Sposób otrzymywania czujnika o subnanomolowej granicy detekcji do oznaczania poziomu dopaminy, zwłaszcza w moczu.

Przedmiotem wynalazku jest czujnik do oznaczania dopaminy zbudowany z warstwy blendy (mieszaniny) polidopaminy oraz polimeru przewodzącego. Wynalazek ten znajduje zastosowanie jako ultraczuły czujnik dopaminy w obecności substancji przeszkadzających, takich jak kwas askorbinowy, kwas moczowy, oraz innych substancji znajdujących się w moczu.

Znane są elektrody modyfikowane polipirolem (PPy) [5], polianiliną (PANI) [6], grafenem [7], nanoporowatym złotem [8] do oznaczenia DA (dopaminy). Nanomateriały PPy są często używane do budowy czujnika DA, ponieważ mają dość dużą stabilność chemiczną w warunkach badania dopaminy w próbkach naturalnych, dobrą przewodność elektrochemiczną, oraz dobrą biokompatybilność. Problemami występującymi podczas oznaczania DA jest obecność substancji przeszkadzających (kwas moczowy – UA, kwas askorbinowy - AA) oraz bardzo często niskie stężenie (poniżej 1nM) dopaminy w próbkach naturalnych. Elektrochemiczne oznaczenia DA wymuszają stworzenie takiego czujnika, który zachowa wysoką czułość na DA, przy jednoczesnym wyeliminowaniu interferencji substancji współwystępujących w badanej próbce. Interferencja dotyczy związków występujących w próbkach biologicznych, takich jak kwas moczowy (UA) i kwas askorbinowy (AA). Zakresy potencjałów utlenienia dopaminy i tych interferentów są zbliżone: DA (0,100,+0,250) V vs. SCE, natomiast UA i AA (-0,100,+0,400) V vs. SCE. Stężenia UA (0,01-1 μM) i AA (0,1-0,6 mM) są zwykle wyższe niż stężenia DA (co najwyżej 10^{-8}-10^{-6} M) [4], a kwas askorbinowy może dodatkowo powodować błąd oznaczania poprzez mechanizm regeneracji dopaminy.

Jedno ze znanych rozwiązań w literaturze powyższych problemów, polega na modyfikacji nanorurek węglowych polimerem Nafion na podłożu węgla szklistego (patent CN1201146C [9]). Otrzymanie tego sensora składa się z wielu etapów, które są czasochłonne oraz kosztowne, niemniej jednak modyfikacja ta pozwala na rozdzielenie sygnałów dopaminy od substancji przeszkadzających. Następnym

znanym sensorem na dopaminę jest kompozyt nanoczastki Au (AuNPs) / nanorurki(NT) nadtlenionego polipirolu (OPPy). Zakres liniowości dla oznaczeń dopaminy dla tego czujnika wynosi 25nM- 2.5μM. Do otrzymania tego sensora stosuje się kosztowny materiał – AuNPs oraz tlenek cynku. (ZnO). Materiał ten pozwala na rozdzielenie inteferencji. Kolejnym złożonym czujnikiem na dopaminę jest elektroda GCE/bromofenol/nanocząstkiIrO$_2$-Pt [patent CN110006970A], dla którego zakres liniowości dla oznaczeń dopaminy wynosi 0,1nM - 100μM . Sensor ten jest bardzo kosztowny ponieważ użyto do jego otrzymania nanocząstek IrO$_2$-Pt.

Celem wynalazku jest uzyskanie optymalnej metody otrzymywania ultraczułego czujnika poziomu dopaminy działającego w obecności substancji przeszkadzających, takich jak kwas askorbinowy, kwas moczowy, oraz innych substancji znajdujących się w moczu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób uzyskiwania czujnika dopaminy za pomocą polimeryzacji elektrochemicznej. Proces potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,8 V do + 0,65 V. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,45 V do + 1,2 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób uzyskiwania czujnika dopaminy za pomocą polimeryzacji elektrochemicznej. Proces potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,8 V do + 0,65 V. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do

1 M KCl/NaCl/ LiCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0, 8 V do + 1,20 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania czujnika na dopaminę, zwłaszcza w moczu za pomocą polimeryzacji elektrochemicznej. Proces potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej – PDA prowadzi się na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,12 V do + 0,65 V. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,45 V do + 1,2 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania czujnika na dopaminę, zwłaszcza w moczu za pomocą polimeryzacji elektrochemicznej. Proces potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej – PDA prowadzi się na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,12 V do + 0,65 V. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/ LiCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0, 8 V do + 1,20 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania czujnika na dopaminę, zwłaszcza w moczu za pomocą polimeryzacji chemicznej. Proces osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-5} M do 3 M KCl/NaCl/ LiCl. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru

funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/LiCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału od + 0,45 V do + 1,2 V.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania czujnika na dopaminę, zwłaszcza w moczu, za pomocą polimeryzacji chemicznej. Proces osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu od 10^{-10} M do 1 M w elektrolicie podstawowym od 10^{-5} M do 3 M KCl/NaCl/ LiCl. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie podstawowym od 10^{-3} M do 1 M KCl/NaCl/ LiCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0, 8 V do + 1,20 V.

