(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2018 125 070 A1** 2019.04.11

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2018 125 070.3**
(22) Anmeldetag: **10.10.2018**
(43) Offenlegungstag: **11.04.2019**

(51) Int Cl.: ***G01N 21/64*** (2006.01)
G01N 33/543 (2006.01)
G01N 33/58 (2006.01)
C09K 11/88 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
P.423126 10.10.2017 PL

(71) Anmelder:
Uniwersytet Jagielloński, Kraków, PL

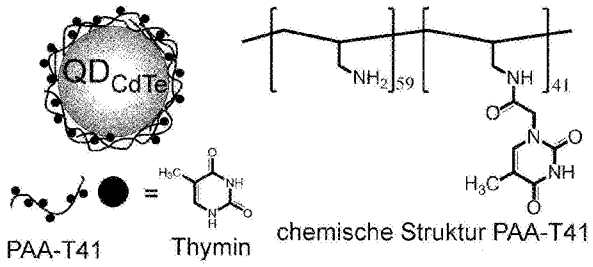
(74) Vertreter:
PATERIS Patentanwälte, PartmbB, 80331 München, DE

(72) Erfinder:
Szczubiałka, Krzysztof, Krzywaczka, PL; Nowakowska, Maria, Kraków, PL; Lewandowska-Łancucka, Joanna, Wolbrom, PL; Iwanowska, Agnieszka, Tarnobrzeg, PL; Wytrwał-Sarna, Magdalena, Kraków, PL; Rodzik, Łucja, Puławy, PL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Nanoskaliger Quecksilber-Ionen-Sensor und Verfahren zu dessen Herstellung, sowie Verfahren zur Detektion von Hg2+-Ionen**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein nanoskaliger Quecksilber-Ionen-Sensor offenbart, der hohe Empfindlichkeit und Selektivität aufweist, und der aus einem Quantenpunkt gebaut ist, welcher Tellur und Cadmium enthält und mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogen ist, wobei der Substituierungsgrad mit Thymingruppen 30-50%, bevorzugt 41% beträgt. Der Sensor weist eine hohe Selektivität gegenüber Quecksilber-Ionen und einen niedrigen Schwellenwert für die Quecksilber-IonenKonzentration auf, der notwendig ist, damit ein messbarer Effekt, d.h. ein Anstieg der Fluoreszenzintensität bei Wellenlänge 550-560 nm feststellbar ist. Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung des Sensors und ein Verfahren zur Detektion von Hg2+-Ionen offenbart.



Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein hochempfindlicher nanoskaliger „Turn-on"-Hg^{2+}-Quecksilber-Ionen-Hybridsensor, basierend auf CdTe-Quantenpunkten und Thymingruppen-funktionalisiertem Polyallylamin. Der zweite Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Detektion von Quecksilber-Ionen mit dem Sensor. Der dritte Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des nanoskaligen Quecksilber-Ionen-Sensors. Die Erfindung wird in Analysen in den Bereichen Industrie, Umwelt, Biomedizin (z.B. Toxikologie), sowie in den Situationen verwendet, wenn ein Nachweis von Quecksilber in Gegenwart anderer Metalle benötigt wird.

Stand der Technik

[0002] Die Schwermetalle sind sehr wichtig für die Gesundheit und Funktionsweise von Lebewesen, sowohl für die Pflanzen- als auch die Tierwelt. Sie können in zwei Gruppen eingeteilt werden: zum einen die Metalle, die für das Funktionieren des Organismus unentbehrlich sind (z.B. Zink, Kupfer oder Eisen), zum anderen diejenigen, die unnötig oder gar schädlich für die Lebensprozesse sind (z.B. Cadmium, Quecksilber oder Arsen). Das Quecksilber gehört zu den toxischsten Schwermetallen. Eine Quecksilbervergiftung kann bei einem Menschen viele Störungen verursachen, wie z.B. Gehirn-, Nierenschäden, Störungen kognitiver Funktionen und der Motorik. Besonders schädlich ist das Quecksilber in seiner sehr stabilen Form, d.h. in Form von Hg^{2+}-Ionen. In dieser Form sind sie sehr gut im Wasser löslich und dadurch durch Lebewesen leicht resorbierbar. Wegen der Gefahr wurde das Quecksilber aus vielen Anwendungen (wie z.B. Quecksilberthermometer, Amalgamfüllungen in der Zahntechnik) und technologischen Prozessen entfernt, es findet jedoch weiterhin breite Verwendung, und ist dadurch auch in der Umwelt präsent. Aus diesem Grund müssen immer bessere und genauere Nachweismethoden für Quecksilber in Industrie-, Umwelt- und biomedizinischen Proben entwickelt werden. Die herkömmlichen Methoden (AAS, AES, ICP-MS), geben zwar die Möglichkeit Quecksilber in niedrigen Konzentrationen nachzuweisen, sie haben aber auch ihre Nachteile. Zur Durchführung des Nachweises muss die Probe nicht selten auf eine komplizierte Weise vorbereitet werden. Das Gerät selbst muss durch erfahrenes Personal bedient werden, und es ist schwer zu transportieren, was seine Verwendung unter Feldbedingungen unmöglich macht.

[0003] Daher werden Verfahren und Werkzeuge entwickelt, die es ermöglichen, den Nachweis wenig invasiv, einfach, ohne besonderes Fachwissen über Gerätebedienung durchzuführen, und sehr kleine Ionenkonzentrationen zu detektieren. Die Detektion der Quecksilber-Ionen sollte auch in Gegenwart von Ionen anderer Schwermetalle möglich sein und keine weiteren Aktivitäten erfordern wie z.B. deren Maskierung (durch Cyanide oder Komplexone).

