości tyminy (nić A). Drugim składnikiem sensora były nanocząstki złota funkcjonalizowane 10-merową pojedynczą nicią DNA (nić B). W nieobecności jonów rtęci w roztworze nici A i B tworzą dwuniciową strukturę hybrydową, wskutek czego nanocząstki złota zostają związane w bliskiej odległości z kropkami kwantowymi Mn:CdS/ZnS, przez co skutecznie wygaszają fluorescencję tych ostatnich. Gdy w roztworze pojawiają się jony rtęci tworzą one kompleksy z grupami tyminowymi w obrębie struktury nici A (kompleksy tymina- Hg^{2+} -tymina), wskutek czego nić A zawija się tworząc strukturę spinki do włosów (ang. *hairpin structure*). W rezultacie następuje rozpad hybrydy, którą tworzą nić A i nić B i odszczepienie nanocząstek złota. Wzrost odległości pomiędzy kropkami kwantowymi Mn:CdS/ZnS a nanocząstkami złota powoduje spadek zdolności nanocząstek złota do wygaszania fluorescencji Mn:CdS/ZnS, przez co wydajność kwantowa fluorescencji tych ostatnich silnie wzrasta. W publikacji tej zastosowano inne QD oraz inną zasadę detekcji jonów Hg^{2+} . Sensor ten wymaga obecności dwóch typów nanoobiektów, tj. kropek kwantowych Mn:CdS/ZnS i nanocząstek złota, a ponadto do jego konstrukcji konieczne jest zastosowanie trudnego w syntezie DNA. Inna publikacja „*Sensitive and Selective Sensor for Biotinols in the Cell Based on the Recovered Fluorescence of the CdTe Quantum Dots-Hg(II) System*” (Anal. Chem., 2009, 81 (13), pp 5569–5573) przedstawia selektywny czujnik biotiole, takich jak glutation (GSH), homocysteina (Hcy) oraz cysteina (Cys).

Podstawowym elementem tego sensora są kropki kwantowe CdTe, z którymi skoniugowane są jony Hg^{2+} wygaszające ich fluorescencję. Obecność biotiole wykrywana jest przez ten sensor na zasadzie zwiększenia wydajności fluorescencji kropek kwantowych CdTe. Następuje ono wskutek odłączenia się jonów Hg^{2+} od kropek kwantowych CdTe w układzie CdTe- Hg(II) i ich preferencyjnego wiązania się z grupami -SH tioli. W publikacji zastosowano odwrotny schemat do analizowanego, tj. wykrywane

są związki organiczne (biotole) poprzez reakcję z Hg(II) , a nie Hg(II) poprzez reakcję ze związkami organicznymi (tyminą). Ponadto w publikacji nie sugeruje się pokrywania CdTe polialliloaminą o wysokim stopniu podstawienia grupami tyminowymi. Z kolei artykuł „*Ratiometric fluorescence detection of mercuric ion based on the nanohybrid of fluorescence carbon dots and quantum dots*” (Analytica Chimica Acta, 786 (2013), 146–152) dotyczy nanohybrydowej ratiometrycznej sondy fluorescencyjnej zawierającej dwa funkcjonalne składniki, tj. kropki węglowe (C-dots) oraz hydrofilowe kropki kwantowe CdSe@ZnS modyfikowane karboksylometyloдитiokarbaminianem (GDTC-ODs). Powstała przez zmieszanie sonda wykazywała emisję przy długościach fali 436 nm oraz 629 nm. Ze względu na silną zdolność chelatacji jonów Hg^{2+} przez GDTC (obecny na powierzchni OD) fluorescencja układu GDTC-ODs w obecności jonów Hg^{2+} ulega wygaszeniu selektywnemu, tj. emisja C-dots nie jest przez te jony wygaszana. Dzięki temu obserwowana jest zmiana koloru światła fluorescencji z czerwonego na niebieskie. Granica wykrywalności tego układu wynosi 10^{-7} M. W publikacji zastosowano odmienny schemat detekcji (układ dwóch składników funkcjonalnych), odmiennie kropki kwantowe oraz odmienny związek do funkcjonalizowania kropek kwantowych. Natomiast w publikacji „*Synthesis of cysteamine-coated CdTe quantum dots and its application in mercury (II) detection*” (Analytica Chimica Acta, 757 (2012), 63–68) została przedstawiona synteza kropek kwantowych CdTe funkcjonalizowanych cysteaminą (CA- CdTe QDs). Fluorescencja kropek kwantowych o długości fali 520 nm wygaszana jest zarówno przez jony miedzi Cu^{2+} jak i jony rtęci Hg^{2+} . W celu selektywnego wykrywania Hg^{2+} w obecności jonów Cu^{2+} sensor ten wymaga zastosowania jonów cyjankowych eliminujących interferencję jonów Cu^{2+} . W optymalnych warunkach uzyskano odpowiedź proporcjonalną liniowo do logarytmu stężenia Hg^{2+} w zakresie 0,08–3,33 μM , z limitem wykrywalności wynoszącym 0,07 μM . W publikacji zastosowane te same kropki kwantowe, jednakże w porównaniu z przedmiotowym wynalazkiem istnieją zasadnicze różnice. Kropki w opisywanej publikacji pokryte odmiennym związkiem, nie wykazano pełnej selektywności wykrywania względem jonów Cu^{2+} (i przypuszczalnie jonów innych metali), a uzyskany limit wykrywania jest znacząco wyższy od limitu wykrywania analizowanego sensora. Zasadnicza jednak różnica polega na tym, że w sensor w opisywanej publikacji jest sensorem typu „turn-off”, tj. obecność jonów Hg^{2+} powoduje zanik sygnału (w tym wypadku fluorescencji wskutek jej wygaszenia), natomiast w przypadku przedmiotowego wynalazku obecność jonów Hg^{2+} w analizowanym układzie sygnalizowana jest pojawieniem się (wzrostem intensywności) fluorescencji.

