

کاربرد نانوحسگر فلئورسانس بر پایه نقاط کوانتومی کربنی برای سنجش مولیبدن در نمونه‌های آب و کشاورزی

رضا تبارکی^{۱*}، عمران عبدی سرتنگ^۲ و شهرام قمری^۳

۱- دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایران

۲- دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایران

۳- کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۵، بازنگری: آذر ۱۳۹۵، پذیرش: بهمن ۱۳۹۵

چکیده: استفاده از نقاط کوانتومی کربنی به‌عنوان نانوحسگر برای اندازه‌گیری یون‌ها و مولکول‌های هاروشی مؤثر، سریع، ارزان قیمت، بدون نیاز به تجهیزات پیچیده و سازگار با محیط زیست است. در مطالعه حاضر، مولیبدن (VI) به وسیله نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از طیف‌سنجی فلئورسانس در نمونه‌های حقیقی مانند آب شیر، آب معدنی، آب رودخانه و گوجه فرنگی اندازه‌گیری شد. نقاط کوانتومی کربنی با کمک تابش مایکروویو سنتز شدند. به منظور تأیید ساختار نقاط کوانتومی کربنی جدید و تخمین اندازه آن‌ها، از روش‌های HRTEM و FT-IR استفاده شد. در شرایط بهینه (pH=۳، طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر، طول موج نشری ۴۵۰ نانومتر) گستره خطی برابر ۵۰-۰٫۲ میکرو مولار و حد تشخیص برابر ۲۴ نانومولار به‌دست آمد. فرایند خاموش‌کنندگی بسیار سریع بود که یک نقطه قوت برای این نانوحسگر به حساب می‌آید. اثر مزاحمت سایر یون‌ها بر اندازه‌گیری مولیبدن با نقاط کوانتومی کربنی در حضور غلظت ثابت ۲۵ میکرومولار از مولیبدن (با انحراف استاندارد نسبی ۰٫۰۷۲، سه بار تکرار) و غلظت‌های متفاوت گونه‌های دیگر بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی کربنی، فلورسانس، مولیبدن، حسگر

مقدمه

نقاط کوانتومی بسته به اندازه و طول موج معینی از نور، پس از تحریک الکترون‌ها با استفاده از یک منبع خارجی از خود نور ساطع می‌کنند [۱ و ۲]. نقاط کوانتومی امروزه استفاده‌های گوناگونی در صنعت و پزشکی دارند. در صنعت از نقاط کوانتومی برای ساخت لامپ‌های LED و باتری‌های خورشیدی استفاده می‌شود. در پزشکی نیز از آن‌ها برای طراحی و ساخت نانوحسگرهای بسیار حساس و با پایداری نوری بالا استفاده می‌شود [۳].

نقاط کوانتومی گروهی از نانوذرات هستند که ابعاد آن در گستره ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. نقاط کوانتومی دارای ویژگی‌های منحصر به فردی مانند پایداری نوری بالاتر نسبت به فلورفورهای مرسوم و طول موج طیف تحریکی و نشری باریک و مجزا هستند. سرب سولفید، روی سولفید، ایندیم فسفات، ایندیم آرسنید، کادمیم تلورید، کادمیم سلنید و کادمیم سولفید مثال‌هایی از این گونه مواد هستند.

شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

روش سنتز نقاط کوانتومی کربنی

مقدار یک گرم از آمونیم تیوسیانات (منبع نیتروژن و گوگرد) یک گرم سیتریک اسید) منبع کربن، (یک گرم بوریک اسید، منبع بور) با هم مخلوط و در ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل شد و به مدت ۱۰ دقیقه در معرض امواج مایکروویو با توان ۴۵۰ وات قرار داده شد. سپس رسوب قهوه‌ای حاصل در ۱۰ میلی لیتر آب یونزدایی شده دوباره حل و برای حذف ناخالصی‌های معلق، سانتریفیوژ شد. شدت تابش فلوتورسانس نقاط کربنی به دست آمده شدید و خارج از گستره دستگاه بود. با ده بار رقیق‌سازی محلول، شدت تابش فلوتورسانس در گستره دستگاه قرار گرفت.

دستگاه‌ها

طیف‌های فرابنفش - مرئی، فروسرخ و فلوتورسانس به ترتیب با دستگاه‌های Vertex 70 FT-IR، Varian Cary 300 Bio UV/Vis و Varian Cary گرفته شد. برای تنظیم pH محلول‌ها از دستگاه pH متر مدل Metrohm 870 استفاده شد. برای تخمین اندازه نقاط کوانتومی سنتزی از دستگاه (HRTEM; MC30 Philips) استفاده شد.

اندازه‌گیری فلوتورسانس

در این مرحله، ابتدا ۵۰ میکرولیتر از محلول نقاط کوانتومی رقیق شده به ۳ میلیلیتر آب مقطر در سل کوآرتزی افزوده شد و شدت فلوتورسانس در طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر و طول موج نشری ۴۵۰ نانومتر، پهنای شکاف تحریک و نشر ۱۰ نانومتر قرائت شد. سپس غلظت‌های متفاوت آنالیت به آن افزوده و شدت فلوتورسانس دوباره قرائت شد.

