

# Optički senzori za određivanje žive

---

**Bukvić, Silvija**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:274095>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-06-21**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Silvija Bukvić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Silvija Bukvić

OPTIČKI SENZORI ZA ODREĐIVANJE ŽIVE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Lidija Furač, v.pred.

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Lidija Furač, v.pred.,

dr.sc. Dajana Kučić Grgić, poslijedoktorand,

dr.sc. Nataša Perin, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2018.

## SAŽETAK

Živa je globalno onečišćivalo koje vrlo lako dopijeva u atmosferu, dugo se zadržava u okolišu i štetno djeluje na ljudsko zdravlje i ekosustav. U okolišu kruži kroz biogeokemijski ciklus, najprije isparavanjem u atmosferu, a nadalje u hidrosferu i biosferu. Stoga je praćenje koncentracije žive u okolišu od izuzetne važnosti jer se radi o vrlo otrovnoj tvari koja štetno djeluje na središnji živčani sustav.

Unaprjeđenjem tehnologije, osmišljeni su kemijski senzori koji se mogu minijaturizirati do veličine mikrometra i dati brz odgovor na koncentraciju živinih iona u nekom uzorku. Kemijski senzor se sastoji od receptorskog i pretvorničkog dijela, a zadatak mu je „kemijski signal“ pretvoriti u analitički koristan signal. Optički senzor je podvrsta kemijskog senzora koji se zasniva na optičkoj promjeni vidljivoj golim okom. Najčešće su to senzori bazirani na fluorescenciji, luminiscenciji, raspršenju svjetla, apsorpciji i dr.

U radu su opisane metode kojima se mogu odrediti male koncentracije žive u uzorku. To su: kolorimetrijska detekcija živinih iona,  $\text{Hg}^{2+}$  u vodenom mediju koristeći DNA-funkcionalne zlatne nanočestice, optički senzor za vizualno otkrivanje žive koristeći mezoporozni silikagel za vezanje porfirinskih čestica, visoko selektivni i jednostavni fluorescentni senzor za detekciju živinih (II) iona temeljen na stvaranju kompleksa cisteamin kadmij/telurij kvantnim točkama (CA-CdTe QDs), sintetiziranim metodom povratne reakcije. Opisana su najnovija istraživanja u cilju detekcije iona žive u živom organizmu.

Ključne riječi: živa, biogeokemijski ciklus, kemijski senzori, optički senzori, kolorimetrijska detekcija

## SUMMARY

Mercury is a global pollutant that is easily absorbed into the atmosphere, long-lasting in the environment and damaging to human health and the ecosystem. In the environment mercury circulates through a biogeochemical cycle, first by evaporation into the atmosphere, and further into the hydrosphere and the biosphere. The monitoring of the concentration of mercury in the environment is extremely important because it is a highly toxic substance that adversely affects the central nervous system.

With the advancement of technology, chemical sensors are designed to fit to the size of the micrometer and give a quick response to the concentration of mercury ions in a sample. The chemical sensor consists of the receptor and the conversion part, and the task is to turn the "chemical signal" into an analytically useful signal. The optical sensor is a subtype of a chemical sensor based on an optical change visible to the naked eye. Most optical sensors are based on fluorescence, luminescence, light dispersion, absorption, etc.

The paper describes methods for determining small concentrations of mercury in the sample. Methods are: Colorimetric detection of mercuric ion in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles, Optical sensor for the visual detection of mercury using mesoporous silica anchoring porphyrin moiety, A highly selective and simple fluorescent sensor for mercury (II) ion detection based on cysteamine-capped CdTe quantum dots synthesized by the reflux method. The most recent research has been described in order to detect the mercury ions in the living organism.

Key words: mercury, biogeochemical cycle, chemical sensors, optical sensors, colorimetric detection

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, dr.sc. Lidiji Furač na prenesenom znanju tijekom studija, iskazanom povjerenju i spremnosti da mi bude mentorica.  
Zahvaljujem i svojim kolegama, prijateljima i obitelji zbog podrške, razumijevanja i strpljenja tijekom studiranja.*

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	1
<b>2. OPĆI DIO</b> .....	2
<b>2.1. Živa</b> .....	2
<b>2.1.1. Toksičnost žive</b> .....	4
<b>2.1.2. Biogeokemijski ciklus žive</b> .....	5
<b>2.2. Senzori</b> .....	8
<b>2.2.1. Definicija</b> .....	8
<b>2.2.2. Kemijski senzori</b> .....	8
<b>2.2.3. Optički senzori</b> .....	13
<b>3. PREGLEDNI DIO</b> .....	17
<b>3.1. Kolorimetrijska detekcija živinih iona, Hg<sup>2+</sup> u vodenom mediju koristeći DNA-funkcionalne zlatne nanočestice</b> .....	17
<b>3.2. Optički senzor za vizualno otkrivanje žive koristeći mezoporozni silikagel za vezanje porfirinskih čestica</b> .....	24
<b>3.3. Visoko selektivni i jednostavni fluorescentni senzor za detekciju živinih (II) iona temeljen na stvaranju cisteamin -kadmij/telurij kvantnih točaka(CA) -CdTe QDs, sintetiziranim metodom povratne reakcije</b> .....	27
<b>3.4. Detekcija žive u živom organizmu</b> .....	31
<b>4. RASPRAVA</b> .....	32
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	33
<b>6. LITERATURA</b> .....	34
<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	36

# 1.UVOD

Kako bi se osigurao zdrav i kvalitetan način života, potrebno je konzumirati raznoliku hranu. Problem predstavlja velika količina hrane koja je tretirana raznim ksenobioticima kako bi se poboljšala vizualna svojstva i dulji vijek trajanja namirnice. Tako se u nekoj namirnici mogu pronaći pesticidi, dioksini, policiklički aromatski ugljikovodici, ali često i teški metali poput žive, olova i kadmija. Stoga su brojna istraživanja upravo podvrgnuta provjeri koncentracija pojedinih tvari u namirnicama, vodi te okolišu.

Za detekciju živinih iona koristile su se tradicionalne metode, uključujući atomsku apsorpcijsku spektrometriju (AAS), atomsku fluorescentnu spektrometriju (AFS), masenu spektroskopiju s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), spektroskopiju rendgenske apsorpcije i elektrokemijske metode. Međutim, ove su metode dugotrajne i zahtijevaju kompleksnu i skupu instrumentaciju. Stoga se nastoje razviti što jednostavnije i ekonomičnije metode za određivanje metalnih iona.

Selektivno optičko ispitivanje je vrlo značajno zato što nije potrebna nikakva „high-tech“ instrumentacija za otkrivanje relevantnih kemijskih vrsta u biološkim i ekološkim procesima. Uz jeftinu tehnologiju i izražena svojstva poput selektivnosti, senzitivnosti, stabilnosti i čvrstoće, može se proizvesti uređaj koji će vrlo brzo detektirati i malu koncentraciju pojedine tvari. Takvi uređaji nazivaju se kemijski senzori.

U ovom radu opisana su svojstva kemijskih senzora kao i njihove podvrste. Od značajnijih su optički senzori te je prema njima i dan pregled metoda za otkrivanje vrlo malih koncentracija žive u nekom okolišnom uzorku.



## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Živa

Poznato je da se živa na Zemlji javlja kao sastavni dio više od 25 minerala s prosječnom koncentracijom od 0,5 ppm. Glavna ruda je živin sulfid poznatiji kao mineral cinabarit (HgS) koji je čovječanstvu poznat i koristan više od 2300 godina. Glavna nalazišta žive su Almaden (Španjolska), Idria (Slovenija) i Monte Amiata (Italija).

Živa (Hg) se nalazi među prijelaznim elementima periodnog sustava u 12. skupini uz cink i kadmij. U elementarnom, metalnom obliku nalazi se u tekućoj fazi pri sobnoj temperaturi. Gustoća joj je pri 25 °C,  $13,534 \text{ g cm}^{-3}$  stoga se još naziva i „teškim metalom“ (gustoća vode je  $0,997 \text{ g cm}^{-3}$ ). [1, 2]

Elektronska konfiguracija atoma žive je  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ . Kemijska svojstva žive određena su elektronima zadnje i predzadnje ljuske. Tehnološki važna fizikalno-kemijska svojstva uključuju: visoku površinsku napetost koja je posljedica privlačnih van der Waalsovih sila i omogućuje da se živa skuplja u oblik kapljice (najstabilnije stanje), visoku specifičnu težinu, slab električni otpor te širenje volumena u cijelim temperaturnim područjem tekuće faze. Kemijski je otporna gotovo poput plemenitih metala jer ima pozitivan standardni elektrodni potencijal. Zahvaljujući mnogim korisnim svojstvima, tijekom industrijske revolucije ubrzano se povećao njezin gospodarski značaj u trgovini, industriji, rudarstvu, metalurgiji, proizvodnji, medicini i stomatologiji. [1, 2]

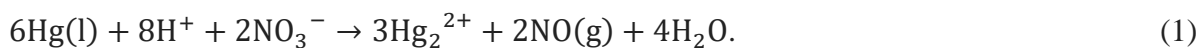
Živa može postojati u tri oksidacijska stanja: 0, + 1 i + 2, a uglavnom se nalazi u elementarnom obliku (oksidacijsko stanje 0). Kemijska i fizikalna svojstva žive i njenih spojeva važna su za razumijevanje ponašanja istih u atmosferi i njihovom značaju onečišćenja okoliša. Odabrana fizikalna i kemijska svojstva nekih ekološki značajnih vrsta žive sažete su u tablici 2.1.

Tablica 2.1. Fizikalno kemijska svojstva žive i živinih spojeva. [3]

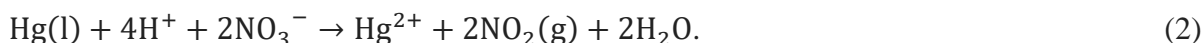
Svojstva	Hg°	HgCl <sub>2</sub>	HgO	HgS	CH <sub>3</sub> HgCl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Hg
Talište (°C)	-39	277	dekompr. pri 500 °C	584 (sublim.)	167 (sublim.)	--
Vrelište (°C)	357 pri 1 atm	303 pri 1 atm	--	--	--	96 pri 1 atm
Tlak pare (Pa)	0,180 pri 20 °C	8,99 x 10 <sup>-3</sup> pri 20 °C	9,20 x 10 <sup>-12</sup> pri 25 °C	--	1,76 pri 25 °C	8,30 x10 <sup>3</sup> pri 25 °C
Topljivost u vodi (g/L)	49,4x 10 <sup>-6</sup> pri 20 °C	66 pri 20 °C	5,3x10 <sup>-2</sup> pri 25°C	~2x10 <sup>-24</sup> pri 25 °C	~5-6 pri 25 °C	2,95 pri 24 °C

Živa se može kombinirati s plemenitim metalima poput srebra, zlata, platine i paladija kako bi se oblikovale legure odnosno amalgami (engl. „amalgams“) pomoću kojih se onda taj plemeniti metal može odvojiti od rude.[3]

Promatrajući elektrokemijski niz elemenata, za razliku od metala iste skupine, cinka i kadmija, živa se neće otapati u neoksidirajućim kiselinama uz razvijanje vodika. Otapat će se samo u oksidirajućim kiselinama do oksidacijskog stanja +1 kao što je razrijeđena nitratna kiselina prema reakciji:



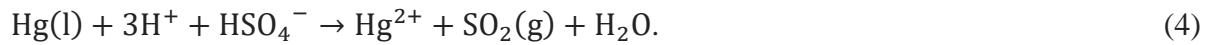
U koncentriranoj kiselini, uz višak kiseline, otapa se prema reakciji:



Također, može se otapati i u vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini ako je živa u suvišku prema reakciji:



Ukoliko je kiselina u suvišku onda se odvija reakcija:



[4]

U reakciji s ugljikom nastaje organski oblik žive, tj metilna i dimetilna živa koje se nalaze u obliku soli. Metilna živa je bijela kristalinična kruta tvar, dok je dimetil živa bezbojna tekućina.[1]

U Švedskoj je provedeno istraživanje koje dokazuje da anorganski oblici žive, koji se ispuštaju u okoliš biološkim procesima, prelaze u visoko toksičnu metilnu živu  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . Sposobnost  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  da se snažno bioakumulira u vodenom hranidbenom lancu, glavni je razlog za zabrinutost povećane koncentracije žive u biosferi. To je rezultiralo smjernicama o potrošnji ribe i zdravstvenim savjetima u Skandinaviji, Sjevernoj Americi i drugdje u industrijaliziranom svijetu. [3, 5]