Problem techniczny

Problemem stawianym przed niniejszym wynalazkiem jest detekcja jonów rtęci przez czujnik, który to będzie charakteryzować się możliwością oznaczenia jonów rtęci przy bardzo niskich jej stężeniach w próbce, bardzo wysoką selektywnością w obecności innych jonów oraz obserwowalnym pojawieniem się efektu fizycznego (tj. fluorescencji) pozwalającym wnioskować o obecności jonów rtęci w roztworze. Nieoczekiwanie wspomniane problemy techniczne rozwiązał prezentowany wynalazek.

Istota wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nanorozmiarowy czujnik jonów rtęci Hg^{2+} charakteryzujący się tym, że ma postać wodnej zawiesiny zawierającej kropki kwantowe CdTe otoczone warstwą polimeru zawierającego polialliloaminę sfunkcjonalizowaną tyminą, przy czym stopień sfunkcjonalizowania wynosi od 30 do 50%, korzystnie 41%, natomiast stężenie w zawieszynie kropek kwantowych CdTe otoczonych warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą wynosi od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób wykrywania jonów rtęci Hg^{2+} w roztworze charakteryzujący się tym, że:

a) kontaktuje się badany roztwór z czujnikiem w postaci wodnej zawiesiny zawierającej kropki kwantowe CdTe otoczone warstwą polimeru zawierającego polialliloaminę sfunkcjonalizowaną tyminą, przy czym stopień sfunkcjonalizowania wynosi od 30 do 50%, korzystnie 41%, natomiast stężenie w zawieszynie kropek kwantowych CdTe otoczonych warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą wynosi od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL,

b) obserwuje się zmianę intensywności fluorescencji czujnika przy długości fali 555–560 nm, przy czym wzrost intensywności fluorescencji czujnika świadczy o obecności Hg^{2+} w badanym roztworze,

przy czym w etapie a) wykrywa się stężenia rtęci Hg^{2+} wynoszące co najmniej 10^{-18} M w roztworze wodnym, korzystnie co najmniej 10^{-15} M.

Kolejnym przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanorozmiarowego czujnika jonów rtęci charakteryzujący się tym, że miesza się wodną zawiesinę kropek kwantowych CdTe o stężeniu od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL z roztworem wodnym polimeru zawierającego polialliloaminę sfunkcjonalizowaną tyminą o stężeniu od 0,0005 mg/ml do 0,02 mg/ml, przy czym zawiesinę kropek kwantowych i roztwór polimeru miesza się przez od 5 do 48 godzin, korzystnie przez 24 godziny i następnie izoluje się zawarte w zawiesinie uzyskane kropki kwantowe CdTe otoczone warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą, po czym uzyskuje się ich zawiesinę wodną, przy czym stężenie w zawiesinie kropek kwantowych CdTe otoczonych warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą wynosi od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL.

Szczegółowy opis wynalazku

Wynalazek opisany w niniejszym zgłoszeniu dotyczy czujnika, który stanowią kropki kwantowe CdTe (QD_{CdTe}) pokryte polialliloaminą podstawioną grupami tyminowymi (PAA-T41) do wykrywania jonów Hg^{2+} w roztworach wodnych oraz sposobu jego otrzymywania.