آنالیز نمونه حقیقی

برای سنجش کارایی روش در نمونه‌های حقیقی، سه نمونه آب شیر (شهر ایلام)، آب رودخانه (کنگنیر ایوان غرب) و آب

از مهم‌ترین نقاط کوانتومی، نقاط کوانتومی کربنی است که به دلیل ارزان بودن، در دسترس بودن، حلالیت در آب و سادگی شیوه سنتز بسیار مورد استقبال قرار گرفته‌اند. روش‌های متفاوتی برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از اتوکلاو، امواج فراصوت، روش‌های آب گرمایی و تابش امواج مایکروویو ارائه شده است [۴ و ۵]. سنتز با استفاده از تابش امواج مایکروویو به دلیل صرفه جویی در وقت و انرژی، سادگی عملکرد، سازگاری با محیط زیست، قابل کنترل بودن شرایط واکنش، بازده زیاد و تولید نقاط کربنی با توزیع اندازه یکسان و همگن اخیراً رایج شده است [۴ تا ۷].

مصرف عمده مولیبدن در فولادهای آلیاژی است. همچنین، این فلز در تهیه و ساخت سیم‌ها، میله‌ها، ورقه‌ها و قطعاتی از هواپیما، موشک‌ها و غیره به کار می‌رود [۸]. همچنین، مولیبدن به عنوان یک عنصر ضروری در واکنش‌های انتقال الکترون در بدن شناخته شده است و در برخی از آنزیم‌ها، به ویژه آنزیم‌هایی که نیتروژن را احیا می‌کنند، وجود دارد [۹ تا ۱۲].

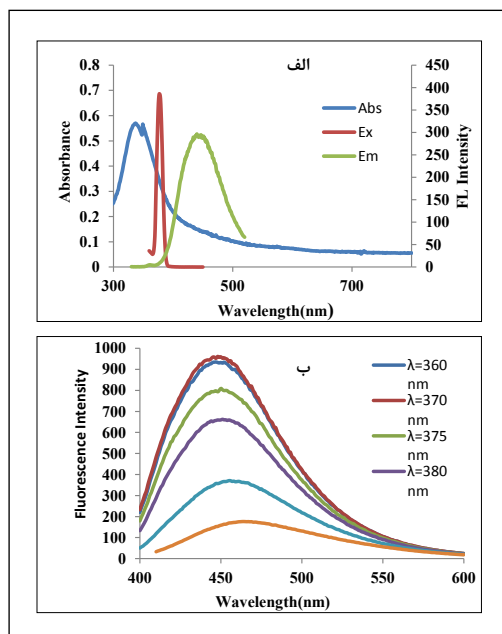
روش‌های متفاوتی برای اندازه‌گیری مولیبدن به کار گرفته شده است. برای مثال، می‌توان به روش فلوتورسانس پرتو ایکس، طیف‌سنجی، پلاسما جفت شده القایی و طیف‌سنجی جذب اتمی شعله‌ای اشاره کرد. این روش‌ها نیازمند مراحل جداسازی و پیش‌تغلیظ هستند. در ضمن خیلی اختصاصی و گران‌قیمت نیز هستند و کار با آن‌ها مشکل است. بنابراین، به کارگیری روشی آسان و ارزان قیمت برای سنجش مولیبدن امری ضروری به نظر می‌رسد [۱۳].

در مطالعه حاضر، نقاط کوانتومی کربنی با روش تابش امواج مایکروویو سنتز شدند و برای اندازه‌گیری یون مولیبدن (VI) با استفاده از روش فلوتورسانس به کار گرفته شدند.

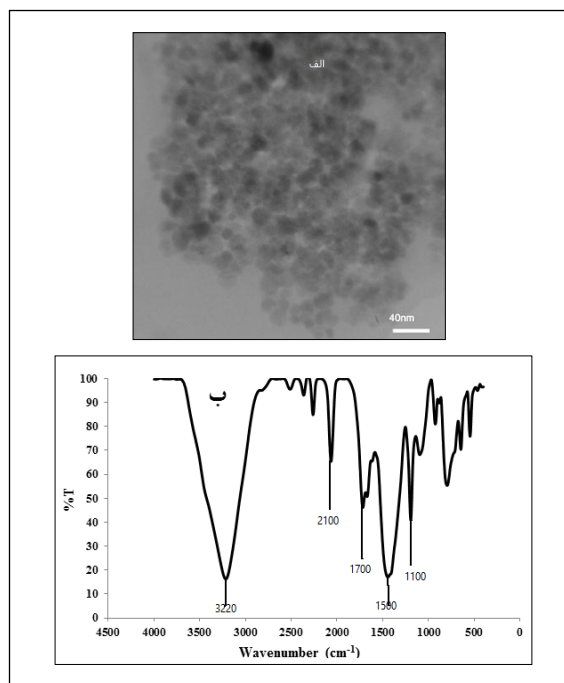
بخش تجربی

مواد مورد استفاده

محلول مولیبدن ذخیره (۰.۰۱ مولار) در آب یونزدایی شده تهیه شد. برای تنظیم pH، از بافر بریتون-راینسون شامل فسفریک اسید، بوریک اسید و سیتریک اسید، استفاده شد. تمام مواد مورد استفاده، موادی با درجه خلوص تجزیه‌ای و از