[0004] Im Zeitschriftenartikel „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) beschreiben die Verfasser einen ultraempfindlichen Turn-On-Fluoreszenzsensor zum Nachweis von Hg^{2+}-Ionen. Der entworfene Sensor basiert auf wasserlöslichen fluoreszierenden Quantenpunkten (Mn:CdS/ZnS), an welche ein 33-mer langer DNA-Einzelstrang mit hohem Thyminanteil (der A-Strang) gebunden wurde. Der zweite Bestandteil des Sensors waren Gold-Nanopartikel, die mit einem 10-mer langen DNA-Einzelstrang (der B-Strang) funktionalisiert wurden. Bei Abwesenheit von Quecksilber-Ionen in der Lösung bilden die Stränge A und B eine zweisträngige Hybridstruktur, wodurch die Gold-Nanopartikel in kleiner Entfernung mit Quantenpunkten Mn:CdS/ZnS gebunden werden, wodurch sie die Fluoreszenz der letzteren wirksam löschen. Wenn in der Lösung Quecksilber-Ionen vorkommen, bilden sie Komplexe mit Thymingruppen innerhalb der Struktur des A-Strangs (Thymin-Hg^{2+}-Thymin-Komplexe), wodurch sich der A-Strang faltet und somit eine Haarnadelstruktur (engl. hairpin structure) bildet. Dies führt zum Zerfall der durch den A-Strang und B-Strang gebildeten Hybridstruktur, und zur Abspaltung der Gold-Nanopartikel. Die vergrößerte Entfernung zwischen den Quantenpunkten Mn:CdS/ZnS und den Gold-Nanopartikeln reduziert die Fähigkeit der Gold-Nanopartikel, die Fluoreszenz von Mn:CdS/ZnS zu löschen, wodurch die Fluoreszenz-Quantenausbeute der letzteren stark steigt. In diesem Zeitschriftenartikel werden andere Quantenpunkte und ein anderes Detektionsprinzip für die Hg^{2+}-Ionen verwendet. Dieser Sensor erfordert zwei Arten von Nanoobjekten, d.h. Mn:CdS/ZnS-Quantenpunkte und Gold-Nanopartikel, und darüber hinaus ist für dessen Herstellung schwer zu synthetisierende DNA notwendig. Ein weiterer Zeitschriftenartikel „Sensitive and Selective Sensor for Biothiols in the Cell Based on the Recovered Fluorescence of the CdTe Quantum Dots-Hg (II) System" (Anal. Chem., 2009, 81 (13), pp 5569-5573) beschreibt einen selektiven Sensor zur Detektion von Biothiolen, wie Glutathion (GSH), Homocystein (Hcy) und Cystein (Cys). Der Grundbaustein für diesen Sensor sind Quantenpunkte CdTe, mit denen die Hg^{2+}-Ionen konjugiert sind, die deren Fluoreszenz löschen. Die Präsenz von Biothiolen wird durch diesen Sensor durch einen Anstieg der Fluoreszenzausbeute der CdTe-Quantenpunkte detektiert. Dies geschieht infolge von Lösung der Hg^{2+}-Ionen von den CdTe-Quantenpunkten in der Verbindung CdTe-Hg (II) und deren bevorzugter Bindung an die SH-Gruppen der Thiole. In dem Zeitschriftenartikel wurde ein gegenüber dem analysierten umgekehrtes Schema

verwendet, d.h. es werden die organischen Verbindungen (Biothiole) durch Reaktion mit Hg(II) detektiert, nicht dagegen Hg(II) durch Reaktion mit organischen Verbindungen (Thymin). Darüber hinaus wird in dem Zeitschriftenartikel kein Überziehen von CdTe mit Polyallylamin mit hohem Substituierungsgrad durch Thymingruppen vorgeschlagen. Der Zeitschriftenartikel „Ratiometric fluorescence detection of mercuric ion based on the nanohybrid of fluorescence carbon dots and quantum dots“ (Analytica Chimica Acta, 786 (2013), 146-152) betrifft wiederum eine ratiometrische Nanohybrid-Fluoreszenzsonde mit zwei funktionellen Komponenten, d.h. Kohlenstoff-Punkten (C-dots) und hydrophilen Quantenpunkten CdSe@ZnS, die mit Carboxymethyl-Dithiocarbamat modifiziert sind (GDTC-QDs). Die durch Vermischen hergestellte Sonde emittierte bei den Wellenlängen 436 nm und 629 nm. Wegen starker Chelatbildungsfähigkeit von GDTC (auf der Oberfläche der QD vorhanden) für Hg^{2+}-Ionen wird die Fluoreszenz des Systems GDTC-QDs in Gegenwart von Hg^{2+}-Ionen selektiv gelöscht, d.h. die Emission der C-dots wird durch diese Ionen nicht gelöscht. Dadurch kann ein Wechsel der Fluoreszenzfarbe von Rot zu Blau festgestellt werden. Die Detektionsgrenze dieses Systems beträgt 10^{-7} M. In dem Zeitschriftenartikel wurde ein anderes Detektionsschema (System von zwei funktionellen Komponenten), andere Quantenpunkte sowie eine andere Verbindung zum Funktionalisieren der Quantenpunkte verwendet. In dem Zeitschriftenartikel „Synthesis of cysteamine-coated CdTe quantum dots and its application in mercury (II) detection“ (Analytica Chimica Acta, 757 (2012), 63-68) wurde dagegen eine Synthese von Cysteaminfunktionalisierten CdTe-Quantenpunkten (CA-CdTe QDs) dargestellt. Die Fluoreszenz der Quantenpunkte mit einer Wellenlänge von 520 nm wird sowohl durch Cu^{2+}-Ionen als auch durch Hg^{2+}- Quecksilber-Ionen gelöscht. Zur selektiven Detektion von Hg^{2+} in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen ist bei diesem Sensor der Einsatz von Cyanid-Ionen erforderlich, die die Interferenz durch Cu^{2+}-Ionen ausschalten. Unter optimalen Bedingungen wurde eine Antwort linear proportional zum Logarithmus der Hg^{2+}- Konzentration im Bereich von 0,08-3,33 µM, mit einer Nachweisgrenze von 0,07 µM erreicht. In dem Zeitschriftenartikel wurden dieselben Quantenpunkte verwendet, im Vergleich mit der vorliegenden Erfindung treten jedoch grundlegende Unterschiede auf. Die Quantenpunkte in dem beschriebenen Zeitschriftenartikel wurden mit einer anderen Verbindung überzogen, es wurde keine volle Detektionsselektivität hinsichtlich Cu^{2+}-Ionen (und wahrscheinlich auch hinsichtlich Ionen anderer Metalle) nachgewiesen, und die erreichte Nachweisgrenze liegt bedeutend höher als die Nachweisgrenze des analysierten Sensors. Der grundlegende Unterschied besteht jedoch darin, dass der Sensor in dem dargestellten Artikel ein „Turn-off“-Sensor ist, d.h. die Präsenz von Hg^{2+}-Ionen einen Schwund des Signals (in diesem Fall der Fluoreszenz infolge deren Löschung) verursacht, während bei der vorliegenden Erfindung die Präsenz von Hg^{2+}-Ionen im analysierten System durch Fluoreszenz(anstieg) angezeigt wird.

Technisches Problem

[0005] Das von der vorliegenden Erfindung zu lösende Problem ist Quecksilber-Ionen-Detektion durch einen Sensor, der durch eine Nachweismöglichkeit von Quecksilber-Ionen bei sehr niedrigen Konzentrationen in der Probe, eine sehr hohe Selektivität in Gegenwart anderer Ionen sowie das Auftreten eines beobachtbaren physikalischen Effektes (d.h. der Fluoreszenz) gekennzeichnet ist, welcher auf Präsenz von Quecksilber-Ionen in der Lösung schließen lässt. Unerwarteterweise wurden die genannten technischen Probleme durch die vorgestellte Erfindung gelöst.