Budowa przykładowego nanosensora jonów rtęci według wynalazku została przedstawiona na Fig. 1.

Nanosensor według wynalazku jest zbudowany z kropek kwantowych CdTe (dalej QD_{CdTe}), których średnica wyznaczona za pomocą mikroskopii sił atomowych wynosiła $2,5 \pm 0,5$ nm, natomiast średnica hydrodynamiczna, wyznaczona za pomocą dynamicznego rozpraszania światła wynosiła $119,7 \pm 2,2$ nm. QD_{CdTe} zostały pokryte polialliloaminą sfunkcjonalizowaną tyminą (PAA-T41), w której stopień podstawienia grup aminowych wynosił 30–50%, korzystnie 41%.

Wynalazek znajduje zastosowanie w analizach przemysłowych, środowiskowych i biomedycznych (np. toksykologia, medycyna sądowa), gdzie konieczne jest szybkie oznaczenie jakościowe i/lub ilościowe jonów rtęci w postaci Hg^{2+} .

Kolejnym przedmiot wynalazku dotyczy sposobu wykrywania jonów rtęci. Badany roztwór kontaktuje się z czujnikiem, przy czym wzrost intensywności fluorescencji czujnika świadczy o obecności Hg^{2+} w badanym roztworze (Fig. 5a–5b). Wzrost ten zależy w przybliżeniu liniowo od $\log[Hg^{2+}]$.

Kolejny przedmiot wynalazku dotyczy sposobu otrzymywania nanorozmiarowego sensora do detekcji jonów rtęci.

Zgodnie z korzystną realizacją, w pierwszym etapie została zsyntetyzowana polialliloaminą (PAA) sfunkcjonalizowana grupami tyminowymi (PAA-T41) o stopniu podstawienia korzystnie 41%. Następnie otrzymane wcześniej, kropki kwantowe tellurku kadmu (QD_{CdTe}) zostały zmieszane z roztworem PAA-T41 o stężeniu 0,0005–0,02 mg/ml w celu pokrycia ich powierzchni tym polimerem. Otrzymane kropki kwantowe pokryte sfunkcjonalizowanym polimerem ($QD_{CdTe}/PAA-T41$) naświetlane promieniowaniem o długości fali 350 nm emitują fluorescencję o długości fali około 555–560 nm.

Intensywność tej fluorescencji znacznie rośnie w obecności jonów Hg^{2+} (Fig. 4b), natomiast maleje lub pozostaje niezmienną w obecności jonów innych metali (Fig. 6).

Rysunek przedstawia realizację wynalazku czujnika do detekcji jonów rtęci, przy czym na kolejnych figurach przedstawione zostały:

Fig. 1 – schemat budowy czujnika według wynalazku;

Fig. 2 – schemat otrzymywania i działania tego czujnika,

Fig. 3 – a) widma emisji fluorescencji QD_{CdTe} ($CQD_{CdTe} = 0,125$ mg/ml) w nieobecności (—) i w obecności PAA-T41 o stężeniu 0,0050 (---), 0,025 (—●—) i 0,050 mg/ml (.....) i b) zależność względnej intensywności fluorescencji kropek kwantowych QD_{CdTe} w maksimum emisji (555–560 nm) od stężenia PAA-T41 (gdzie I_0 to intensywność QD_{CdTe} w nieobecności PAA-T41);

Fig. 4 – widma emisji fluorescencji wodnych zawiesin kropek kwantowych o stężeniu 0,185 mg/ml a) niepokrytych (QD_{CdTe}) i b) pokrytych polimerem PAA-T41 ($QD_{CdTe}/PAA-T41$) o stężeniu 0,025 mg/ml zmierzone w obecności różnych stężeń jonów Hg^{2+} w zakresie 10^{-13} – 10^{-7} M oraz c) odpowiednie zależności względnej intensywności fluorescencji QD_{CdTe} (●) i $QD_{CdTe}/PAA-T41$ (■) od $\log[Hg^{2+}]$;

Fig. 5 – widma emisji fluorescencji $QD_{CdTe}/PAA-T41$ otrzymanych poprzez pokrywanie QD_{CdTe} ($CQD_{CdTe} = 0,125$ mg/ml) polimerem PAA-T41 ($C_{PAA-T41} = 0,025$ mg/ml) przez a) 5 h i b) 24 h zmierzone w obecności różnych stężeń jonów Hg^{2+} w zakresie 10^{-13} – 10^{-7} M oraz c) odpowiednie zależności względnej intensywności fluorescencji QD_{CdTe} pokrywanych PAA-T41 przez 5 h (■) i 24 h (●);

Fig. 6 – zależność intensywności fluorescencji kropek kwantowych $QD_{CdTe}/PAA-T41$ od stężenia Hg^{2+} (■), Mg^{2+} (●), Ni^{2+} (▲), Zn^{2+} (▼) i Cd^{2+} (◆) w wodzie.