U jednostanični organizam, živa ulazi preko lipidne membrane koja ih okružuje. Većina metala u stanice organizma ulazi pomoću transportnih proteina. Mikrobni unos žive je stoga ključan korak u metilaciji i njegovoj bioakumulaciji. [6]

Metilna živa može liofilno proći krvno-moždanu barijeru koja normalno štiti ljudski mozak od toksina u krvotoku te tako negativno utječe na centralni živčani sustav. Metilna živa i živin (II) klorid ( $\text{HgCl}_2$ ) navedeni su na na USEPA-inom Integriranom sustavu za otkrivanje rizika (IRIS).[3, 7, 8]

Cilj IRIS-a je zaštititi ljudsko zdravlje i okoliš davanjem informacija o opasnostima pojedinih kemikalija prisutnih u okolišu. [7]

Na području Republike Hrvatske, zabilježeno je zagađenje mora s povećanom koncentracijom žive u Kaštelanskom zaljevu. Uzrok onečišćenju je bila tvornica Jugovinil u kojoj je elementarna živa korištena kao katoda u reakciji elektrolize za proizvodnju natrijevog hidroksida i klora.[9]

### **2.1.1. Toksičnost žive**

Živa se klasificira kao izuzetno opasna tvar za okoliš i ljudsko zdravlje. Pri višim temperaturama dolazi do isparavanja i razvijanja otrovnih para. Toksična svojstva ovog elementa proizlaze iz reakcije u kojoj živin atom gubi dva elektrona. Anorganske soli žive su korozivne i vrlo otrovne. Jedan od glavnih primjera je i živin klorid ( $\text{HgCl}_2$ ), korozivna, bijela, kristalna i sublimirajuća, vrlo

otrovna tvar koja se u ranijim razdobljima često rabila kao baktericid i fungicid. Dobiva se zagrijavanjem žive u kloru. Takve soli, dovoljno su hlapljive da odlaze kao plinovi u atmosferu. Ipak, njihova topljivost u vodi i kemijska reaktivnost vode do mnogo bržeg uklanjanja iz atmosfere nego u slučaju elementarne žive.

Anorganska živa, obično u obliku živinog oksida (HgO) koristi se u proizvodnji baterija. [1, 10] Na taj se način sprječava nakupljanje unutarnjih plinova koji mogu uzrokovati da se baterija izbuši i procuri.[11] Baterije na bazi živinog oksida od posebnog su interesa jer mogu eksplodirati u zatvorenim prostorima i visokim temperaturama, što dovodi do akutne izloženosti živom i drugim toksičnim metalima. U takvom obliku koristi se i kao esencijalna komponenta fluorescentne žarulje, a vrlo često i u kremama za svjetliji ten kože što ponekad rezultira teškim oštećenjem bubrega.

1881.godine otkriveno je da živin sulfat katalizira reakciju pretvorbe acetilena u acetaldehid što dovodi do razvoja industrije temeljene na ovom procesu u malom gradu u Japanu, Minamati gdje je došlo do velike ekološke katastrofe. Katalitičkom reakcijom, nastajali su toksični nusprodukti koji su u to doba bili nepoznanica te su nehotečno ispražnjeni u obližnji Minamata zaljev. Bioakumulacija se dogodila u vodenom hranidbenom lancu do te mjere da su ribari koji su konzumirali ribu otrovani, neki od njih sa smrtnim posljedicama. U to vrijeme, bilo je teško vjerovati da je kemijsko otpuštanje tvari u tako veliki ocean moglo uzrokovati toliku štetu.[10, 12]

U slučaju trovanja živom ili nekim drugim teškim metalima koji imaju sposobnost stvaranja kompleksa, provodi se kelatacijska terapija. Ona se zasniva na unošenju tvari koje će vezati živin ion te zadovoljavati kriterij tiofilnosti gdje tiolne (-SH) skupine s metalnim ionom stvaraju jaku kovalentnu vezu. Protuotrovi, u ovim slučajevima su ligandi - spojevi koji se vežu za katione metala dajući koordinacijske spojeve ili komplekse koji se mogu izlučiti urinom. [4]

### **2.1.2. Biogeokemijski ciklus žive**

U znanosti se za svaku tvar koja se nalazi u prirodi može reći da kruži kroz okoliš. Pojedine tvari se mogu nalaziti na različitim prostorima na Zemlji, bilo da se radi o stijenama, tlu, vodi ili atmosferi. Ciklus je niz promjena kojima je neka tvar podvrgnuta, a da se opet može vratiti na početnu točku od koje je krenula. Kružni ciklus žive kreće od samog isparavanja žive iz vode, tla ili stijena. U plinovitom stanju, živa se kreće kroz atmosferu i podliježe reakcijama fotokemijske

oksidacije prilikom čega dolazi do nastanka anorganske žive koja se putem kiše opet vraća u vodu. Pomoću bakterija koje se nalaze u vodi živa može prelaziti iz anorganskog oblika u organski i obratno. Organski oblik žive može ući u tijelo ribe koju naposljetku konzumira čovjek.[13]

Pregled dostupnih informacija o globalnom kruženju žive pokazuje da je živa iz atmosfere u stalnoj ravnoteži sa živom u oceanu. Nažalost, najveće količine žive potječu iz ljudskih aktivnosti (rudarstvo, spaljivanje fosilnih goriva). Mehanizmi kojima se reaktivni oblik žive može smanjiti na elementarnu Hg u oceanima su slabo poznati, ali se smatra da je smanjenje uglavnom biološke prirode. Oko polovice antropogenih emisija ulaze u globalni atmosferski ciklus, dok je druga polovica pohranjena lokalno. Razlog tome je vjerojatno zbog prisutnosti reaktivne žive u dimnim plinovima. Procijenjeno je da je tijekom prošlog stoljeća antropogena emisija utrostručila koncentracije Hg-a u atmosferi i u površinskom oceanu što dovodi do zaključka da dvije trećine današnje sedimentirane žive (kao što su izlaganje na kopnu i na oceanu) su izravno ili neizravno antropogenog podrijetla. Kako bi se u potpunosti uklonilo antropogeno opterećenje iz oceana i atmosfere trebalo bi proći petnaest do dvadeset godina nakon prekida svih antropogenih emisija.[14, 15]

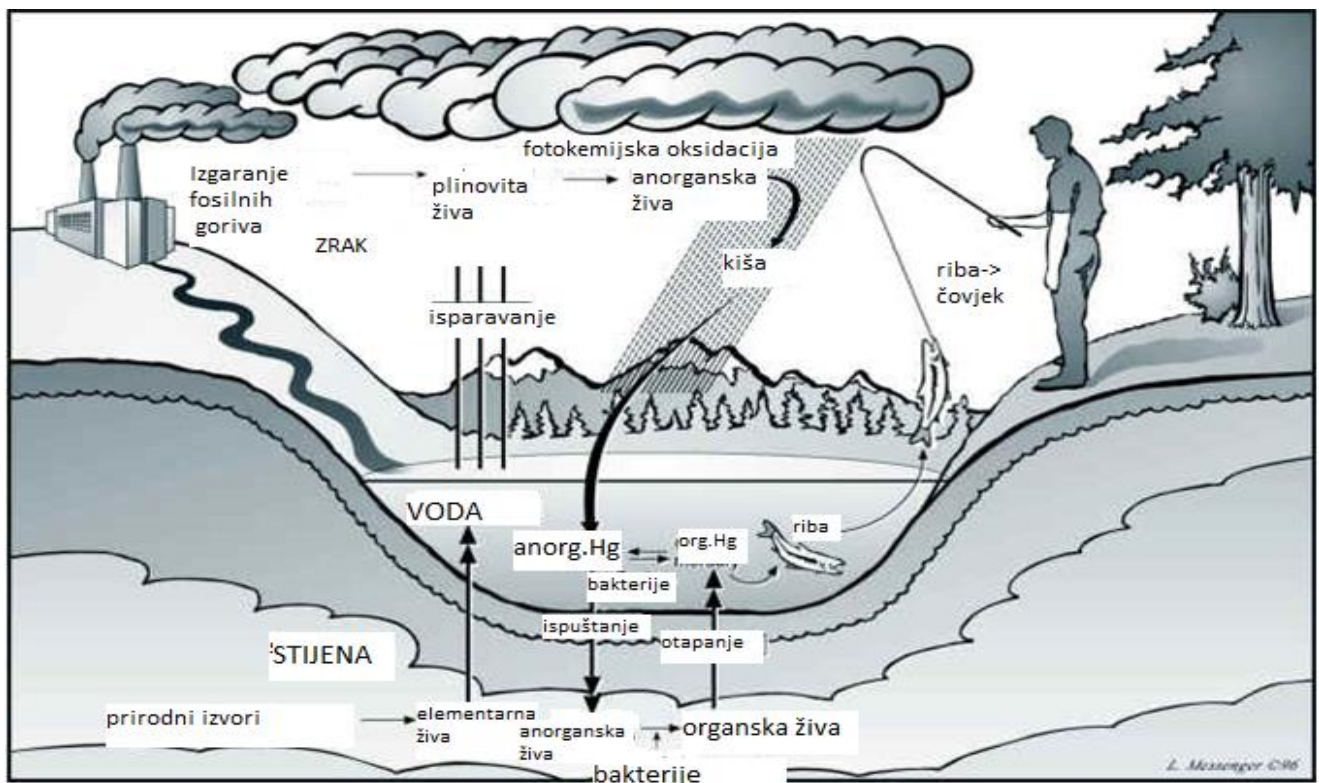
Unatoč dugotrajnoj i povećanoj nacionalnoj i međunarodnoj svijesti o živi kao prijateljski okolišu, nekoliko različitih udruženja obratila su pozornost na složeno ponašanje žive u okolišu ili stupanj u kojem su ljudi promijenili njen biogeokemijski ciklus. Kontrola emisije žive provodi se na različitim prostorima u ovisnosti o izvoru i vrstama koje se kontroliraju. Prirodni tok žive u atmosferi iz primarnih geoloških izvora je mali u odnosu na današnje izravne antropogene emisije žive.[16]

Na slici 2.1. može se vidjeti koji su izvori žive te njeno ponašanje u svakodnevici, kao i 6 glavnih koraka kružnog ciklusa. Nažalost, krajnji ishod je taloženje u živom organizmu.

Kružni ciklus žive se ukratko može prikazati pomoću 6 glavnih koraka:

- Isparavanje žive iz stijena, tla i površinskih voda, vulkanska emisija, izgaranje fosilnih goriva te ostale antropogene aktivnosti.

- Gibanje u plinovitom obliku kroz atmosferu.
- Nekontrolirano odlaganje žive na kopnu i površinskim vodama.
- Pretvorba elementa u netopljivi živin sulfid.
- Taloženje ili biokonverzija u više hlapljive ili topive oblike kao što je metilna živa.
- Ulazak u atmosferu ili bioakumulacija u hranidbenim lancima. [13]



Slika 2.1. Biogeokemijski ciklus žive. [13]

## 2.2.Senzori

### 2.2.1.Definicija

Senzor ili pretvornik je uređaj koji mjeri neku fizikalnu veličinu te je pretvara u signal koji je pogodan za daljnju obradu. Na slici 2.2. prikazan je primjer senzora za mjerenje temperature koji se koristi u automobilskoj industriji.



Slika 2.2. Senzor za mjerenje temperature motora u automobilu; model: Bosch Coolant Temperature Sensor [17]

Jednokratni senzori su ekonomični i dizajnirani da se upotrijebe samo jednom tako da ne zahtijevaju daljnju prethodnu obradu prije korištenja ili čišćenja između mjerenja. Zajedno s biosenzorima imaju mnoga područja primjene, kao što su zaštita okoliša, analiza hrane i medicinska dijagnoza. [18]

U ovom radu opisani su kemijski senzori kao i niz podvrsta kemijskih senzora (optički, elektrokemijski, električni, maseni, magnetski, termometrijski i dr.)

### 2.2.2. Kemijski senzori

Kemijski senzor je uređaj koji pretvara kemijsku informaciju u korisni analitički signal, u rasponu od koncentracije specifične komponente uzorka do ukupne analize sastava. Navedena kemijska informacija može nastati iz kemijske reakcije analita ili iz fizičkog svojstva sustava koji se istražuje.