Wesen der Erfindung

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein nanoskaliger Hg^{2+}-Quecksilber-Ionen-Sensor, dadurch gekennzeichnet, dass er aus CdTe-Quantenpunkten besteht, die mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogen wurden.

[0007] Bevorzugt ist das zum Überziehen benutzte Polymer ein Polyallylamin.

[0008] Bevorzugt beträgt der Funktionalisierungsgrad des Polymers mit Thymin von 30% bis 50%, bevorzugt 41%.

[0009] Bevorzugt detektiert der erfindungsgemäße Sensor Hg^{2+}-QuecksilberKonzentrationen von mindestens 10^{-18} M in wässriger Lösung, bevorzugt mindestens 10^{-15} M.

[0010] Bevorzugt hat der erfindungsgemäße Sensor die Form von Punkten, die sich in wässriger Suspension befinden oder auf eine Oberfläche aufgetragen sind.

[0011] Bevorzugt beträgt die Konzentration der mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogenen CdTe-Quantenpunkte in wässriger Suspension von 0,05 bis 0,3 mg/ml, bevorzugt von 0, 125 bis 0,185 mg/ml.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Detektion von Hg^{2+}-Quecksilber-Ionen in einer Lösung, dadurch gekennzeichnet, dass die zu untersuchende Lösung mit dem oben definierten erfindungsgemäßen Sensor in Kontakt gebracht wird, der sich in einer Suspension befindet oder auf eine Oberfläche aufgetragen ist, wobei der Anstieg der Fluoreszenzintensität des Sen-

sors die Präsenz von Hg^{2+}-Ionen in der untersuchten Lösung anzeigt.

[0013] Bevorzugt ist ein Anstieg der Fluoreszenzintensität bei Wellenlänge 555-560 nm feststellbar.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines nanoskaligen Quecksilber-Ionen-Sensors, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige CdTe-Quantenpunkt-Suspension mit einer Lösung des Thymin-funktionalisierten Polymers in einem wässrigen Lösungsmittel gemischt wird, und vorzugsweise die resultierenden in der Suspension befindlichen, mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogenen CdTe-Quantenpunkte isoliert werden.

[0015] Bevorzugt ist das Polymer ein Thymin-funktionalisiertes Polyallylamin.

[0016] Bevorzugt werden die Quantenpunkt-Suspension und die Polymerlösung für 5 bis 48 h bevorzugt für 24 h, im Eisbad gemischt.

[0017] Bevorzugt wird eine Suspension CdTe-Quantenpunkte mit einer Konzentration von 0,05 bis 0,3 mg/ml, bevorzugt von 0,125 bis 0,185 mg/ml verwendet.

[0018] Bevorzugt wird eine Polymerlösung mit einer Konzentration von 0,0005 mg/ml bis 0,02 mg/ml verwendet.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0019] Die in der vorliegenden Anmeldung beschriebene Erfindung betrifft einen Sensor, bestehend aus mit Thymingruppen-substituierter Polyallylamin (PAA-T41) überzogenen CdTe-Quantenpunkten (QD_{CdTe}) zur Detektion von Hg^{2+}- Ionen in wässrigen Lösungen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

[0020] Der Aufbau eines beispielhaften erfindungsgemäßen Nanosensors für Quecksilber-Ionen ist in **Fig. 1** dargestellt.

[0021] Der erfindungsgemäße Nanosensor wird durch CdTe-Quantenpunkte (im Folgenden QD_{CdTe}) gebildet, deren Durchmesser nach Messung mit Raster-Kraft-Mikroskopie 2,5±0,5 nm betrug, während der durch dynamische Lichtstreuung ermittelte hydrodynamische Durchmesser **119**,7±2,2 nm betrug. Die QD_{CdTe} wurden mit einem Thymin-funktionalisierten Polyallylamin (PAA-**T41**) überzogen, in der der Substituierungsgrad der Aminogruppen **30**-50%, bevorzugt 41% betrug.

[0022] Die Erfindung findet in Analysen in den Bereichen Industrie, Umwelt, Biomedizin (z.B. Toxikologie Gerichtsmedizin) Anwendung, wo ein schneller qualitativer und/oder quantitativer Nachweis von Quecksilber-Ionen in Form von Hg^{2+} erforderlich ist.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Detektion von Quecksilber-Ionen. Die zu untersuchende Lösung wird mit dem Sensor in Kontakt gebracht, wobei der Anstieg der Fluoreszenzintensität des Sensors die Präsenz von Hg^{2+}-Ionen in der untersuchten Lösung nachweist (**Fig. 5a-5b**). Der Anstieg ist annähernd von der log $[Hg^{2+}]$-Funktion abhängig.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nanoskaligen Quecksilber-Ionen-Sensors.

[0025] Nach einer bevorzugten Ausführungsform wurde im ersten Schritt ein Thymingruppen-funktionalisiertes Polyallylamin (PAA-**T41**) mit einem bevorzugten Substituierungsgrad von 41% synthetisiert. Dann wurden die zuvor hergestellten Cadmium-Tellurid-Quantenpunkte (QD_{CdTe}) mit der, eine Konzentration von 0,0005-0,02 mg/ml aufweisenden PAA-**T41**-Lösung gemischt, um ihre Oberfläche mit diesem Polymer zu überziehen. Die erhaltenen, mit dem funktionalisierten Polymer (QD_{CdTe}/PAA-T41) überzogenen Quantenpunkte emittieren bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 350 nm Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von etwa 555-560 nm.

[0026] Die Intensität dieser Fluoreszenz steigt stark in Gegenwart von Hg^{2+}-Ionen (**Fig. 4b**), nimmt dagegen ab oder bleibt unverändert in Gegenwart von Ionen anderer Metalle (**Fig. 6**).

[0027] Die Figuren stellen die Ausführung der Erfindung betreffend den Sensor zur Detektion von Quecksilber-Ionen dar, wobei in den beigefügten Figuren Folgendes dargestellt wird:

Fig. 1 - Aufbauschema des erfindungsgemäßen Sensors;

Fig. 2 - Schema zur Herstellung und Funktionsweise dieses Sensors,

Fig. 3 - a) QD_{CdTe}-Fluoreszenzemissionsspektra ($c_{QD\ CdTe}$= 0,125 mg/ml) in Abwesenheit (——) und in Gegenwart von PAA-**T41** mit einer Konzentration von 0,0050 (- - -), 0,025 (- · -) und 0,050 mg/ml (·····) sowie b) Abhängigkeit der relativen Fluoreszenzintensität der QD_{CdTe}-Quantenpunkte im Emissionsmaximum (**555-560** nm) von der Konzentration von PAA-**T41** (wobei I_0 für Intensität QD_{CdTe} in Abwesenheit von PAA-**T41** steht);

Fig. 4 - Fluoreszenzemissionsspektra der wässrigen Quantenpunkt-Suspensionen mit einer Konzentration von 0,185 mg/ml a) nicht überzogen (QD_{CdTe}) und b) überzogen mit Polymer