Ponadto sposób realizacji wynalazku przedstawiają poniższe przykłady.

Przykład 1. Sposób otrzymywania i działanie czujnika jonów Hg^{2+}

Budowa czujnika jonów Hg^{2+} została zaprezentowana na Fig. 1.

Sposób otrzymywania i działanie czujnika jonów Hg^{2+} przedstawiono na Fig. 2.

Czujnik składa się z kropek kwantowych tellurku kadmu (QD_{CdTe}), na których powierzchni została osadzona polialliloaminą (PAA) podstawiona grupami tyminowymi. Stopień podstawienia grup aminowych tyminą w polialliloaminie wynosi korzystnie 41%. W obecności jonów Hg^{2+} , które tworzą kompleksy z grupami tyminowymi, wzmocnieniu ulega intensywność fluorescencji kropek kwantowych tellurku kadmu pokrytych sfunkcjonalizowanym polimerem, obserwowana zwłaszcza przy naświetlaniu promieniowaniem o długości fali 350 nm i pomiarze emitowanej fluorescencji o długości fali około 555–560 nm.

Przykład 2. Modyfikacja polimeru

Kwas tym ino-1-octowy (4,29 g) rozpuszczono w 90 mL 0,2 M buforu MES (kwas 2-(N-morfolino)etanosulfonowy) zawierającego 0,3 M NaCl o pH 6,5 i dodano 3,2 mL N-(3-dimetyloaminopropyl)-N'-etylokarbodiimidu (EDC). Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 1 h, a następnie dodano 1-hydroksy-2,5-pirolidynodion (NHS, 0,4 g) i kontynuowano mieszanie przez 2 h w temperaturze otoczenia. Po tym czasie dodano wkraplając 70 mL roztworu polialliloaminy (PAA, 2 g) w 0,2 M buforze MES o pH 6,5 zawierającym 0,3 M NaCl. Kontynuowano mieszanie przez 4 dni w temperaturze otoczenia. Mieszaninę oczyszczono poprzez dializę względem wody prowadzoną przez 7 dni. Produkt, tj. polialliloaminę o stopniu podstawienia grupami tyminowymi wynoszącym 41% (PAA-T41), wyodrębniono poprzez liofilizację. Wydajność reakcji wynosiła 43%.

Przykład 3. Otrzymywanie kropek kwantowych tellurku kadmu (QD_{CdTe})

Stabilną zawiesinę kropek kwantowych tellurku kadmu (QD_{CdTe}) otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy jonami Cd^{2+} a NaHTe w obecności kwasu tioglikolowego (TGA) jako stabilizatora w następujący sposób. W 100 ml wody dejonizowanej rozpuszczono CdCl_2 (90 mg, 0,49 mmol) a następnie mieszając wkroplono małymi porcjami 66,7 μL (0,96 mmol) roztworu TGA. pH powstałej mieszaniny zostało zwiększone do 11,2 poprzez dodanie 10,0 M wodorotlenku sodu. Następnie przez mieszaninę przepuszczano azot przez 30 minut. W osobnej reakcji otrzymano NaHTe w wyniku reakcji pomiędzy tetrahydroboranem sodu (150 mg, 4,0 mmol) a tellurem (25,5 mg, 0,20 mmol). Reakcję prowadzono w atmosferze argonu do momentu zmiany koloru zawiesiny na lekko różowy. Świeżo sporządzony NaHTe wstrzyknięto do roztworu CdCl_2 i prowadzono reakcję w temperaturze 95°C przez 1 h w atmosferze azotu. Roztwór zmienił kolor na pomarańczowy. Powstałe QD_{CdTe} zostały wytrącone 2-propanolem i osuszone w piecu próżniowym w temperaturze pokojowej.

Przykład 4. Pokrywanie kropek kwantowych QD_{CdTe} polialliloaminą podstawioną grupami tyminowymi (PAA-T41)

Kropki kwantowe QD_{CdTe} pokryte polialliloaminą funkcjonalizowaną tyminą ($\text{QD}_{\text{CdTe}}/\text{PAA-T41}$) zostały otrzymane poprzez zmieszanie wodnej zawiesiny QD_{CdTe} o stężeniu 0,125 albo 0,185 mg/mL z wodnym roztworem PAA-T41 o stężeniu 0,0005–0,02 mg/mL, korzystnie 0,025 mg/mL. Całość mieszano przez 5 albo 24 h w ciemności na łaźni lodowej.