Kemijski senzor je osnovna komponenta analizatora. Uz senzor, analizator može sadržavati uređaje koji obavljaju sljedeće funkcije: uzorkovanje, prijenos uzorka, obradu signala te obradu podataka. Analizator može biti vrlo bitan dio automatiziranog sustava.[19]

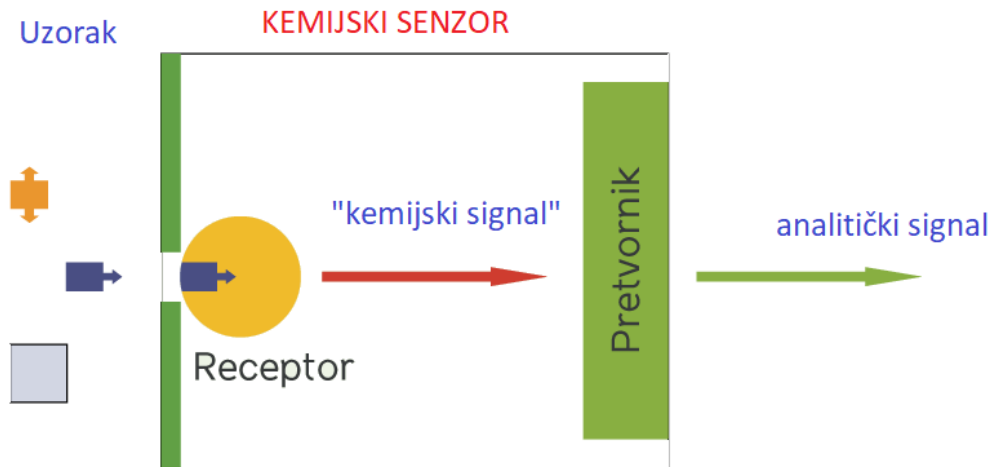
Kemijski senzor se sastoji od dvije osnovne funkcionalne jedinice odnosno od receptorskog i pretvorničkog dijela, dok neki senzori mogu sadržavati i razdjelnik npr. membranu.

U receptorskom dijelu senzora, kemijska informacija se pretvara u oblik energije koji se može mjeriti pretvornikom. Pretvornički dio senzora pretvara energiju koja nosi kemijsku informaciju o uzorku u koristan analitički signal. Takav način rada senzora je pojednostavljeno prikazan na slici 2.3.

Receptorski dio kemijskog senzora može se objasniti na temelju fizikalnih, kemijskih i biokemijskih načela:

- FIZIKALNA- kemijska reakcija se ne odvija. Tipičan primjer je senzor temeljen na mjerenju apsorbancije, refrakcijskog indeksa, vodljivosti, temperature ili promjene mase.
- KEMIJSKA- dolazi do kemijske reakcije u kojoj sudjeluje analit i omogućuje pretvorbu kemijskog signala u analitički.
- BIOKEMIJSKA- biokemijski proces predstavlja izvor analitičkog signala. Tipični primjer je mikrobiološki potenciometrijski senzor ili imunosenzor. Ovi senzori se mogu smatrati podgrupom kemijskih senzora te se još nazivaju i biosenzori.





Slika 2.3. Pretvaranje kemijske informacije u koristan analitički signal [20]

Razvoj instrumentacije, mikroelektronike i računala omogućuje projektiranje senzora koji koriste većinu poznatih kemijskih, fizičkih i bioloških načela koja su korištena u kemiji.

Prema načelima rada pretvornika kemijski senzori mogu biti:

### 1. OPTIČKI SENZORI

Optički senzori se temelje na reakciji koja uzrokuje optičku promjenu, a ona je rezultat interakcije analita s receptorskim dijelom. Općenito se optički senzori mogu podijeliti na ekstrinzične i intrinzične senzore.[19, 21]

- a) Ekstrinzični- mjerenje se odvija neizravno, preko posrednika, a signal je posljedica interakcije analita i posrednika. Ekstrinzični optički kemijski senzori su češći od intrinzičnih jer analit sam po sebi često ne pokazuje mjerljiva optička svojstva, a sam sensor (odnosno molekula receptora koja pokazuje mjerljiva optička svojstva) reagira sa analitom čime se mijenja jedno od optičkih svojstava koje se mjeri.
- b) Intrinzični- analit se ne mjeri izravno već se mjeri učinak na neka svojstva analita— primjerice fluorescenciju, apsorpciju ili refleksiju elektromagnetskog zračenja.[21]

## 2. ELEKTROKEMIJSKI SENZORI

Elektrokemijski senzori su uređaji koji pretvaraju efekt elektrokemijske interakcije između analita i elektrode u koristan signal. Navedeni efekti mogu biti potaknuti električki ili mogu rezultirati spontanom interakcijama pri uvjetima nulte struje. Oni se dalje mogu podijeliti na:

- a) voltometrijski senzori, uključujući i amperometrijske senzore- mjeri se struja u DC (engl. *Direct current*, istosmjerna struja) ili AC (engl. *Alternating current*, izmjenična struja) modu. Ova podgrupa uključuje senzore koji se temelje na kemijski inertnim, reaktivnim ili modificiranim elektrodama kao i galvanske senzore sa ili bez vanjskog izvora struje.
- b) potenciometrijski senzori- mjeri se potencijal indikatorske elektrode (ionselektivna elektroda, redoks elektroda, metal/metalni oksid elektroda) u odnosu na referentnu elektrodu.
- c) CHEMFET (eng. *Chemically Sensitized Field Effect Transistor*)- efekt interakcije između analita i aktivnog sloja pretvara se u promjenu izvor-ponor struje. Promatrano s kemijskog stajališta, interakcija između analita i aktivnog sloja je slična onoj kod potenciometrijskih ion-selektivnih senzora.
- d) plinski potenciometrijski senzori sa čvrstim elektrolitom- razlikuju se od podjele pod 2b) jer rade s visokotemperaturnim krutim elektrolitima i obično se koriste za mjerenja plinske faze.

## 3. ELEKTRIČNI SENZORI

Električnim sensorima nazivaju se uređaji temeljeni na mjerenjima gdje se ne odvijaju elektrokemijski procesi već signal proizlazi iz promjene električkog svojstva uzrokovanog interakcijom analita. Dije se na:

- a) poluvodički senzori od metalnih oksida- koriste se najčešće kao detektori plinske faze, a temelje se na reverzibilnim redoks procesima plinovitih komponenata analita.
- b) poluvodički organski senzori- uređaji temeljeni na formiranju kompleksa koji prenose naboj.
- c) konduktometrijski senzori.
- d) senzori dielektrične permitivnosti.

#### 4. MASENI SENZORI

Maseni senzori se temelje na pretvaranju promjene mase uzrokovanoj akumulacijom analita u promjenu svojstva nosećeg materijala. Promjena se odvija na posebno modificiranoj površini. Senzori se dalje dijele na:

- a) piezoelektrični senzori- upotrebljavaju se uglavnom u plinovitoj fazi, a temelje se na mjerenju promjene frekvencije pločice od kvarcnog oscilatora uzrokovane adsorpcijom mase na oscilator. Piezoelektričnim efektom se naziva pojava stvaranja električnog naboja na površini posebno odrezanog kristala odnosno čvrstog izolatora koji je elastično deformiran vanjskom silom. Jedna strana tog kristala nabit će se negativno, a druga pozitivno.
- b) senzori temeljeni na površinskim akustičnim valovima- temelje se na modifikaciji propagacije brzine generiranih akustičkih valova uzrokovanih depozicijom određene mase analita.

#### 5. MAGNETSKI SENZORI

Magnetskim sensorima se nazivaju uređaji temeljeni na promjeni paramagnetskih svojstava plina koji se analizira.

#### 6. TERMOMETRIJSKI SENZORI

Termometrijski senzori se temelje na mjerenju topline specifične kemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje analit.

#### 7. PREMA DRUGIM FIZIKALNIM SVOJSTVIMA

Ostala fizikalna svojstva, kao što su X-,  $\beta$ - ili  $\Gamma$ - zračenje, mogu predstavljati osnovu za kemijski senzor, a koriste se za određivanje kemijskog sastava.

Ova podjela nije jedinstvena, stoga se senzori mogu podijeliti ne samo prema primarnom efektu već i prema metodi mjerenja primarnog efekta. Npr. katalitički uređaj u kojem se javlja efekt topline koji predstavlja primarni proces, a mjeri se promjena vodljivosti.

Također, jedna od podjela senzora uključuje klasifikaciju prema primjeni za detekciju određenog analita. Primjeri takvih uređaja su senzori za pH, metalne ione ili za određivanje kisika te ostalih

plinova. Prema načinu primjene napravljeni su senzori namijenjeni za primjenu *in vivo* (unutar živog organizma), kao i razni senzori za praćenje tijeka procesa.

Osim klasičnih kemijskih senzora, postoje i biosenzori koji nisu predstavljeni kao posebna skupina jer je proces na kojem su temeljeni zajednički kemijskim sensorima. Biosenzore možemo razlikovati prema biološkim elementima upotrijebljenim u receptorskom dijelu ( organizmi, tkiva, stanice, organele, membrane, enzimi, antitijela, itd. )

Također, biosenzori mogu imati i nekoliko enzimskih sustava koji im omogućuju pojačanje signala, a kombinacija više senzora čini multisenzor. [19, 22, 23]

### **2.2.3. Optički senzori**

Optički senzori koriste optičke transdukcijske (prijenosne) tehnike i temelje se na reagensima koji mijenjaju njihova optička svojstva na interakciju s analitom od interesa. Najčešće izmjerena optička svojstva su apsorpcija, luminiscencija koja predstavlja emisiju elektromagnetskog zračenja koje nije pobuđeno toplinskim procesom već nekim drugim oblikom energije, reflektivnost, te refrakcijski indeks. Većina optičkih senzora bazirana na promjeni pH iskazuju upotrebu kolorimetrijskih fluorescentnih indikatora, a promjena boje se koristi za praćenje koncentracije analita, pri čemu analit posjeduje intrinzično optičko svojstvo. [24]

Oni se dalje mogu podijeliti prema tipu optičkih svojstava koja su primijenjena u kemijskom senzoru:

- a) apsorpcija- mjeri se u transparentnom mediju, a uzrokovana je apsorpcijom samog analita ili reakcijom analita s prikladnim indikatorom.
- b) reflektancija- mjeri se u netransparentnom mediju, najčešće se koristi imobilizirani indikator.
- c) luminiscencija- temelji se na mjerenju intenziteta svjetla emitiranog kemijskom reakcijom u receptorskom dijelu sustava.
- d) fluorescencija- mjeri se kao pozitivni emisijski efekt uzrokovan iradijacijom. Temelj ovakvih uređaja može biti selektivno gašenje fluorescencije, tj. tehnologije kojom se postiže visoka točnost mjerenja optičkih senzora bez prisutstva elektrolita.

- e) refrakcijski indeks- mjeri se kao rezultat promjene u sastavu otopine.
- f) optothermalni efekt- temelji se na mjerenju toplinskog efekta uzrokovanog apsorpcijom svjetla.
- g) raspršenje svjetla- temelji se na efektu uzrokovanom česticama određene veličine prisutnih u uzorku. Primjena ovih pojava u sensorima je postala moguća zbog upotrebe optičkih vlakana u raznim konfiguracijama. Takvi senzori se nazivaju optode.[19]

#### 2.2.3.1. Svojstva optičkog senzora i spojeva za određivanje živinih iona

Senzori s bržim vremenom odziva i višim selekcijama su najpoželjniji za praćenje koncentracije toksičnih metalnih iona. Kako bi neki senzor bio napredniji i bolji od prethodnog mora se raditi na povećanju osjetljivosti, selektivnosti, roku trajanja, toleranciji i troškovima. Složeni odnosi između funkcije i sastava, pripreme i metode te krajnjih uvjeta senzorskih materijala često otežavaju primjenu u stvarnim uvjetima.