PAA-**T41** (QD_{CdTe}/PAA-T41) mit einer Konzentration von 0,025 mg/ml, gemessen in Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen von Hg^{2+}-Ionen im Bereich von 10^{-13} - 10^{-7} M sowie c) respektive Abhängigkeit der relativen Fluoreszenzintensität der QD_{CdTe} (●) und der QD_{CdTe}/PAA-T41 (■) von log[Hg^{2+}];

Fig. 5 - Fluoreszenzemissionsspektrum der QD_{CdTe}/PAA-T41, hergestellt durch Überziehen der QD_{CdTe} ($c_{QD\ CdTe}$= 0,125 mg/ml) mit dem Polymer PAA-**T41** ($C_{PAA-T41}$ = 0,025 mg/ml) für a) 5 h und b) 24 h gemessen in Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen von Hg^{2+}-Ionen im Bereich von 10^{-13}-10^{-7} M sowie c) respektive Abhängigkeit der relativen Fluoreszenzintensität der QD_{CdTe}, überzogen mit PAA-**T41** für 5 h (■) und 24 h (●);

Fig. 6 - Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität der QD_{CdTe}/PAA-T41-Quantenpunkte von der Konzentration von Hg^{2+} (■), Mg^{2+}(●), Ni^{2+} (▲), Zn^{2+} (▼) und Cd^{2+} (◆) in Wasser.

[0028] Darüber hinaus werden die Ausführungsformen der Erfindung an folgenden Beispielen dargestellt.

Beispiel 1. Verfahren zur Herstellung und Funktionsweise des Hg^{2+}-Ionen-Sensors.

[0029] Der Aufbau des Hg^{2+}-Ionen-Sensors wurde in **Fig. 1** dargestellt.

[0030] Das Verfahren zur Herstellung des Hg^{2+}-Ionen-Sensors und dessen Funktionsweise wurde in **Fig. 2** dargestellt.

[0031] Der Sensor besteht aus Cadmium-Tellurid-Quantenpunkten (QD_{CdTe}), auf deren Oberfläche Thymingruppen-substituiertes Polyallylamin (PAA) aufgetragen wurde. Der Substituierungsgrad der Aminogruppen durch Thymin in Polyallylamin beträgt bevorzugt 41%. In Gegenwart von Hg^{2+}-Ionen, die mit den Thymingruppen Komplexe bilden, kommt es zu einer Verstärkung der Fluoreszenzintensität der mit funktionalisiertem Polymer überzogenen Cadmium-Tellurid-Quantenpunkte, die insbesondere während der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 350 nm und der Messung der emittierten Fluoreszenz bei Wellenlängen etwa 555-560 nm beobachtet wird.

Beispiel 2. Modifikation des Polymers

[0032] Thymin-1-essigsäure (4,29 g) wurde in 90 ml 0,2 M MES-Puffer (**2**-(N-Morpholino)ethansulfonsäure) enthaltend 0,3 M NaCl mit pH 6,5 gelöst und 3, 2 ml N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid wurde zugesetzt. Das resultierende Gemisch wurde für 1 h gerührt, anschließend wurde 1-Hydroxy-2,5-pyrrolidindion (NHS, 0.4 g) zugesetzt und in Raumtemperatur für 2 h weitergerührt. Nach dieser Zeit wurden 70 ml Lösung, bestehend aus Polyallylamin (PAA, 2 g) im 0,2 M MES-Puffer mit pH 6,5 und mit 0,3 M NaCl, zugesetzt (eingetropft). Der Rührprozess wurde für 4 Tage in Raumtemperatur weitergeführt. Das Gemisch wurde durch Dialyse gegen Wasser, die 7 Tage lang geführt wurde, gereinigt. Das Produkt, d.h. Polyallylamin mit Substituierungsgrad durch Thymingruppen von 41% (PAA-**T41**), wurde durch Gefriertrocknung isoliert. Die Reaktionsausbeute betrug 43%.

Beispiel 3. Herstellung der Cadmium-Tellurid-Quantenpunkte (QDCdTe)

[0033] Eine stabile Cadmium-Tellurid-Quantenpunkt-Suspension (QD_{CdTe}) wurde als Ergebnis der Reaktion zwischen Cd^{2+}-Ionen und NaHTe in Gegenwart von Thioglycolsäure (TGA) als Stabilisator auf folgende Weise gewonnen. In 100 ml deionisiertem Wasser wurde $CdCl_2$ (90 mg, 0,49 mmol) gelöst, dann wurde unter ständigem Rühren in kleinen Portionen 66,7 µl (0,96 mmol) TGA-Lösung eingetropft. Der pH-Wert des entstandenen Gemisches wurde durch Zugabe von 10,0 M Natriumhydroxid auf 11, 2 erhöht. Als Nächstes wurde durch das Gemisch **30** Minuten lang Stickstoff geleitet. In einer separaten Reaktion wurde NaHTe als Ergebnis der Reaktion zwischen Natriumtetrahydroborat (**150** mg, 4,0 mmol) und Tellur (25,5 mg, 0,20 mmol) hergestellt. Die Reaktion wurde in Argon-Gasatmosphäre so lange geführt, bis die Farbe der Suspension in ein leichtes Rosarot überging. Frisch zubereitetes NaHTe wurde in die $CdCl_2$-Lösung injiziert, und die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 95°C für 1 h in Stickstoff-Gasatmosphäre geführt. Die Farbe der Lösung schlug nach Orange um. Die entstandenen QD_{CdTe} wurden mit 2-Propanol gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei Raumtemperatur getrocknet.

Beispiel 4. Überziehen der QDCdTe-Quantenpunkte mit dem Thymingruppensubstituierten Polyallylamin (PAA-T41)

[0034] Die mit dem Thymin-funktionalisiertem Polyallylamin überzogenen QD_{CdTe}- Quantenpunkte (QD_{CdTe}/PAA-T41) wurden durch Vermischen der wässrigen QD_{CdTe}- Suspension mit einer Konzentration von 0,125 oder 0,185 mg/ml mit einer wässrigen Lösung von PAA-**T41** mit einer Konzentration von 0, 0005-0,02 mg/ml, bevorzugt 0,025 mg/ml hergestellt. Das Ganze wurde für 5 oder 24 h im Dunkeln im Eisbad gerührt.

Beispiel 5. Verfahren zur Detektion von Hg^{2+}-Ionen.