Przykład 5. Sposób wykrywania jonów Hg^{2+}

Otrzymany jak w przykładzie 4 nanosensor poddano próbom. Sporządzono 10 ml zawiesiny wodnej kropek kwantowych CdTe niepokrytych polimerem PAA-T41 (QD_{CdTe}) o stężeniu 0,185 mg/ml (układ porównawczy) oraz 10 ml zawiesiny kropek CdTe pokrytych polimerem PAA-T41 ($\text{QD}_{\text{CdTe}}/\text{PAA-T41}$) o stężeniu 0,185 mg/ml. Do obydwu zawiesin dodawano rosnące objętości roztworu związku zawierającego jony Hg^{2+} , takie, że ich stężenie w zawiesinach mieściło się w zakresie 10^{-18} – 10^{-7} M. Stwierdzono, że intensywność fluorescencji kropek kwantowych QD_{CdTe} nie zmieniała się w obecności rosnących stężeń jonów Hg^{2+} (Fig. 3a), natomiast niespodziewanie wzrastała, jeśli kropki te zostały uprzednio pokryte polimerem PAA-T41 (Fig. 4b). Wzrost intensywności fluorescencji kropek QD_{CdTe} pokrytych polimerem ($\text{QD}_{\text{CdTe}}/\text{PAA-T41}$) zaobserwowano już przy stężeniach jonów Hg^{2+} rzędu 10^{-18} M, zatem o wiele rzędów niższych niż wykrywanych dotychczas stosowanymi metodami. Efekt ten zaobserwowano tylko w przypadku jonów Hg^{2+} – jony pozostałych metali nie wpływały na intensywność fluorescencji $\text{QD}_{\text{CdTe}}/\text{PAA-T41}$ lub ją wygaszały (Fig. 6). Otrzymany układ sensorowy jonów Hg^{2+} należy więc do preferowanego typu „turn-on” oraz charakteryzuje się niezwykle czułością i selektywnością (Fig. 6).

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanorozmiarowy czujnik jonów rtęci Hg^{2+} , **znamienny tym**, że ma postać wodnej zawiesiny zawierającej kropki kwantowe CdTe otoczone warstwą polimeru zawierającego polialliloaminę sfunkcjonalizowaną tyminą, przy czym stopień sfunkcjonalizowania wynosi od 30 do 50%, korzystnie 41%, natomiast stężenie w zawieszynie kropek kwantowych CdTe otoczonych warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą wynosi od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL.
2. Sposób wykrywania jonów rtęci Hg^{2+} w roztworze, **znamienny tym**, że:
 - a) kontaktuje się badany roztwór z czujnikiem w postaci wodnej zawiesiny zawierającej kropki kwantowe CdTe otoczone warstwą polimeru zawierającego polialliloaminę sfunkcjonalizowaną tyminą, przy czym stopień sfunkcjonalizowania wynosi od 30 do 50%, korzystnie 41%, natomiast stężenie w zawieszynie kropek kwantowych CdTe otoczonych warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą wynosi od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL,
 - b) obserwuje się zmianę intensywności fluorescencji czujnika przy długości fali 555–560 nm, przy czym wzrost intensywności fluorescencji czujnika świadczy o obecności Hg^{2+} w badanym roztworze, przy czym w etapie a) wykrywa się stężenia rtęci Hg^{2+} wynoszące co najmniej 10^{-18} M w roztworze wodnym, korzystnie co najmniej 10^{-15} M.
3. Sposób otrzymywania nanorozmiarowego czujnika jonów rtęci, **znamienny tym**, że miesza się wodną zawiesinę kropek kwantowych CdTe o stężeniu od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL z roztworem wodnym polimeru zawierającego polialliloaminę sfunkcjonalizowaną tyminą o stężeniu od 0.0005 mg/ml do 0.02 mg/ml, przy czym zawiesinę kropek kwantowych i roztwór polimeru miesza się przez od 5 do 48 godzin, korzystnie przez 24 godziny i następnie izoluje się zawarte w zawieszynie uzyskane kropki kwantowe CdTe otoczone warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą, po czym uzyskuje się ich zawiesinę wodną, przy czym stężenie w zawieszynie kropek kwantowych CdTe otoczonych warstwą polimeru sfunkcjonalizowanego tyminą wynosi od 0,05 do 0,3 mg/mL, korzystnie od 0,125 do 0,185 mg/mL.