U optičkim sensorima, promjena boje izložene kromoforima, dijelovima molekule gdje energetska razlika dviju zasebnih molekulskih orbitala pada unutar raspona vidljivog spektra, signalizira reakciju s metalnim ionima. Kromofori se koriste jer su rezultati lako vidljivi izravnom vizualizacijom i ne zahtijevaju skupu opremu. Sve se više koriste i razne organske sonde koje se baziraju na nanomaterijalima kao senzorskim receptorima. [25]

Fluorescentni kemosenzori sadrže receptor i fluorofore. Receptor je uglavnom odgovoran za prepoznavanje analita, dok fluorofor pretvara „kemijski signal“ u optički. Fluorescentni kemijski senzori za Hg (II) sintetizirani su pomoću različitih fluorofora (npr. pirena, rodamina, fluoresceina, antracena i dr.). Boje na bazi rodamina su poznate po odličnim spektroskopskim svojstavima i velikim molarnim ekstinkcijskim koeficijentima stoga se rodamin B i njegovi derivati najčešće koriste za izradu fluorescentnih kemosenzora za detekciju živinih iona. [25]

Fan i Wang su proučavali kationske konjugirane polimere te zaključili da djeluju kao „Turn-on“ senzor za otkrivanje Hg (II) iona u vodenim otopinama s visokom osjetljivošću i selektivnosti. Takav senzor brzo otkriva mikromolarne koncentracije Hg (II) iona izravnim, vidljivim promatranjem.[25, 26]

Istraživana je izrazito visoka selektivnost materijala poput politiofena koji sadrži timin i omogućuje nastajanje timin-  $\text{Hg}^{2+}$ -timin koordinacijske veze koja nije komplementarna. Zhu i Li kao izrazito značajni znanstvenici u području kemije, pokazali su da postoje specifične sonde oligonukleotida (MSO) i zlatnih nanočestica (AuNPs) koje se mogu koristiti u elektrokemijskim sensorima za otkrivanje vrlo niskih koncentracija  $\text{Hg}^{2+}$  u vodenim otopinama. Sonda MSO sadrži sedam timina i oblikuje okosnicu baznih parova u prisutnosti živinih iona. [27]

Gavina i Palomares pokazali su da  $\text{Hg}^{2+}$  ioni snažno utječu i na benzotiazol-hemicijanin boju zbog prisutnosti sumpora s kojim stvaraju koordinacijsku vezu. Sintetizirali su organsku molekularnu sondu (OMP) koja se sastoji od kompleksa čija elektronska svojstva (UV-vidljivi i fluorescentni emisijski spektri) mogu biti snažno izraženi u prisutstvu živinih iona (npr. hemicijaninske boje). Selektivna, kolorimetrijska i fluorometrijska detekcija pomoću benzotiazol-hemicijanin boja u vodenoj otopini ima graničnu vrijednost od 100 ppb pod fluorescentnom spektroskopijom. [28]

Od materijala najčešće korišteni sintetizirani spoj je oxazin-thion, vrlo selektivan i osjetljiv te pogodan za otkrivanje Hg (II) iona u vodama kompatibilnim otapalima s različitim pH vrijednostima. Uz njega jednake kvalitete je i senzor na bazi azobenzena.[29]

Za detekciju živinih iona u kiselim uvjetima, mogu se koristiti i p-konjugirani polimeri. Prednost im je jednostavna priprema, niski troškovi i široka primjena.

Kolorimetrijski senzori omogućuju kvalitativnu i polukvantitativnu detekciju iona na licu mjesta, u stvarnom vremenu bez upotrebe kompliciranih analitičkih instrumenata; međutim, izrada kolorimetrijskih senzora čvrstog stanja je vrlo kompleksna. [25]

#### 2.2.3.2. Prednosti i nedostaci optičkih senzora

Optički kemijski senzori (optode) najčešće su alternativna rješenja za otkrivanje koncentracije pojedinih ionskih vrsta. Velika prednost im je što se mogu minijaturizirati do dimenzija mikrometra, a da ne zahtijevaju odvojeni referentni senzor. Osim toga, u kombinaciji s optičkim slojem mogu pružiti minimalno invazivna i daljinska mjerenja. Optički senzori također su atraktivni zbog jednostavnosti rukovanja, mogućnosti kontinuiranog mjerenja, niske potrošnje energije, niskih troškova proizvodnje i mogućnosti masovne proizvodnje. Kako bi se zadovoljila

maksimalna kvaliteta nekog senzora potrebno je obratiti pažnju na osnovna svojstva kao što su selektivnost, osjetljivost, stabilnost, čvrstoća, brzina reakcije itd. U praksi je vrlo teško zadovoljiti sve uvjete takvog senzora. [21]

### 3. PREGLEDNI DIO

U ovom poglavlju bit će prikazan literaturni pregled optičkih senzora za živu.

Metilna živa se generira mikrobnom biometilacijom u vodenim sedimentima iz topljivih  $\text{Hg}^{2+}$  iona. Stoga se koncentracija  $\text{Hg}^{2+}$  iona kontinuirano nadzire u okolišu rijeka i mora kako bi se procijenila sigurnost hrane koja se konzumira iz navedenih sredina.

Tradicionalne metode za određivanje tvari u nekom uzorku uključuju zahtjevnu i skupu instrumentaciju poput atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS), atomske fluorescencijske spektrometrije (AFS), masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS), elektrokemijske metode. Takve metode su najčešće dugotrajne pa nisu pogodne za slučajeve gdje je potrebna brza reakcija. [30]

U novije vrijeme, razvijeno je nekoliko metoda za određivanje živinih iona koje se temelje na organskim fluoroforima i kromoforima, poluvodičkim nanokristalima, cikličkoj voltametriji, polimernim materijalima te proteinima. Kolorimetrijske metode su posebno atraktivne jer se ioni mogu lako uočiti golim okom, u nekim slučajevima čak i na mjestu uporabe. Iako sada postoji nekoliko kromoforskih kolorimetrijskih senzora za  $\text{Hg}^{2+}$ , svi su ograničeni s obzirom na osjetljivost (trenutna granica detekcije 1  $\mu\text{M}$ ) i selektivnost, kinetičku nestabilnost ili nekompatibilnost s vodenim sredinama.[31]

#### 3.1. Kolorimetrijska detekcija živinih iona, $\text{Hg}^{2+}$ u vodenom mediju koristeći DNA-funkcionalne zlatne nanočestice

Umjetnici već stoljećima koriste koloidne zlatne nanočestice zbog živih, žarkih boja u interakciji s vidljivim svjetlom. Zlatne nanočestice dostupne su u veličinama od 5 do 400 nm u promjeru. U novije vrijeme, istraživana su optoelektrična svojstva takvih čestica te se počinju primjenjivati u visokoj tehnologiji kao senzorske sonde, terapijski agensi, u biologiji i medicini. Optička i elektronska interakcija zlatnih nanočestica sa svjetlom snažno je diktirana njihovom okolinom, veličinom i fizičkim dimenzijama. Oscilirajuća električna polja svjetlosne zrake koja se raspršuje blizu koloidne nanočestice, djeluju u interakciji sa slobodnim elektronima uzrokujući zajedničku



oscilaciju te popunjavanje elektronima koja rezonira frekvencijom vidljive svjetlosti. Ove rezonantne oscilacije poznate su kao površinski plazmoni. Za male (~ 30 nm) monodisperzne zlatne nanočestice, fenomen površinske plazmonske rezonancije uzrokuje apsorpciju svjetlosti u plavo-zelenom dijelu spektra (~ 450 nm) dok se reflektira crvena svjetlost (~ 700 nm), dajući intenzivnu crvenu boju. Svojstva zlatnih nanočestica mogu se podesiti promjenom veličine, oblika ili agregacijskog stanja što dovodi do čestica s prilagođenim optičkim svojstvima za različitu primjenu.

Kako se veličina čestica povećava, valna duljina apsorpcije koja se odnosi na rezonanciju površinskog plazmona prebacuje se na dulje, crvene valne duljine. Crvena svjetlost se zatim apsorbira, a reflektira se plavo svjetlo, dajući otopine svijetlo plave ili ljubičaste boje. Budući da se veličina čestica i dalje povećava prema maksimalnoj granici, valne duljine rezonancijske površine plazmona prelaze u IR dio spektra i odražavaju se kao najvidljivije valne duljine, dajući nanočesticama jasnu ili prozirnu boju. [32]

Živa se može selektivno odrediti korištenjem DNA sekvenci. Nekoliko oblika žive, uključujući anorganske i organske tipove, mogu se vezati na DNA i rezultirati konformacijskim promjenama u strukturi DNA.

Nedavno su DNA-funkcionalizirane zlatne čestice (engl. DNA-Au NP) korištene u različitim oblicima za detekciju proteina, oligonukleotida, određenih metalnih iona i drugih malih molekula.

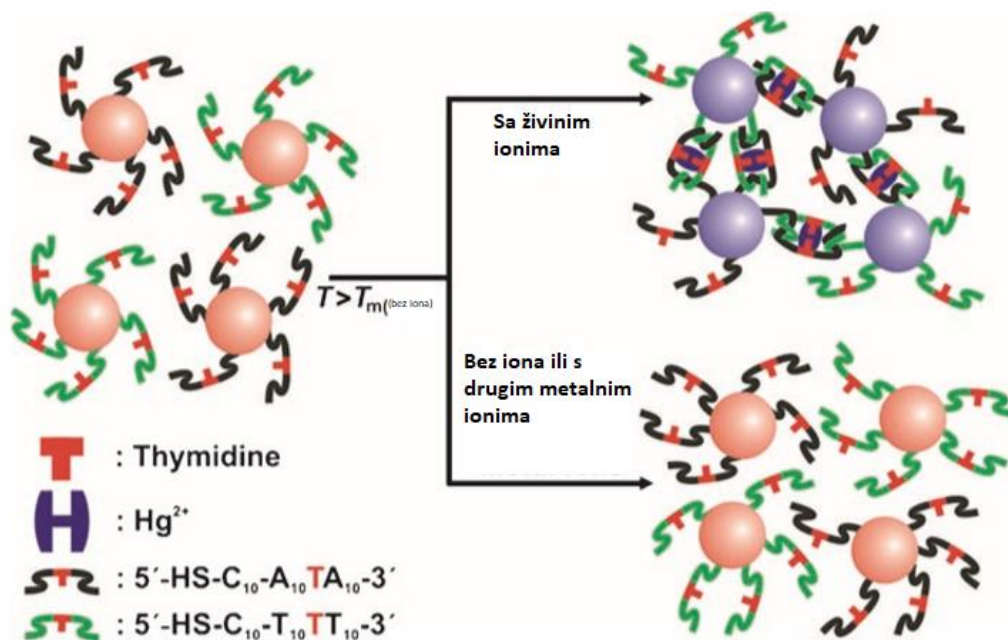
DNA-Au NP imaju visok koeficijent ekstinkcije (3-5 reda veličine veće od onih molekula organskih boja) te jedinstvena optička svojstva ovisna o udaljenosti koja se mogu kemijski programirati upotrebom specifičnih DNA međusobnih veza što omogućuje, u određenim slučajevima, otkrivanje ciljeva interesa pomoću kolorimetrijskih sredstava. Štoviše, te strukture, kada su hibridizirane na komplementarne čestice, pokazuju izuzetno oštre prijelaze taljenja, koji su korišteni za poboljšanje selektivnosti sustava detekcije koji se temelji na njima. Koristeći takav pristup, obično se mogu otkriti uzorci nukleinskih kiselina u niskom nanomolarnom do visokom pikomolarnom rasponu koncentracije u kolorimetrijskom formatu. Sposobnost korištenja takvih čestica za otkrivanje  $\text{Hg}^{2+}$  u nanomolarnom rasponu koncentracije u kolorimetrijskom formatu bila bi značajan napredak, posebice kada se uzme u obzir da se komercijalni sustavi za otkrivanje  $\text{Hg}^{2+}$  oslanjaju na detekciju pomoću induktivno spregnute plazme koje nisu prikladne za primjenu i zahtijevaju velike troškove.

U ovom radu prikazana je visoko selektivna i osjetljiva metoda kolorimetrijske detekcije  $\text{Hg}^{2+}$ , koja se oslanja na timidin- $\text{Hg}^{2+}$ -timidin koordinacijsku vezu i komplementarne DNA-Au NP s namjerno dizajniranom T-T nepodudarnosti. Timin je baza u deoksiribonukleinskoj kiselini (DNA), a povezan s deoksiribozom gradi nukleozid timidin. U DNA, komplementarna baza timinu je adenin vezan s dvostrukom vodikovom vezom. Kada se dvije komplementarne DNA-Au NPs povežu, tvore DNA agregat koji se reverzibilno odvaja s istodobnom promjenom boja, ljubičasta do crvena. [31]

Postoje dvije vrste Au NPs označene kao sonda A i sonda B te svaka funkcionira s različitim thiolatnim-DNA sekvencama (sonda A:  $5' - \text{HS} - \text{C}_{10} - \text{A}_{10}\text{TA}_{10} - 3'$ , sonda B:  $5' - \text{HS} - \text{C}_{10} - \text{T}_{10}\text{TT}_{10} - 3'$ ) koje su komplementarne osim jednog timidin-timidin nepodudaranja (prikazano u shemi na slici 3.1.).