[0035] Der gemäß Beispiel 4 hergestellte Nanosensor wurde getestet. Es wurden 10 ml wässrige Suspension von nicht mit Polymer PAA-**T41** überzogenen CdTe-Quantenpunkten (QD_{CdTe}) mit einer Kon-

zentration von 0,185 mg/ml (Vergleichssystem) und 10 ml Suspension von mit Polymer PAA-**T41** überzogenen CdTe-Quantenpunkte (QD_{CdTe}/PAA-T41) mit einer Konzentration von 0,185 mg/ml angesetzt. Beiden Suspensionen wurden wachsende Volumina einer Lösung von einer Hg^{2+}-Ionen enthaltenden Verbindung zugesetzt, so dass deren Konzentration in den Suspensionen im Bereich von 10^{-18} - 10^{-7} M lag. Es wurde festgestellt, dass sich die Fluoreszenzintensität der QD_{CdTe}-Quantenpunkte in Gegenwart von wachsenden Konzentrationen Hg^{2+}-Ionen (**Fig. 3a)** nicht verändert hat, dagegen unerwarteterweise anstieg, wenn diese Quantenpunkte zuvor mit Polymer PAA-**T41** überzogen worden waren (**Fig. 4b**). Der Anstieg der Fluoreszenzintensität der mit Polymer überzogenen QD_{CdTe}-Quantenpunkte (QD_{CdTe}/PAA-T41) wurde schon bei Hg^{2+}-IonenKonzentrationen beobachtet, die in der Größenordnung von 10^{-18} M lagen, die also um viele Größenordnungen kleiner sind als die, die mit bisher verwendeten Verfahren nachweisbar sind. Dieser Effekt konnte nur im Fall von Hg^{2+}-Ionen beobachtet werden - die Ionen der übrigen Metalle beeinflussten die Fluoreszenzintensität der QD_{CdTe}/PAA-T41 nicht oder sie löschten diese (**Fig. 6**). Der hergestellte Hg^{2+}-Ionen-Sensorsystem gehört somit zu der bevorzugten „Turn-on“-Art und weist eine besondere Empfindlichkeit und Selektivität (**Fig. 6**) auf.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Anal. Chem. 85 (2013) 1164-1170 [0004]
- Anal. Chem., 2009, 81 (13), pp 5569-5573
  [0004]
- Analytica Chimica Acta, 786 (2013), 146-152
  [0004]
- nalytica Chimica Acta, 757 (2012), 63-68
  [0004]

Patentansprüche

1. Nanoskaliger Hg^{2+}- Quecksilber-Ionen-Sensor, **dadurch gekennzeichnet**, dass er aus CdTe-Quantenpunkten besteht, die mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogen wurden.

2. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das zum Überziehen benutzte Polymer ein Polyallylamin ist.

3. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Funktionalisierungsgrad des Polymers mit Thymin von 30% bis 50%, bevorzugt 41% beträgt.

4. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass er Hg^{2+}-QuecksilberKonzentrationen von mindestens 10^{-18} M, bevorzugt von mindestens 10^{-15} M, in wässriger Lösung detektiert.

5. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass er die Form von Punkten hat, die sich in wässriger Suspension befinden oder auf eine Oberfläche aufgetragen sind.

6. Sensor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Konzentration der mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogenen CdTe-Quantenpunkte in wässriger Suspension von 0,05 bis 0,3 mg/ml, bevorzugt von 0,125 bis 0,185 mg/ml beträgt.

7. Verfahren zur Detektion von Hg^{2+}-Quecksilber-Ionen in einer Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zu untersuchende Lösung mit dem in den Ansprüchen 1-6 definierten Sensor in Kontakt gebracht wird, der sich in einer Suspension befindet oder auf eine Oberfläche aufgetragen ist, wobei der Anstieg der Fluoreszenzintensität des Sensors die Präsenz von Hg^{2+}-Ionen in der untersuchten Lösung nachweist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Anstieg der Fluoreszenzintensität bei Wellenlänge 555-560 nm feststellbar ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines nanoskaligen Quecksilber-Ionen-Sensors, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine wässrige CdTe-Quantenpunkt-Suspension mit einer Lösung eines Thymin-funktionalisierten Polymers in einem wässrigen Lösungsmittel gemischt wird, und vorzugsweise die resultierenden in der Suspension befindlichen, mit einer Schicht aus Thymin-funktionalisiertem Polymer überzogenen CdTe-Quantenpunkte isoliert werden.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass das verwendete Polymer ein Thymin-funktionalisiertes Polyallylamin ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Quantenpunkt-Suspension und die Polymerlösung für 5 bis 48 h, bevorzugt für 24 h, im Eisbad gemischt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine CdTe-Quantenpunkte-Suspension mit einer Konzentration von 0,05 bis 0,3 mg/ml, bevorzugt von 0,125 bis 0,185 mg/ml, verwendet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Polymerlösung mit einer Konzentration von 0,0005 mg/ml bis 0,02 mg/ml verwendet wird.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