Rysunki

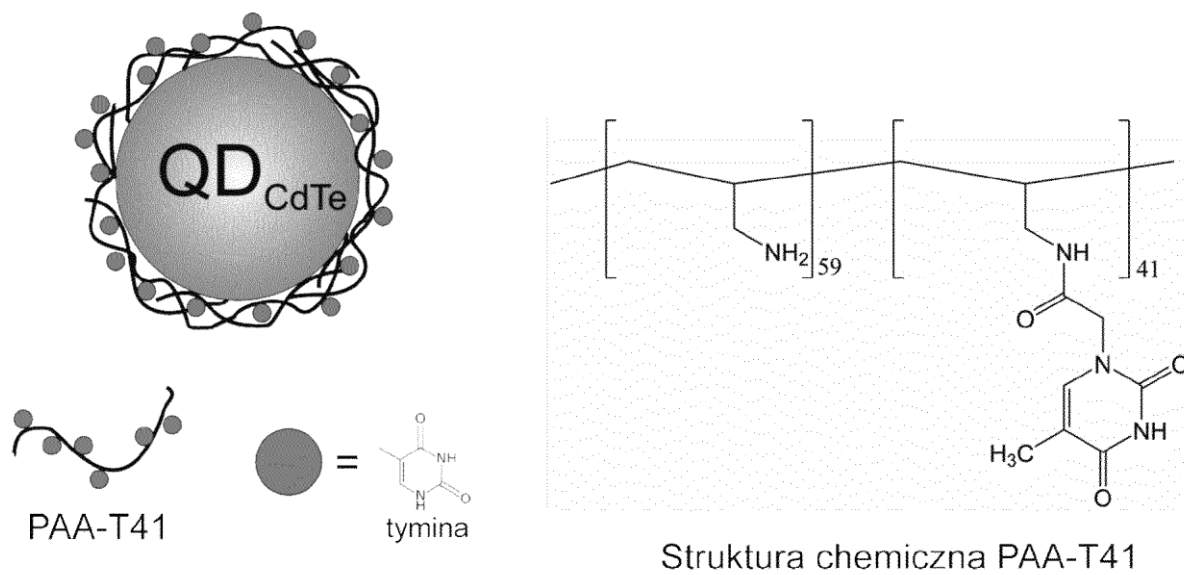


Fig. 1

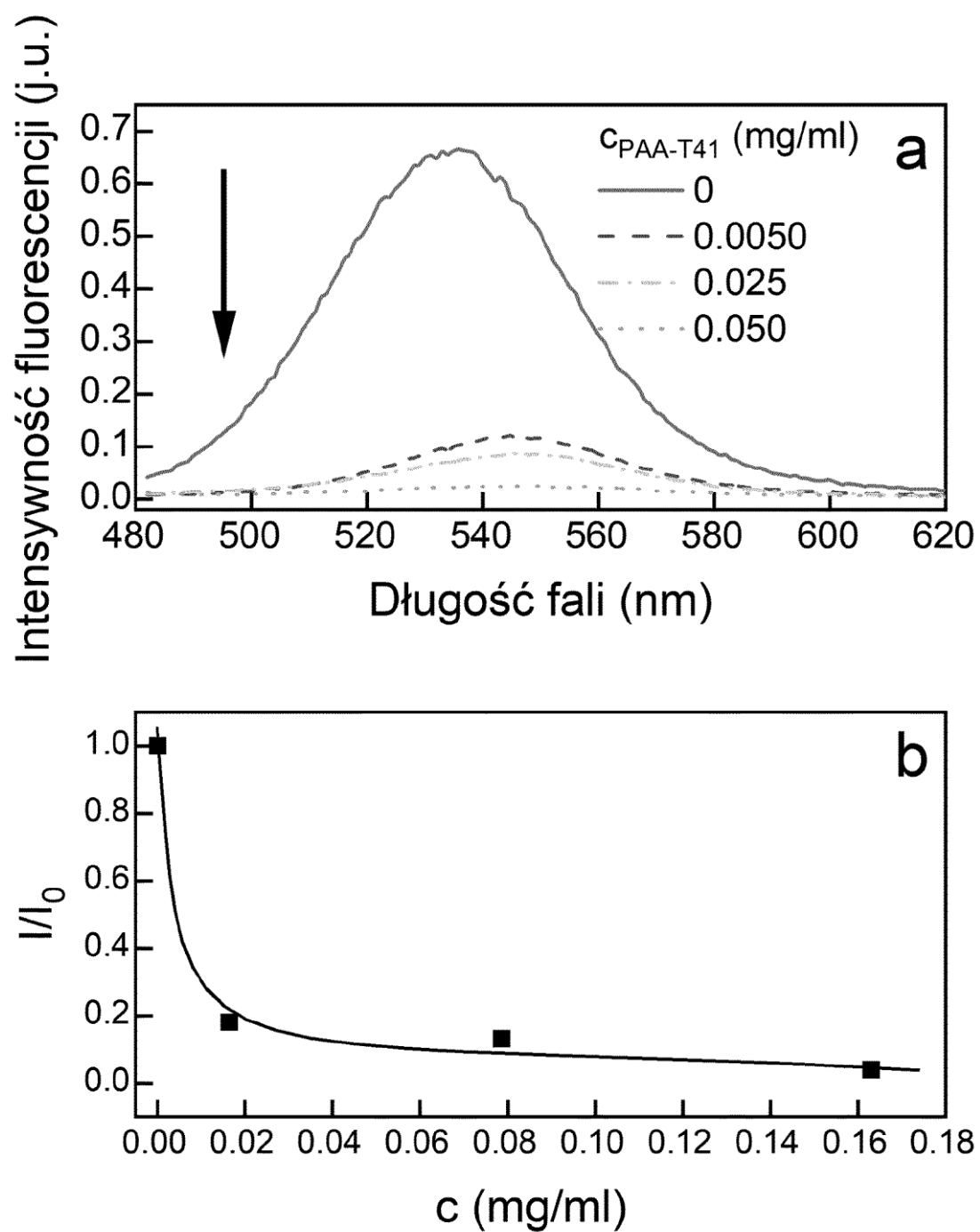