Najvažnije, ove čestice također formiraju stabilne agregate i pokazuju karakteristični oštri prijelaz taljenja (puna širina na pola maksimalnog  $< 1$  °C) povezanih s agregatima koji su nastali od savršeno komplementarnih čestica, ali s nižim temperaturama taljenja,  $T_m$ .

Budući da je poznato da će živini ioni selektivno koordinirati na baze koje čine T-T nepodudaranje, pretpostavljeno je da će se  $\text{Hg}^{2+}$  selektivno vezati na T-T stranice u agregatima formiranim od nepodudarne strane i podići  $T_m$  od nastalih struktura.

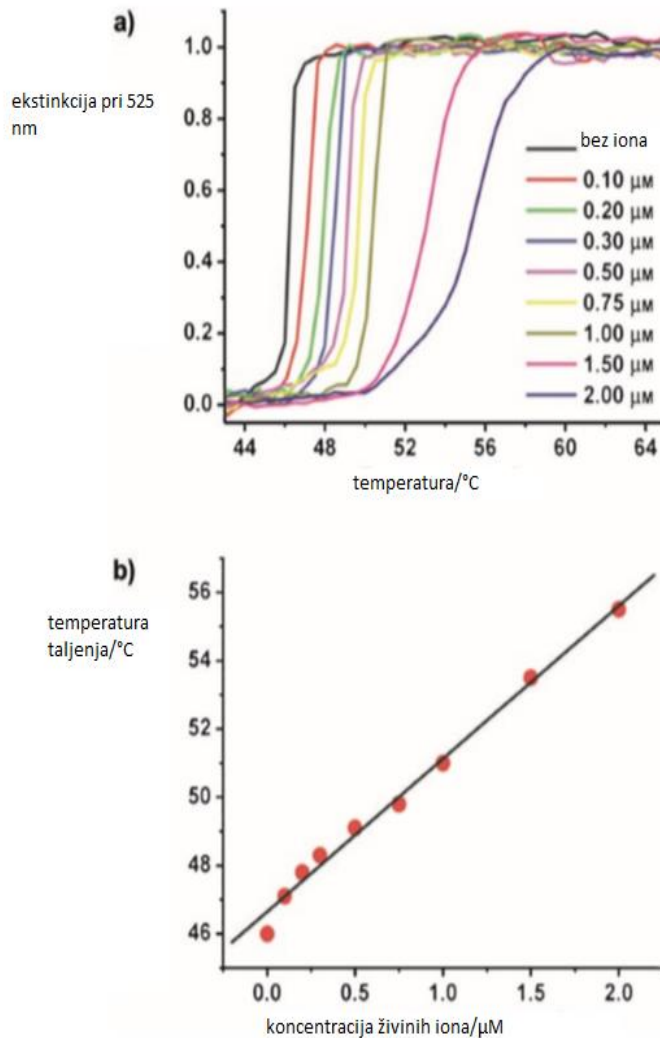


Slika 3.1. Kolorimetrijska detekcija  $\text{Hg}^{2+}$  iona koristeći DNA-Au NPs metodu.[31]

Metoda je vrlo jednostavna.

Alikvot vodene otopine  $\text{Hg}^{2+}$  iona dodaje se u određenu koncentraciju DNA-Au NPs agregata formirana od sonde A i B (1,5 nM svaki) na sobnoj temperaturi. Otopina se zatim zagrijava po  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  te se nestajanje otopine prati na 525 nm gdje Au NPs sonde pokazuju maksimalni intenzitet u vidljivom području spektra.

Temperatura taljenja,  $T_m$  se dobiva na maksimumu prvog prijelaznog taljenja. Bez  $\text{Hg}^{2+}$  agregati će se taliti s intenzivnim ljubičasto do crvenim obojenjem na oko  $46^\circ\text{C}$ . A u prisutnosti  $\text{Hg}^{2+}$  iona agregati će se taliti na temperaturama višim od  $46^\circ\text{C}$  zbog snažne koordinacije  $\text{Hg}^{2+}$  na dva timidina koji čine T-T nepodudarnost čime se stabilizira duplex DNA linije koja sadrži T-T jednostruku bazu nepodudaranja. Promjena boje na specifičnoj temperaturi, može se vidjeti na slici 3.2.a, koja se linearno odnosi na koncentraciji  $\text{Hg}^{2+}$  preko cijelog raspona proučavanih koncentracija (slika 3.2.b). Sadašnje ograničenje otkrivanja za ovaj sustav je oko 100 nM (= 20 ppb)  $\text{Hg}^{2+}$  (slika 3.2.a), koja je najniža ikada prijavljena za kolorimetrijski  $\text{Hg}^{2+}$  senzorni sustav. Svaki porast koncentracije 1  $\mu\text{M}$  rezultira povećanjem u  $T_m$  od oko  $5^\circ\text{C}$ , čime se pruža jednostavan način određivanja koncentracije živinih iona.

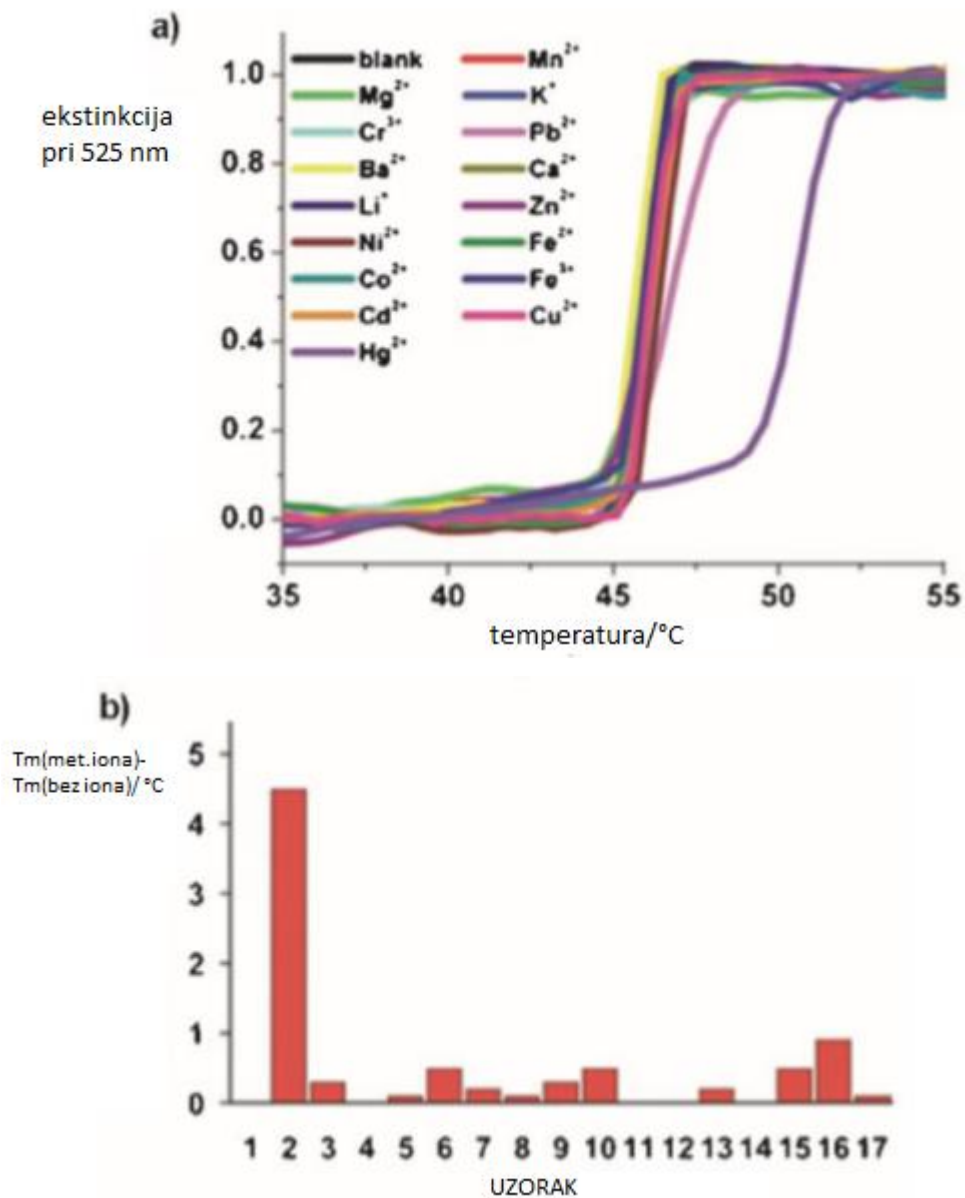


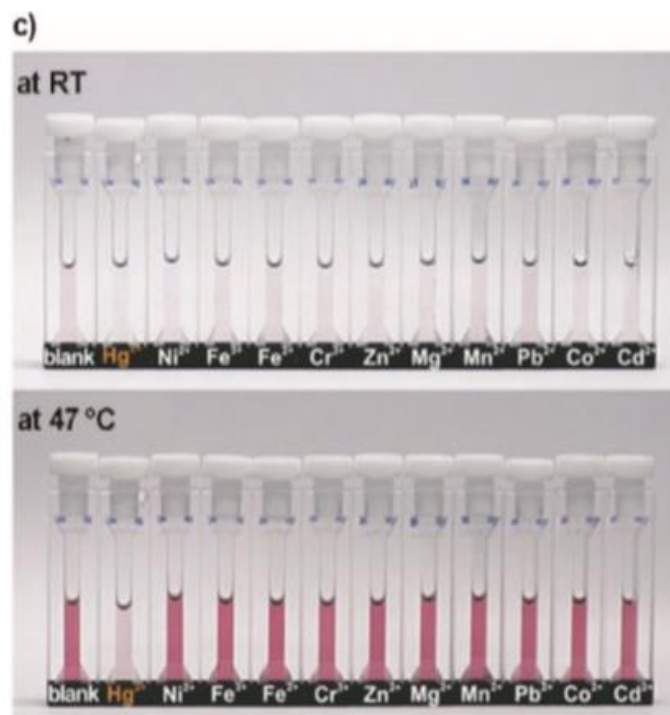
Slika 3.2. a) Normalizirane krivulje otapanja agregata (sonda A i B) na različitim koncentracijama  $\text{Hg}^{2+}$ . b) Grafički prikaz  $T_m$  za agregate kao funkciju  $\text{Hg}^{2+}$  koncentracije.[31]

Selektivnost ovog sustava za  $\text{Hg}^{2+}$  ocijenjena je testiranjem drugih ekološki relevantnih metalnih iona, uključujući  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  (slika 3.3. a i 3.3.b) u koncentraciji od 1  $\mu\text{M}$ .

Iz dobivenih rezultata, može se vidjeti da samo  $\text{Hg}^{2+}$  uzorak pokazuje znatno veći  $T_m$  ( $\Delta T_m \approx 5$  °C) u odnosu na onaj koji ne sadrži živine ione. Doista, na 47 °C, samo agregat koji sadrži  $\text{Hg}^{2+}$  ione je ljubičast, dok su svi ostali svijetlo crvene boje.  $\text{Pb}^{2+}$  je jedini drugi metalni ion koji utječe na

$T_m$  agregata, ali samo za zanemarljiv iznos ( $\Delta T_m \approx 0,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Važno je to što se ova selektivnost može vizualizirati golim okom (slika 3.3.c).