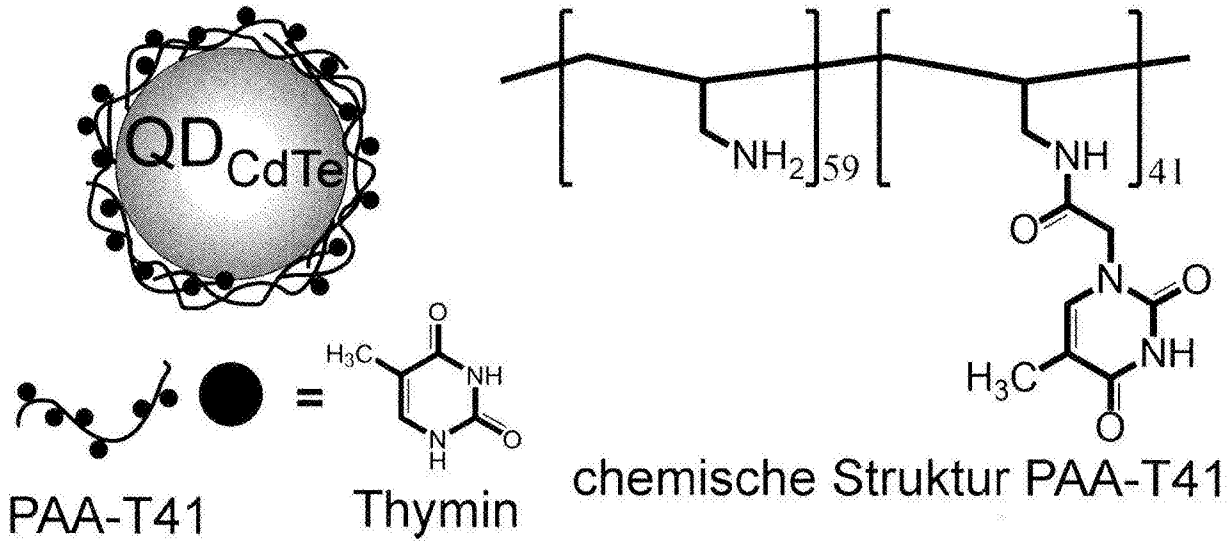


Fig. 1

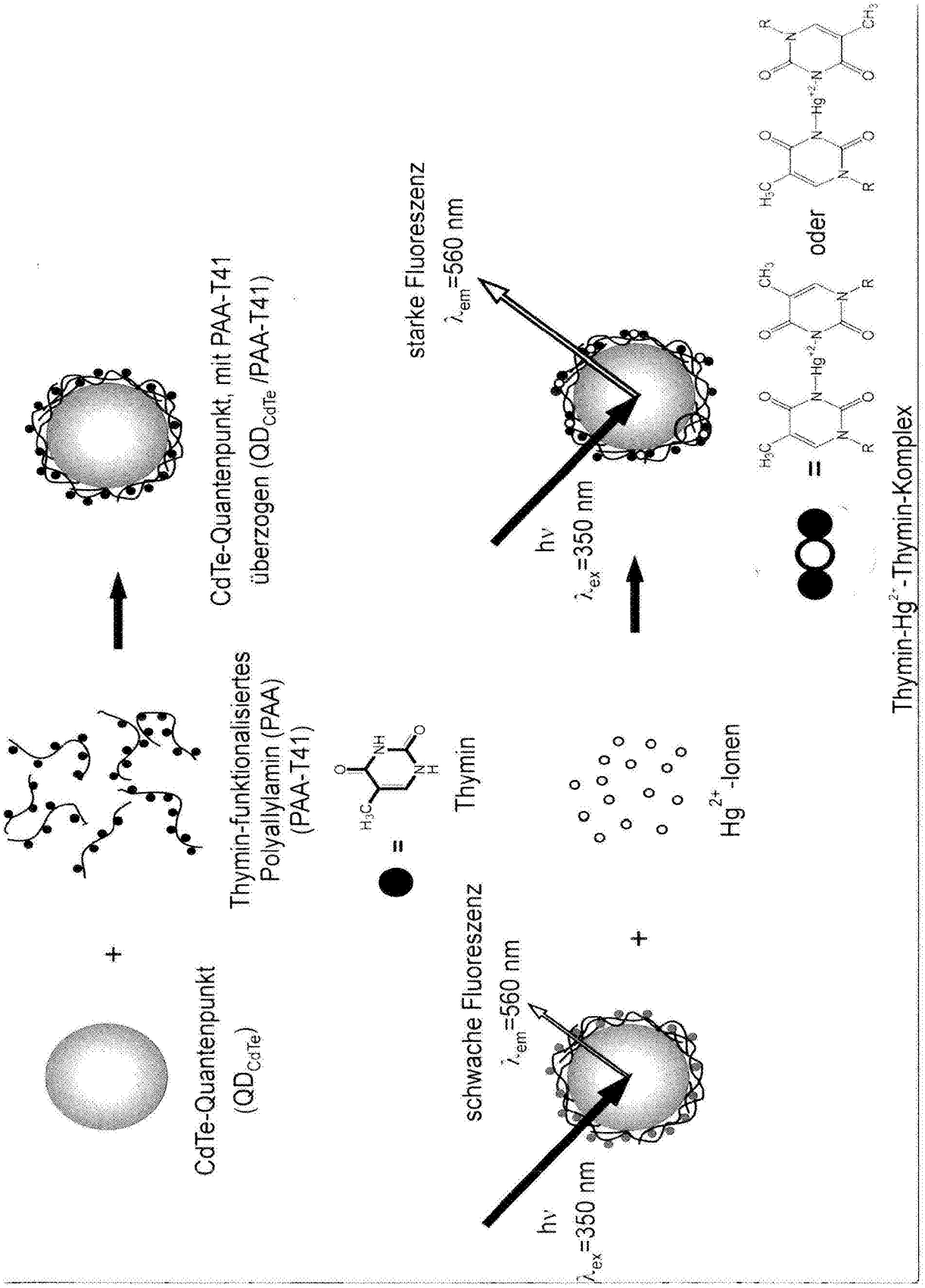
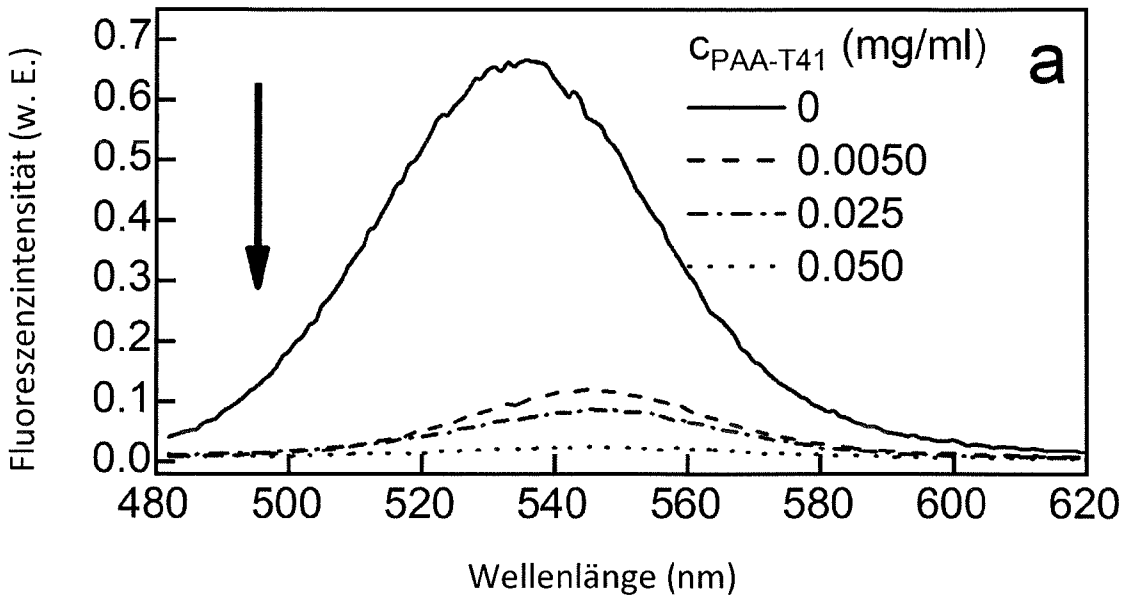

CdTe-Quantenpunkt
(QD$_{CdTe}$)
+
Thymin-funktionalisiertes
Polyallylamin (PAA)
(PAA-T41)
CdTe-Quantenpunkt, mit PAA-T41
überzogen (QD$_{CdTe}$ /PAA-T41)
=
Thymin
schwache Fluoreszenz
λ_{em}=560 nm
hν
λ_{ex}=350 nm
+
Hg^{2+}-Ionen
starke Fluoreszenz
λ_{em}=560 nm
hν
λ_{ex}=350 nm
=
oder
Thymin-Hg^{2+}-Thymin-Komplex

Fig. 2


a
$c_{PAA-T41}$ (mg/ml)
0
0.0050
0.025
0.050
Fluoreszenzintensität (w. E.)
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
480
500
520
540
560
580
600
620
Wellenlänge (nm)