Fig. 3

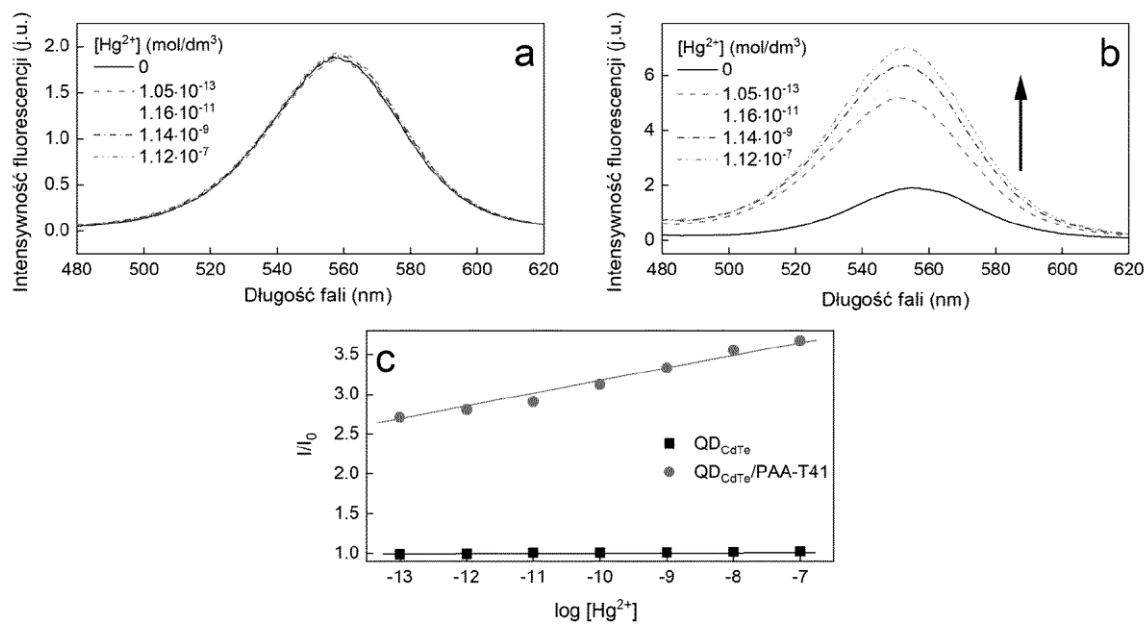


Fig. 4