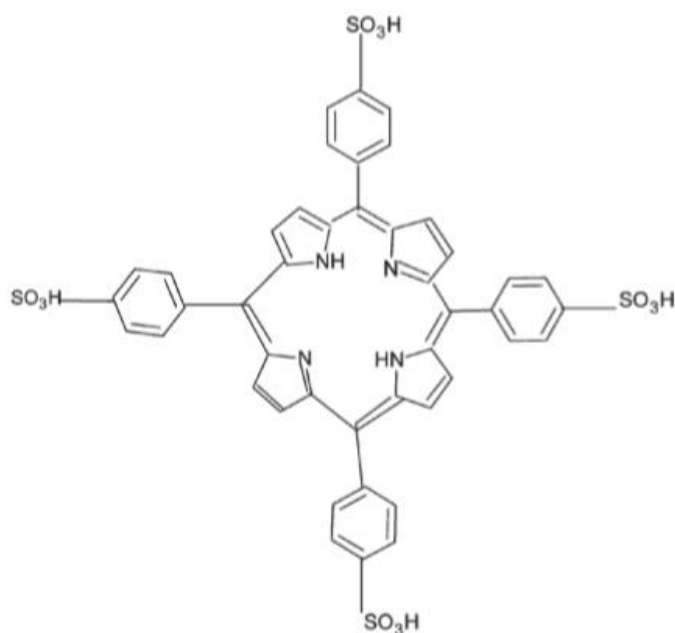
Slika 3.3. a) Normalizirane krivulje otapanja agregata (sonda A i B) u prisutnosti različitih metalnih iona u koncentraciji od 1  $\mu\text{M}$ . b) Grafički prikaz razlike između slijepe probe i otopina s metalnim ionima. 1: slijepa proba, 2:  $\text{Hg}^{2+}$ , 3:  $\text{Li}^+$ , 4:  $\text{Cd}^{2+}$ , 5:  $\text{Ca}^{2+}$ , 6:  $\text{Ba}^{2+}$ , 7:  $\text{Mn}^{2+}$ , 8:  $\text{Mg}^{2+}$ , 9:  $\text{Zn}^{2+}$ , 10:  $\text{Ni}^{2+}$ , 11:  $\text{Fe}^{2+}$ , 12:  $\text{Co}^{2+}$ , 13:  $\text{Fe}^{3+}$ , 14:  $\text{K}^+$ , 15:  $\text{Cr}^{3+}$ , 16:  $\text{Pb}^{2+}$ , i 17:  $\text{Cu}^{2+}$

c) Promjena boje agregata (sonde A i B, svaka na 1,5 nM) u prisutnosti različitih reprezentativnih metalnih iona (svaki na 1  $\mu\text{M}$ ) nakon grijanja od sobne temperature (RT) do 47 °C. [31]

Ova metoda ne koristi enzime i ne zahtijeva specijaliziranu opremu osim one za kontrolu temperature. Koncentracija živinih iona može se odrediti promjenom boje otopine na zadanim temperaturama ili temperaturom taljenja ( $T_m$ ) DNA – Au NP agregata. [31]

### 3.2. Optički senzor za vizualno otkrivanje žive koristeći mezoporozni silikagel za vezanje porfirinskih čestica

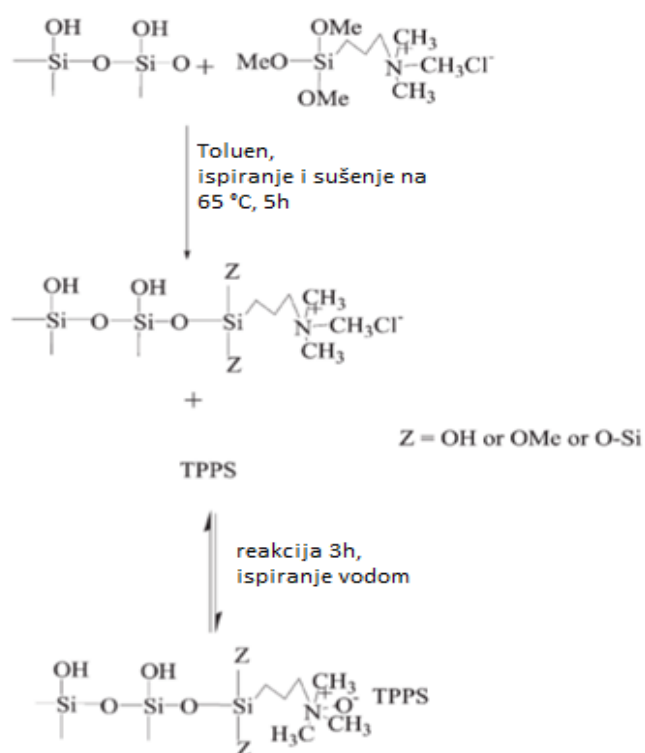
U ovom radu prikazana je sinteza jeftinog senzora u čvrstom stanju za vizualno otkrivanje vrlo malih koncentracija živinih iona,  $10^{-8} \text{mol dm}^{-3}$  koja se bazira na mezoporoznom silikagelu, SBA-15, s 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfintetrasulfonskom kiselinom (TPPS, slika 3.4). SBA-15 sustav je hidrotermalno stabilan i posjeduje jednolike heksagonalne kanaliće u rasponu od 5 do 30 nm, što se lako može modificirati pomoću senzorskog materijala. Za vezanje TPPS kromofora ( $\epsilon = 5 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) na mezoporozni silikagel, izvorno se sintetizira funkcionalizirana mezoporozna podloga (MFMS) monoslojeva *N*-trimetoksililpropil-*N, N, N*-trimetilamonij klorida (TMAC) koja veže kromofornu skupinu na čvrstu podlogu. Potom se živini ioni detektiraju promjenom boje TPPS-a iz narančaste u zelenu. Mezoporozni materijal ima veličine pora od 2 do 50 nm.



Slika 3.4. Struktura 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfintetrasulfonske kiseline (TPPS).[33]

Detekcija se temelji na promjeni boje TPPS-a iz narančaste u zelenu kao rezultat nastanka prijenosnog kompleksa sa živinim ionom. Intenzitet prijenosa linearno varira s  $\text{Hg}^{2+}$  ionima u rasponu koncentracije  $0 - 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ . Donja granica detekcije promatrana za  $\text{Hg}^{2+}$  koncentraciju je  $1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ . Materijal iskazuje dobru kemijsku i mehaničku stabilnost i ne pokazuje nikakvo oštećenje TPPS-a u periodu od osam mjeseci. Senzor je primijenjen za analizu raznih ekoloških uzoraka. [33]

Reakcijska shema za sintezu MFMS-a i njegova interakcija s TPPS-om prikazana je na slici 3.5.



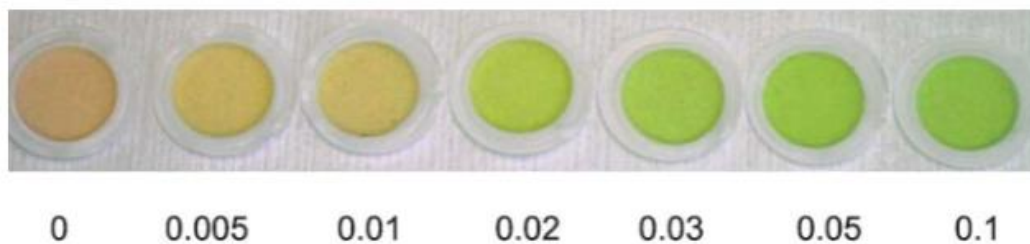
Slika 3.5. Sinteza mezoporozne podloge MFMS te reakcija s TPPS-om.[33]



Koncentracija  $\text{Hg}^{2+}$  izračunata je usporedbom intenziteta boje ciljnih uzoraka s onima standardnih uzoraka koji su pripremljeni otopinama koje sadrže poznate koncentracije  $\text{Hg}^{2+}$ .

Upotrijebljen je anionski TPPS kao kromofor i kationski MFMS kao podrška, što osigurava jaku elektrostatsku interakciju između njih. Međutim, promatra se djelomično ispiranje tj. uklanjanje TPPS-a tijekom reakcije s  $\text{Hg}^{2+}$ . To se može pripisati strukturnim značajkama TPPS-a (sadrži slobodne sulfonilne skupine), koje omogućuju otapanje TPPS-a u vodenim medijima. Očekivano je da prekomjerna količina TMAC-a može spriječiti ispiranje TPPS-a pružanjem dodatnih kationskih mjesta.

Kolorimetrijska detekcija  $\text{Hg}^{2+}$  ispitana je u koncentracijskom rasponu od nula do  $4,9 \cdot 10^{-7}$  M za 4 mg materijala MFMS-TPPS koristeći standardizirani postupak detekcije. Rezultati pokazuju da se golim okom može otkriti  $2,5 \cdot 10^{-8}$  M ( $0,005 \mu\text{g cm}^{-3}$ )  $\text{Hg}^{2+}$  s promjenom boje od narančaste do svijetlo zelene te da se intenzitet zelene boje povećava ovisno o koncentraciji  $\text{Hg}^{2+}$  iona (slika 3.6.). Boja je stabilna više od 30 minuta, a tijekom postupka detekcije nije zabilježeno dodatno ispiranje TPPS-a.



Slika 3.6. Promjena boje koja je povezana s reakcijom MFMS-TPPS materijala za različite koncentracije  $\text{Hg}^{2+}$  ( $\mu\text{g cm}^{-3}$ ).[33]

Glavni cilj ovog istraživanja je razviti vrlo osjetljivu kolorimetrijsku krutu tvar za vizualno prepoznavanje vrlo niskih koncentracija  $\text{Hg}^{2+}$  pomoću TPPS kao molekule za ispitivanje. Molekula za ispitivanje je ionski vezana na mezoporoznu silicijevu podlogu. Velika površina i sama struktura pora tih materijala uzrokuju brzu reakciju sa živinim ionima.

Odziv, osjetljivost i stabilnost materijala je vrlo visoka u usporedbi s drugim optičkim sensorima kao i sustavima za otkrivanje golim okom. Rezultati pokazuju da se razvijeni kruti materijal može uspješno koristiti kao kolorimetrijski senzor za vizualnu identifikaciju  $\text{Hg}^{2+}$  u različitim uzorcima okoliša. [33]

### **3.3. Visoko selektivni i jednostavni fluorescentni senzor za detekciju živinih (II) iona temeljen na stvaranju cisteamin -kadmij/telurij kvantnih točaka(CA)-CdTe QDs, sintetiziranim metodom povratne reakcije**

Kvantne točke (eng. Quantum dots, QDs) su nanokristali koji su izrađeni od poluvodičkih materijala najčešće kombinacije periodnih elemenata 2. i 4. skupine (npr. CdSe, ZnO, Cds i dr.) ili nešto rjeđe kombiniranjem periodnih elemenata 3. i 5. skupine (npr. InAs, GaAs, InSb) ili 4. i 6. skupine. Imaju jedinstvena kvantna svojstva, reda su veličine 2-10 nm, te sadrže 10- 50 atoma.[34] QDs jedna su od najperspektivnijih fluorescentnih sonda zbog svojih uskih, simetričnih i prilagodljivih emisijskih spektara. Većina istraživanja temelji se na primjeni tiolne kiseline s ograničenim QD, što pokazuje slabu selektivnost s ionima olova, bakra, srebra ili drugim metalnim ionima.

Znanstvenik Pei i suradnici sintetizirali su CA-CdTe QD putem jednostavne metode i upotrijebili je kao fluorescentnu sondu. Zbog selektivnog afiniteta živinih iona na N atom, CA-CdTe QDs pokazali su poboljšanu selektivnost zbog interferencije  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Pb}^{2+}$  iona. Međutim, interferencije  $\text{Cu}^{2+}$  ne mogu se zanemariti. Nadalje, granica detekcije metode bila je 70 nmol / L, što je znatno više od regulatornih zahtjeva žive u vodi za piće (10 nmol / L) koje je dopustila Američka agencija za zaštitu okoliša (US EPA). [30, 35]

U radovima Duana, Gana, Rodriguesa i suradnika opisana je sinteza 3-merkaptopropionske kiseline (MPA) -CdTe QDs primjenom metode mikrovalnog zračenja, metode povratka (refluksa) i hidrotermnom metodom (MPD-CdTe QDs ) te su korištene kao sonde za određivanje metalnih iona. Iznenadujuće je da tri vrste MPA-CdTe QDs pokazuju vrlo različitu selektivnost i osjetljivost za određivanje metalnih iona. U ovom slučaju može se zaključiti da mijenjanje metode sinteze