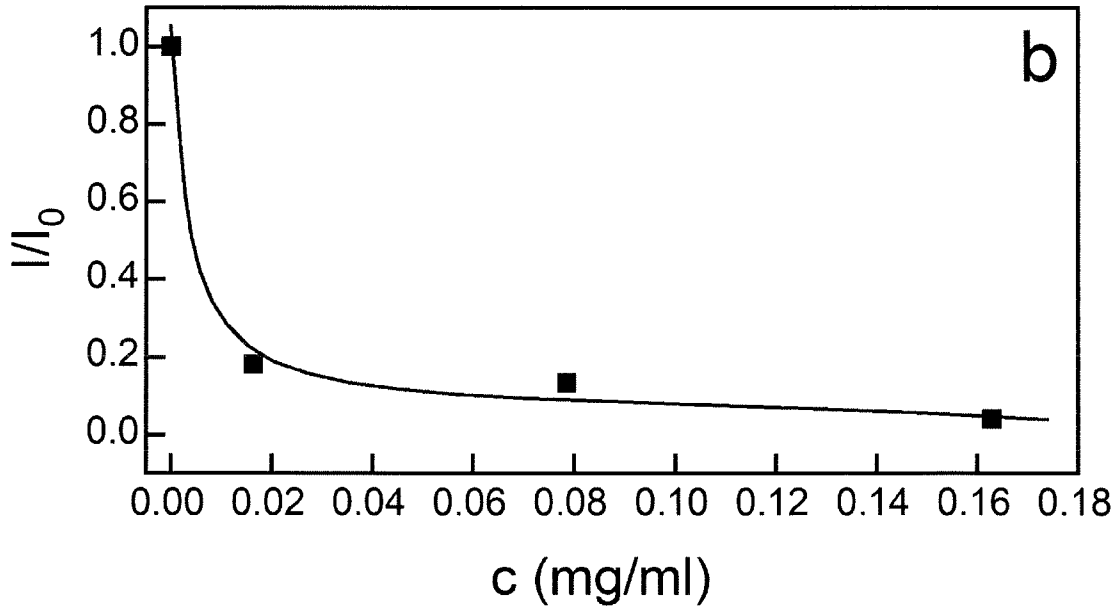

b
I/I_0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
0.18
c (mg/ml)

Fig. 3

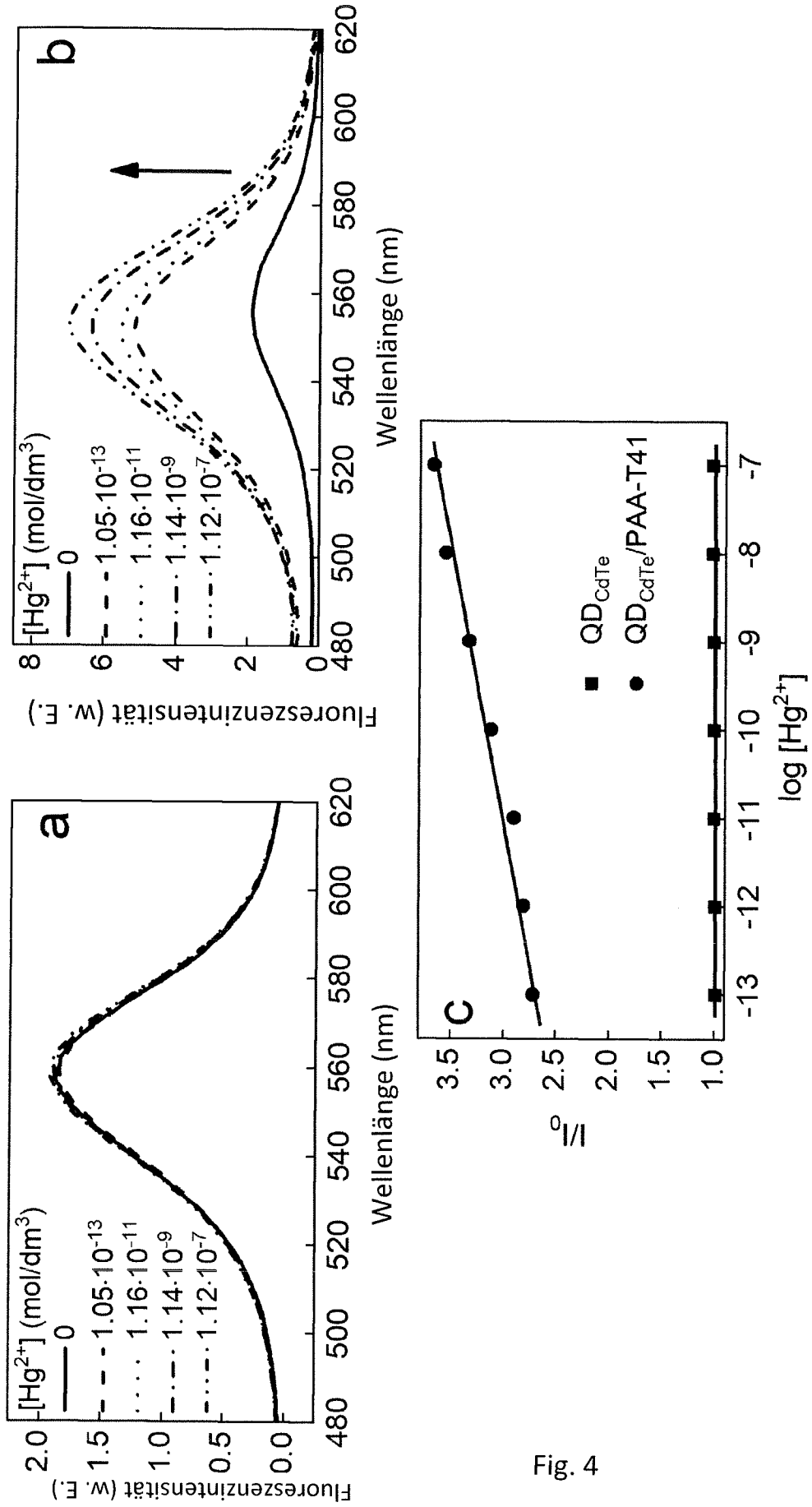

a
b
c
[Hg2+] (mol/dm3)
0
1.05·10-13
1.16·10-11
1.14·10-9
1.12·10-7
Fluoreszenzintensität (w. E.)
Wellenlänge (nm)
I/I0
log [Hg2+]
QDCdTe
QDCdTe/PAA-T41