Zaletami sposobu uzyskiwania czujnika według wynalazku są, krótki czas syntezy, możliwość modyfikacji w trakcie syntezy oraz to, że roztwory używane do syntezy są neutralne dla środowiska oraz człowieka. Czujnik uzyskany metodą według wynalazku jest tani, charakteryzuje się też trwałością materiału elektrodowego. Wykazuje najlepszą granicę detekcji 10^{-12} M dopaminy w moczu. i granicy oznaczalności 10^{-12} M dopaminy w moczu.

Fig. 1 przedstawia cykliczny woltamperogram syntezy polidopaminy (v=20mV/s, 25 skanów), (B) cykliczny woltamperogram syntezy polidopaminy (v=50mV/s, 25 skanów), (C) chronoamperogram syntezy polidopaminy, Fig. 2 przedstawia (A) chronoamperogram syntezy polipirolu na GC/PDA, (B) cykliczny woltamperogram syntezy polipirolu na GC/PDA; Fig. 3 przedstawia cykliczny woltamperogram dla blendy PDA-PPy w 0,1 M KCl (A) GC/PDA(cv)/PPy(ca), (B) GC/PDA(ca)/PPy(ca); Fig. 4 przedstawia charakterystykę SEM elektrod podkładowych GC/PDA i wskaźnikowych GC/PDA/PPY; Fig. 5 przedstawia Woltamogramy pdv dla blendy PDA-PPy w 0,1M KCl (A) GC/PDA(cv)/PPy(ca), (B) GC/PDA(ca)/PPy(ca); Fig. 6 przedstawia PDV dla blendy PDA-PPy w 0,1M KCl (A) GC/PDA(*cv*)/PPy(*ca*), (B) GC/PDA(*ca*)/PPy(*ca*), (C) GC/PDA(*chem*)/PPy(*ca*);.

Przykład I

Uzyskiwanie czujnika poprzez proces potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,5 V do + 0,5 V, przy prędkości skanowania 20 mV/s dla 25 cykli. Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC. Woltamperogram cykliczny elektrosyntezy polidopaminy przedstawiono na rys. 1

Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału 0,70 V. Po elektrosyntezie polipolipirolu przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z warstwą polidopaminy. Woltamperogram elektrosyntezy polipirolu przedstawiono na rys. 2

Przykład II

Uzyskiwanie czujnika poprzez proces potencjodynamicznego osadzania warstwy polimerowej na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmienianym w zakresie od - 0,5 V do + 0,5 V. przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 25 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC. Woltamperogram cykliczny elektrosyntezy polidopaminy przedstawiono na rys. 1

Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy

potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 10 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polipolipirolu przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z warstwą polidopaminy.

Przykład III

Uzyskiwanie czujnika poprzez proces potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej – PDA na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1M KCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym w zakresie potencjału + 0,5 V. Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale stałym w zakresie potencjału 0,7 V. Po elektrosyntezie polipolipirolu przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z warstwą polidopaminy. Woltamperogram elektrosyntezy polipirolu przedstawiono na rys. 2

Przykład IV

Uzyskiwanie czujnika poprzez proces potencjostatycznego osadzania warstwy polimerowej – PDA na węglu szklistym, drogą polimeryzacji elektrochemicznej z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M do w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl. Polimeryzację dopaminy prowadzi się przy potencjale stałym w zakresie potencjału 0,5 V. Po elektrosyntezie polidopaminę przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC.

Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V, przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 10 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polipolipirolu przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z warstwą polidopaminy.

Przykład V

Uzyskiwanie czujnika na dopaminę w moczu za pomocą polimeryzacji chemicznej. Proces osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl. Po syntezie polidopaminę przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji chemicznej polimeryzacji widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjostatyczną z roztworu pirolu jako monomeru funkcyjnego w elektrolicie 0,1 M KCl przy potencjale stałym w zakresie potencjału 0,7 V. Po elektrosyntezie polipolipirolu przepłukano w H2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z warstwą polidopaminy.

Przykład VI

Uzyskiwanie czujnika na dopaminę w moczu za pomocą polimeryzacji chemicznej. Proces osadzania warstwy polimerowej prowadzi się na węglu szklistym z roztworu dopaminy jako monomeru funkcyjnego w postaci roztworu zawierającego dopaminę o stężeniu 0,1 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl. Po syntezie polidopaminę przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji chemicznej polimeryzacji widać powstawanie przezroczystego cienkiego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego GC. Następnie na tak uzyskanej warstwie polidopaminy na węglu szklistym prowadzi się elektropolimeryzację pirolu drogą potencjodynamiczną z roztworu pirolu

jako monomeru funkcyjnego o stężeniu 0,15 M w elektrolicie podstawowym 0,1 M KCl, przy potencjale liniowo zmiennym w zakresie potencjału od - 0,8 V do + 1,20 V przy prędkości skanowania 50 mV/s dla 10 cykli w odtlenionym roztworze. Po elektrosyntezie polipolipirolu przepłukano w H_2O. W wyniku reakcji elektropolimeryzacji z kontrolowanym potencjałem elektrody widać powstawanie ciemnego filmu na powierzchni elektrody z węgla szklistego (GC) z warstwą polidopaminy.

REKTOR

prof. dr hab. Przemysław Wiszewski