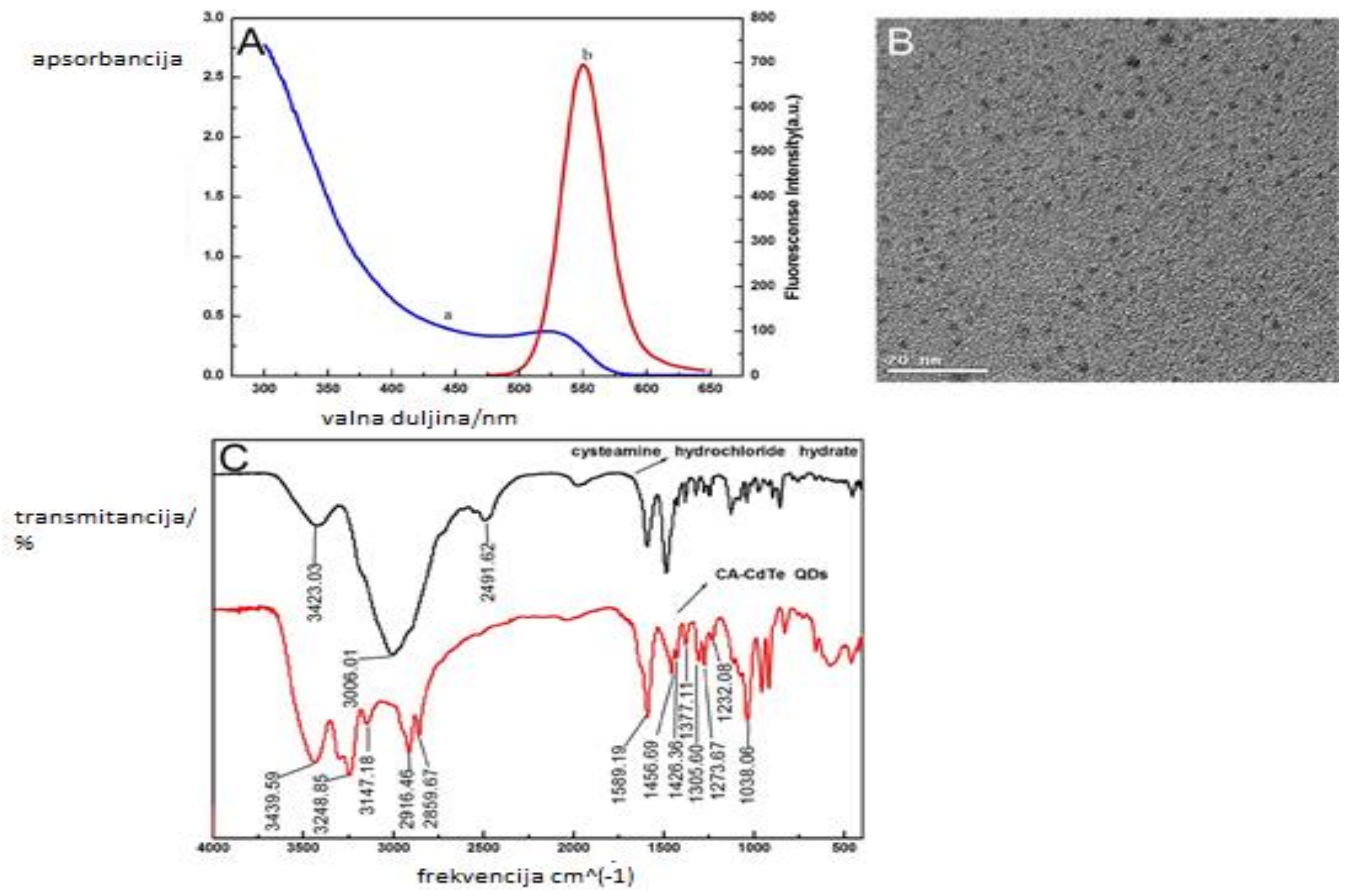
može biti izvediv način za poboljšanje performansi detekcije senzora baziranih na kvantnim česticama. Međutim, nije objavljeno nikakvo istraživanje o utjecaju metode sinteze na svojstva detekcije QD-ova kao sonde. [36-38]

Metoda povratka (refluksa) je najčešće korištena metoda za pripremu QD-a topljivih u vodi. U ovom istraživanju ustanovljeno je da su CA-CdTe QDs sintetizirani pomoću metode povratne reakcije pokazali bolju selektivnost i osjetljivost za određivanje živinih iona nego CA-CdTe QD sintetiziranih pomoću jednostavne metode sinteze u jednoj posudi. Na temelju toga je ustanovljena vrlo osjetljiva i selektivna fluorescentna metoda za određivanje  $\text{Hg}^{2+}$  iona.

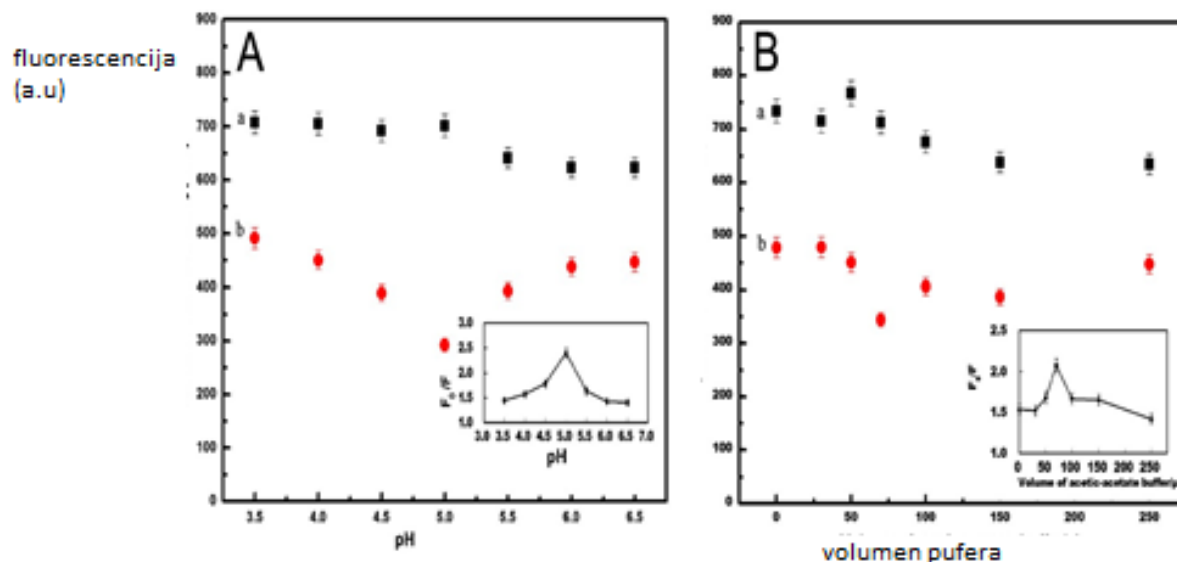
Apsorpcijski i emisijski spektri CA-CdTe QDs prikazani su na slici 3.7. A. Iz grafa se može vidjeti da dobiveni QD imaju očitu emisiju apsorpcije i fluorescencije. Osim toga, spektar emisije fluorescencije vrlo je uski i simetričan. To sugerira da dobiveni CA-CdTe QDs imaju dobru monodisperznost i homogenost. Morfologija CA-CdTe QD-ova prikazana je na slici 3.7.B.

Slika 3.7.C. prikazuje IR spektar CA i CA-CdTe QDs. U usporedbi s IR spektrima CA, nedostajući maksimum na  $2491,62 \text{ cm}^{-1}$  ukazuje na odsutnost tiolne skupine (-SH) u CA-CdTe QDs. Vrhovi na  $3439,59 \text{ cm}^{-1}$  i  $1589,19 \text{ cm}^{-1}$  kao i izgled vrhova od  $1038$  do  $1377 \text{ cm}^{-1}$  predstavljaju prisutnost skupina  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-$  i C-N u CA-CdTe QDs. Rezultat je stvaranje kovalentne veze između tiolne skupine i kadmijevog atoma (Cd).

Molekula CA je primarni amin (slaba baza), a njegov postojeći oblik varira s promjenom pH, što rezultira značajnim utjecajem na površinsko stanje CA-CdTe QD i njegovih odgovarajućih performansa kao senzora. Tako je proučavan učinak pH na detekciju živinih iona u rasponu od 3,5 do 10,0. Eksperiment je proveden detekcijom intenziteta fluorescencije CA-CdTe QDs u odsutnosti i prisutnosti živinih iona u 0,33 mmol / L acil-acetatnom puferu (3,5-6,5) i puferu s HCl (7,0-10,0) pri različitim pH vrijednostima. Promjena pH ima mali utjecaj na fluorescenciju CA-CdTe QDs, ali ima važan utjecaj na interakciju CA-CdTe QDs i  $\text{Hg}^{2+}$  (slika 3.8.A). Maksimalno gašenje fluorescencije dogodilo se pri pH 5,0 (umetak slike 3.8.A), pa je pH 5,0 odabran za sve pokuse. Intenzitet fluorescencije CA-CdTe QD ispitivan je u odsutnosti i prisutnosti  $\text{Hg}^{2+}$  u navedenim puferima (slika 3.8.B.). Najveća učinkovitost fluorescencije dobivena je na 0,23 mmol / L te je odabrana kao optimalna koncentracija acil-acetatnog pufera.[30]



Slika 3.7. A) apsorpcijski spektar (a) i spektri emisije fluorescencije u CA-CdTe QDs (b). (B) Morfologija CA-CdTe QDs. (C) IR spektar cisteamin hidroklorid hidrata i CA-CdTe QDs.[30]



Slika 3.8. (A) Učinak pH na intenzitet fluorescencije CA-CdTe QDs i  $\text{Hg}^{2+}$  sustava: intenzitet fluorescencije CA-CdTe QDs u odsutnosti (a) i prisutnosti (b)  $\text{Hg}^{2+}$  iona. (B) Učinak koncentracije acil-acetatnog pufera na osjetljivost  $\text{Hg}^{2+}$ : intenzitet fluorescencije CA-CdTe QDs u odsutnosti (a) i prisutnosti (b)  $\text{Hg}^{2+}$ . [30]

Sintetizirane čestice nisu uvijek iste veličine. U različitim koncentracijama, apsorpcijski učinak je znatno drugačiji, što je uzrokovalo različitu površinu. Da bi se istražio učinak koncentracije CA-CdTe QDs, ispitana je fluorescencija  $\text{Hg}^{2+}$  na CA-CdTe QDs u tri različite koncentracije (0.10, 0.15 i 0.20 mmol / L. Reakcijski mehanizam se odvija vrlo brzo (5min). Kao najučinkovitija koncentracija CA-CdTe QDs pokazala se ona od 0,20 mmol / L jer je kod te koncentracije sustav detekcije pokazao najveću osjetljivost i najširi linearni raspon.

U ovom radu predložena je visoko selektivna i osjetljiva fluorescentna metoda za određivanje živinih iona na temelju selektivnog gašenja fluorescencije CdTe QDs topivih u vodi. U odnosu na druge fluorescentne senzore temeljene na sirovom QD-u, predloženi senzor bio je osjetljiviji i selektivniji. Sustav CA-CdTe QDs senzora u ovom istraživanju predstavlja novu mogućnost poboljšanja performansi detekcije senzora QDs promjenom metode sinteze. [30]

### 3.4. Detekcija žive u živom organizmu

Neinvazivno *in vivo* praćenje žive je od velike važnosti u biološkim i medicinskim istraživanjima. Mjerenje se temelji na fluorescenciji rendgenskih zraka, a prvobitno istraživanje je provedeno za bubreg gdje je granica detekcije rendgenske fluorescencijske metode bila 19 ppm. Zaključeno je da je ona previsoka za uporabu u kliničke svrhe. Najnoviji rad koji je izvijestila Grinyerova grupa uvelike je unaprijedio osjetljivost mjerenja fluorescencije X-zraka. U uzorku bubrega postignuta je granica detekcije od 5,0 ppm žive na dubini od 1 cm. [39-41]

Također, osmišljeni su i fluorescentni kemijski senzori koji imaju potencijal za otkrivanje žive unutar živih stanica i organizama kralježnjaka. Istraživačka grupa Tae i Shina opisala je ireverzibilni kemijski senzor temeljen na rodaminu za *in vivo* praćenje živinih iona u živim stanicama. Koristeći ovaj sustav, pratili su akumulaciju živinih iona u tkivu i organima tropske, slatkovodne ribe pod nazivom Zebrica. Senzor baziran na rodaminu prolazi ciklizacijsku reakciju kako bi se dobila jako fluorescentna molekula, osjetljiva na živu u rasponu od 0,1-8,0 ppm. Ioni žive otkriveni su u mozgu, srcu i žučnom mjehuru ribe. [39, 42]

Rezultati su pokazali da postoji stehiometrijski odnos između žive i fluorescentnih molekula za kvantitativno otkrivanje žive te iznosi 1:1. Temeljni problem u određivanju žive *in vivo* je sposobnost razlikovanja različitih oblika žive. [39]

Navedenim kemosenzorom promatra se izvrsna osjetljivost i selektivnost iona žive nad konkurentnim metalnim ionima u stanicama. Vrijednost ovog sustava je dokazana njegovom primjenom u praćenju unosa živinih iona u stvarnom vremenu u stanicama i organizmima. Zbog svoje propusnosti i brzog fluorescencijskog odgovora na živin ion, fluorescentni kemosenzor bi se trebao primjenjivati za kontinuirano praćenje  $Hg^{2+}$  iona u stanicama organizma. [42]

## 4. RASPRAVA

Koristeći optičke senzore, moguće je odrediti izrazito male koncentracije metalnih iona prisutnih u nekom uzorku. U ovom radu navedene su metode i uređaji kojima su određivane koncentracije živinih iona u vodenom okolišu. Istraživanjem opisanih metoda može se zaključiti da je svaka od njih različita, ali sa sličnim ciljem. Učinkovit senzor mora zadovoljiti nekoliko uvjeta: senzibilnost, selektivnost, jednostavnost, praktičnost i niski troškovi.