Fig. 4

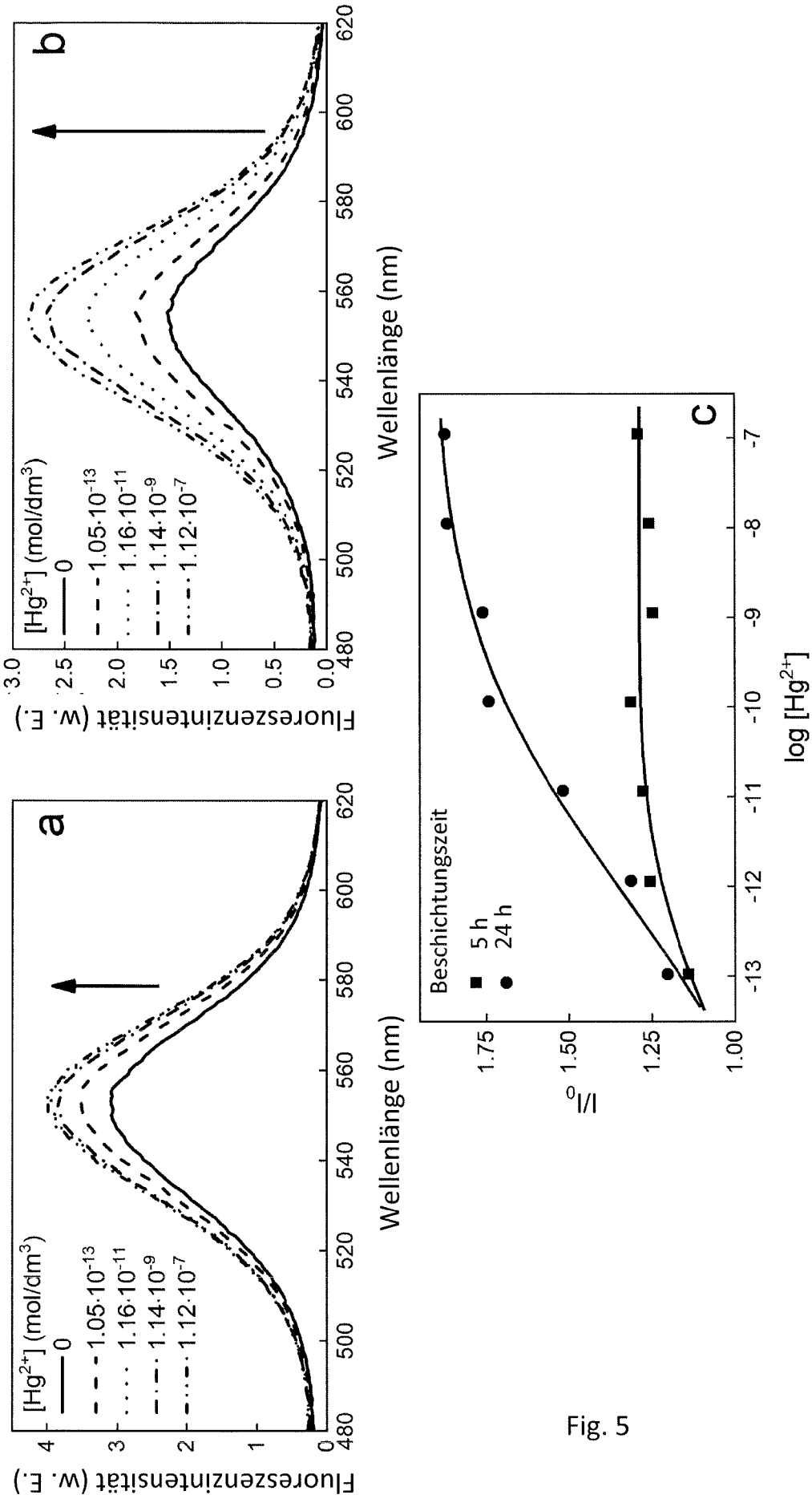

a
b
c
[Hg2+] (mol/dm3)
0
1.05·10-13
1.16·10-11
1.14·10-9
1.12·10-7
Fluoreszenzintensität (w. E.)
Wellenlänge (nm)
Beschichtungszeit
5 h
24 h
I/I0
log [Hg2+]

Fig. 5

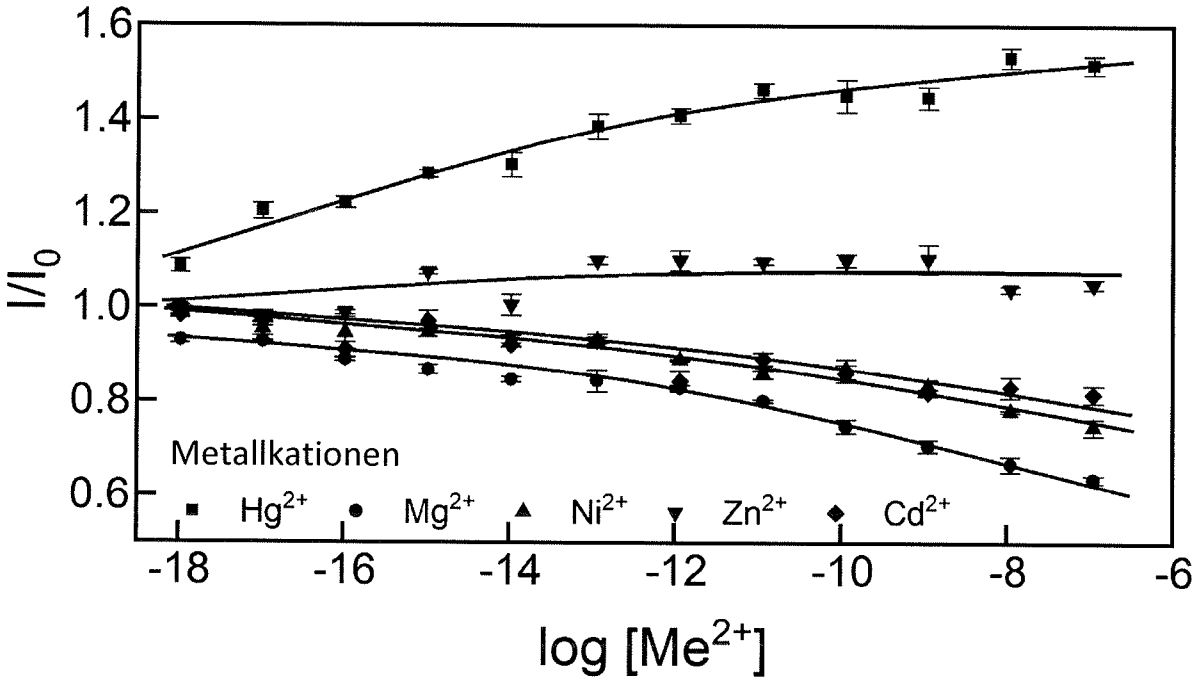

1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
I/I0
Metallkationen
Hg2+
Mg2+
Ni2+
Zn2+
Cd2+
-18
-16
-14
-12
-10
-8
-6
log [Me2+]

Fig. 6