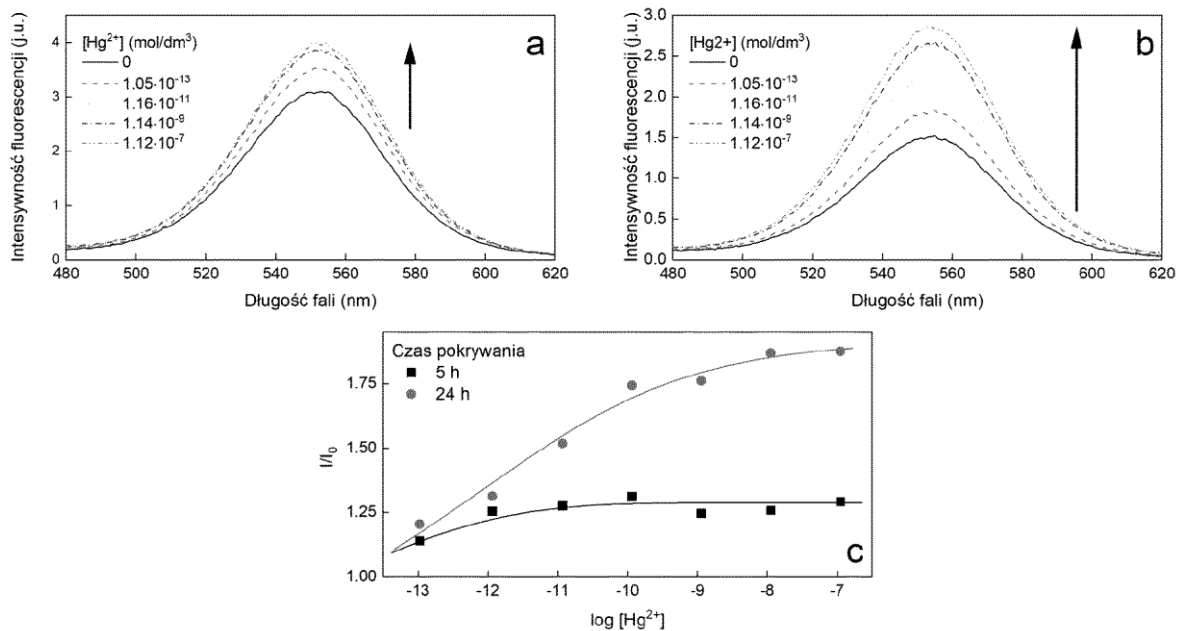


Fig. 5

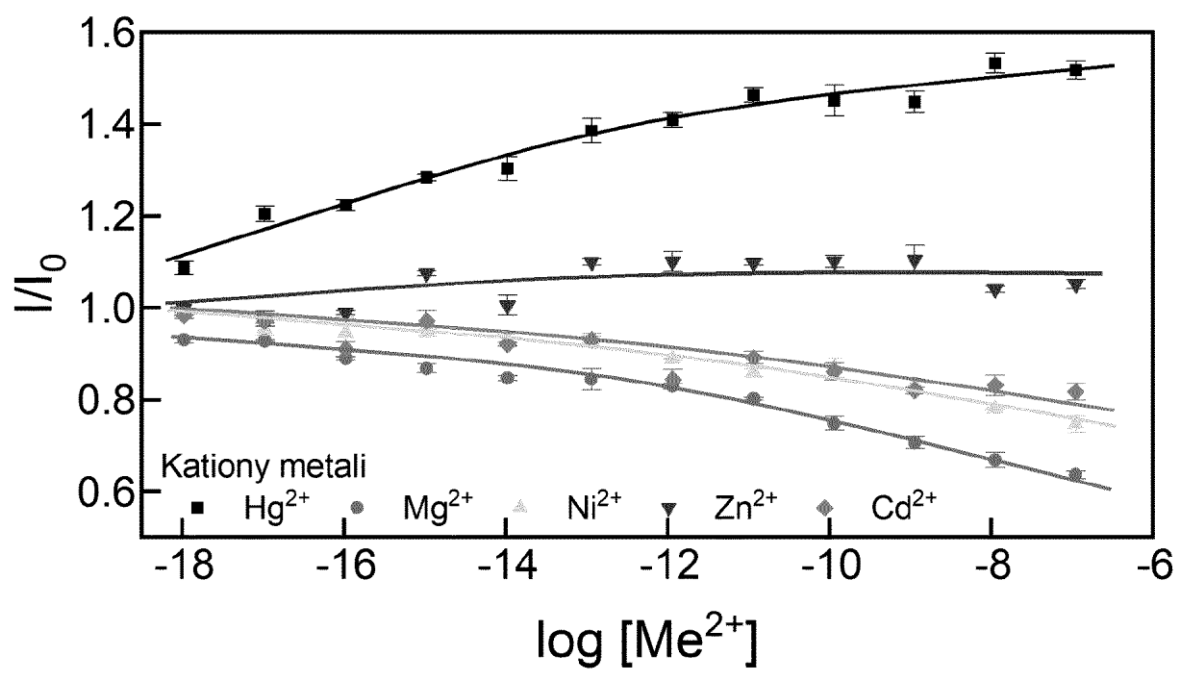


Fig. 6