Metoda bazirana na DNA-funkcionalnim zlatnim nanočesticama jedna je od visoko selektivnih i osjetljivih metoda kolorimetrijske detekcije. Pokazala se kao izuzetno precizna s granicom detekcije od 100 nM što je ujedno najniža prijavljena koncentracija za kolorimetrijski  $\text{Hg}^{2+}$  senzorni sustav. Selektivnost ovog sustava provedena je testiranjem drugih ekološki relevantnih metalnih iona, uključujući  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i dr. Rezultati pokazuju da samo  $\text{Hg}^{2+}$  uzorak pokazuje znatno veću temperaturu taljenja,  $T_m$  ( $\Delta T_m \approx 5^\circ\text{C}$ ) što se vidi po promjeni boje. Agregat koji sadrži živin ion je ljubičaste boje dok su ostali svijetlo crvene. Metoda ne zadovoljava potpuno uvjete optičkog senzora zbog visokih troškova.

Korištenjem mezoporoznog silikagela za vezanje porfirinskih čestica, nastojao se proizvesti jeftin, brz i visoko selektivan optički senzor. Metoda se temelji na stvaranju zelenog kompleksa sa živinim ionom, dok su uzorci bez živinih iona narančaste boje. Kako se povećava koncentracija  $\text{Hg}^{2+}$ , tako otopina poprima intenzivniju zelenu boju. Donja granica detekcije promatrana za  $\text{Hg}^{2+}$  koncentraciju je  $1,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ . Prednost osim niskih troškova je i stabilnost materijala (do 8 mjeseci).

Kvantne točke (QDs) se upotrebljavaju u obliku fluorescentnih sonda zbog nastanka uskih i simetričnih spektara koji govore o dobroj monodisperznosti i homogenosti sustava. Granica detekcije ove metode je 70 nM, što je i više nego dovoljno za određivanje živinih iona u vodi za piće, gdje je maksimalna dopuštena koncentracija 10 nM. Za druge svrhe, pri nižim koncentracijama moraju se koristiti neke od ostalih navedenih metoda.

Razvojem znanosti i tehnologije pokušava se doći do metoda kojima će se moći određivati koncentracija živinih iona u živom organizmu. Kreiran je senzor baziran na rodaminu koji prolazi ciklizacijsku reakciju kako bi se dobila jako fluorescentna molekula, osjetljiva na živu u rasponu od 0,1-8,0 ppm.

## 5. ZAKLJUČAK

Učinkovitost senzora iskazuje se pomoću osnovnih uvjeta; senzibilnosti, selektivnosti, jednostavnosti, praktičnosti i niskih troškova.

Kako bi se smanjilo vrijeme trajanja nekog istraživanja, proizvode se jednokratni senzori koji su ekonomični i dizajnirani da se upotrijebe samo jednom tako da ne zahtijevaju daljnju prethodnu obradu prije korištenja ili čišćenja između mjerenja.

Kolorimetrijskom detekcijom živinih iona,  $\text{Hg}^{2+}$  u vodenom mediju koristeći DNA-funkcionalne zlatne nanočestice može se odrediti vrlo niska koncentracija iona (100 nM).

Upotrebom mezoporoznog silikagela može se odrediti koncentracija od  $1,75 * 10^{-8} \text{mol dm}^{-3}$ , dok se kod metode korištenjem kvantnih točaka (nanokristala) može odrediti koncentracija od 70 nM.

Najpreciznija, ali i najskuplja metoda je kolorimetrijska detekcija živinih iona s DNA zlatnim nanočesticama.

Zabrinutost zbog toksičnosti žive potaknula je razvoj učinkovitih, osjetljivih i selektivnih metoda za *in vivo* otkrivanje žive.



## 6. LITERATURA

1. G. Pavlović, S.S., Kemijski aspekti ekotoksikologije žive i njezinih spojeva. Sigurnost, 2010. **53**: p. (1)17-28(2011).
2. Grdenić, D., Živa, Tehnička enciklopedija, 1987.
3. Schroeder, W.H. and J. Munthe, Atmospheric mercury - An overview. Atmospheric Environment, 1998. **32**(5): p. 809-822.
4. Filipović, I., Lipanović, S.: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995. : p. 337.
5. Hultberg, H., Iverfeldt, A. and Lee, Y.-H. In Mercury Pollution-Integration and Synthesis, ed. C. Watras and J. Huckabee. Lewis Publishers, Ann Arbor, Michigan. , Methyl mercury input/output and accumulation in forested catchments and critical loads for lakes in southwestern Sweden. (1994): p. pp. 313-322.
6. Francois M. M. Morel, A.M.L.K., Marc Amyot THE CHEMICAL CYCLE AND BIOACCUMULATION OF MERCURY. 1998. **29**: p. 543-566
7. <https://www.epa.gov/iris>, pristupljeno kolovoz 2018.
8. U. S. EPA SAB Review Draft. Report No. EPA-452R-966001, U.S.E.-o.P.A., Research Triangle Park. North Carolina. , Mercury Study Report to Congress:. (1996).
9. MikacN, P.M., Živa u okolišu VI. Tvornice klor-alkalija kao izvor zagađenja živom, primjer zagađenja Kaštelanskog zaljeva. Kem.Ind., 1984. **33**: p. 653-60.
10. Clarkson, T.W., The toxicology of mercury. Critical Reviews in Clinical Laboratory Sciences, 1997. **34**(4): p. 369-403.
11. <https://www.epa.gov/mercury/mercury-batteries>, pristupljeno kolovoz 2018.
12. Tsubaki T, h.K., Minamata disease. Tokyo: Kodansha Ltd: p. 1977. .
13. [https://people.uwec.edu/piercech/Hg/mercury\\_water/cycling.htm](https://people.uwec.edu/piercech/Hg/mercury_water/cycling.htm), pristupljeno kolovoz 2018.
14. Selin, N.E., Global Biogeochemical Cycling of Mercury: A Review. Annual Review of Environment and Resources, 2009. **34**: p. 43-63.
15. MerglerD, A., ChanLHM, MahaffeyKR, MurrayM, etal. Ambio:AJ.Hum.Envirou. , Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. . 2007. **36**: p. 3-11
16. Mason, R.P., W.F. Fitzgerald, and F.M.M. Morel, THE BIOGEOCHEMICAL CYCLING OF ELEMENTAL MERCURY - ANTHROPOGENIC INFLUENCES. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(15): p. 3191-3198.
17. <https://www.europarts.com/Parts/5885/Engine-Coolant-Temperature-Sensor-8788200/>, pristupljeno kolovoz 2018.
18. Kátia Duarte a, Celine I.L. Justino a, Ana C. Freitas a, b, Ana M.P. Gomes c, Armando C. Duarte a, Teresa A.P. Rocha-Santos a, b Disposable sensors for environmental monitoring of lead, cadmium and mercury 2015. **64**: p. 183-190.
19. Hulanicki, A., S. Glab, and F. Ingman, CHEMICAL SENSORS DEFINITIONS AND CLASSIFICATION. Pure and Applied Chemistry, 1991. **63**(9): p. 1247-1250.
20. <http://www.zelenaslovenija.si/revija-eol-/aktualna-stevilka/okolje/866-pri-okoljskem-monitoringu-omogocajo-siroko-uporabo-eol-57>, pristupljeno kolovoz 2018.
21. Qazi, H.H., A. bin Mohammad, and M. Akram, Recent Progress in Optical Chemical Sensors. Sensors, 2012. **12**(12): p. 16522-16556.

22. <https://nanomotion.com/piezo-ceramic-motor-technology/piezoelectric-effect/>, pristupljeno kolovoz 2018.
23. <https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Process-Analytics/DO-CO2-ozone-sensor/dissolved-oxygen-meter.html>, pristupljeno kolovoz 2018.
24. McDonagh, C., C.S. Burke, and B.D. MacCraith, Optical chemical sensors. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(2): p. 400-422.
25. El-Safty, S.A. and M.A. Shenashen, Mercury-ion optical sensors. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2012. **38**: p. 98-115.
26. X. Liu, Y.T., L. Wang, J. Zhang, S. Song, C. Fan, S. Wang, *Adv. and M.* 1471., (2007): p. 1471.
27. Z. Zhu, Y.S., J. Li, D. Li, J. Zhang, S. Song, Y. Zhao, G. Li, C. Fan, *Anal Chem*, 2009. **81**: p. 7660.
28. S. Tatay, P.G., E. Coronado, E. Palomares, , *Org. Lett.*, 2006. **8**: p. 3857.
29. X. Cheng, Q.L., C. Li, J. Qin, Z. Li. , *Chem. Eur. J*, 2011. **17**: p. 7276.
30. Xiaojie Ding, a.L.Q., a,b Ran Yang,a\* Yuchen Zhoua and Jianjun Lia, A highly selective and simple fluorescent sensor for mercury (II) ion detection based on cysteamine-capped CdTe quantum dots synthesized by the reflux method. *Luminiscence*, 2014.
31. Lee, J.S., M.S. Han, and C.A. Mirkin, Colorimetric detection of mercuric ion (Hg<sup>2+</sup>) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007. **46**(22): p. 4093-4096.
32. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>, pristupljeno kolovoz 2018.
33. Balaji, T., M. Sasidharan, and H. Matsunaga, Optical sensor for the visual detection of mercury using mesoporous silica anchoring porphyrin moiety. *Analyst*, 2005. **130**(8): p. 1162-1167.
34. <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html>, pristupljeno kolovoz 2018.
35. Pei j, Z.H., Wang X, Yang X, Synthesis of cisteamin coated CdTe quantum dots and its application in mercury (II) detection. *Anal Chim Acta*, 2012. **757**: p. 63-8.
36. Duan J, S.L., Zhan J. *Nano Res* ;, One-pot synthesis of highly luminescent CdTe quantum dots by microwave irradiation reduction and their Hg<sup>2+</sup>-sensitive properties. 2009. **2**: p.:61–8.
37. Gan TT, Z.Y., Zhao NJ. , Hydrothermal synthetic mercaptopropionic acid stabled CdTe quantum dots as fluorescent probes for detection of Ag<sup>+</sup>. *Spectrochim Acta A*, 2012. **99**: p. 62–8.
38. Rodrigues SSM, L.A., Teixeira LSG. Fuel Determination of iron in biodiesel based on fluorescence quenching of CdTe quantum dots. 2014. **117**: p. 520–7.
39. Selid, P.D., et al., Sensing Mercury for Biomedical and Environmental Monitoring. *Sensors*, 2009. **9**(7): p. 5446-5459.
40. O'Meara, J.M.B., J.; Chettle, D.R.; McNeill, F.E. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* , Optimization of an in vivo X-ray Fluorescence Mercury Measurement System. 2004. **213**: p. 560–563.
41. Grinyer, J.P., M.; Chettle, D.R. *X-ray Spectrom.*, , Detection of Mercury in the Kidney via Source-excited X-ray Fluorescence. . 2007. **36**: p. 99–103. .
42. Ko, S.K., et al., In vivo monitoring of mercury ions using a rhodamine-based molecular probe. *Journal of the American Chemical Society*, 2006. **128**(43): p. 14150-14155.

## ŽIVOTOPIS

Silvija Bukvić [REDACTED] Maturirala je 2015. godine u općoj gimnaziji u SŠ Zlatar, te iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija. Tijekom studiranja na preddiplomskom studiju odradila je stručnu praksu u Plivi; zavod za Kontrolu kvalitete.