شکل ۱ (الف) طیف جذبی و طیف تحریک و نشر نقاط کوانتومی کربنی و (ب) طیف فلورسانس در طول موج تحریک متفاوت



شکل ۲ تصویر (الف) HRTEM و طیف FT-IR (ب) نقاط کوانتومی کربنی

معدنی (شرکت زمزم) مورد بررسی قرار گرفت. آب رودخانه پس از صاف شدن با کاغذ صافی، به مدت ۵ دقیقه (سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه) سانتریفیوژ شد. در مورد نمونه گوجه فرنگی ابتدا نمونه خشک و خرد شد. سپس به مدت سه ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد در آون گرما داده شد. در ادامه در ۴ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ حل، سپس مخلوط تا خشک شدن گرما داده شد. باقیمانده در ۲۵ میلی لیتر آب حل، سپس با یک صافی، صاف شد و به مدت ۲۰ دقیقه (با ۴۰۰۰ دور در دقیقه) سانتریفیوژ شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار نقاط کوانتومی کربنی

طیف جذبی و فلورسانس نقاط کوانتومی کربنی در طول موج‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱ الف). پیک جذبی در ۳۵۰ نانومتر مربوط به انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ سامانه آروماتیک و $n \rightarrow \pi^*$ الکترون‌های غیرپیوندی نیترون است. همان‌طور که در این شکل مشخص است طول موج تحریک و نشر فلورسانس به ترتیب در ۳۷۰ و ۴۵۰ نانومتر است. شدت فلورسانس با تغییر طول موج تحریک از ۳۶۰ تا ۴۰۰ نانومتر به وضوح تغییر و در ۳۷۰ نانومتر بیشترین شدت را داشت (شکل ۱ ب). این طول موج به عنوان بهینه طول موج تحریک انتخاب شد.

به منظور تخمین اندازه نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از HRTEM استفاده شد (شکل ۲ الف). اندازه نانوذرات سنتز شده حدود ۲۰ نانومتر بود. به منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح نقاط کوانتومی کربنی از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه استفاده شد (شکل ۲ ب). همان‌طور که در این شکل مشخص است نوار جذبی 897 cm^{-1} مربوط به C-H و نوار جذبی 1100 cm^{-1} به B-O-C مربوط می‌شود. ارتعاش کششی B-O در 1500 cm^{-1} قرار دارند. ارتعاش کششی C=O کربونیل در 1700 cm^{-1} ، پیک 2100 cm^{-1} به SCN مربوط می‌شود و پیک 3220 cm^{-1} مربوط به گروه O-H است [۱۴ و ۱۵].

اثر pH و زمان

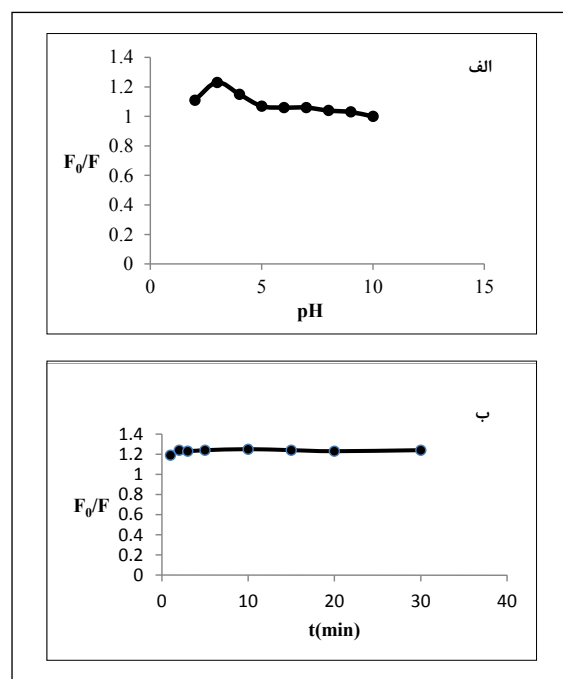
MoO_4^{2-} است که نشان دهنده افزایش بار منفی روی گونه‌های مولیبدن با افزایش pH است [۱۶]. از طرف دیگر، با افزایش pH سطح نقاط کوانتومی کربنی نیز بار منفی پیدا می‌کند که به علت تفکیک گروه‌های کربوکسیلیک سطح است [۱۷].

در pH های بالای ۳، احتمالاً دافعه الکترواستاتیک بین بارهای منفی مانع نزدیک شدن و برهم کنش بین گونه مولیبدن و نقاط کوانتومی کربنی شده و شدت فلورسانس اولیه تغییر چندانی نمی‌کند ($F_0/F \approx 1$). بنابراین، pH برابر ۳ به عنوان pH بهینه انتخاب شد. اثر زمان در دمای اتاق و pH برابر ۳، از یک تا سی دقیقه بررسی شد. بی‌درنگ پس از افزودن مولیبدن، خاموشی فلوتورسانس رخ می‌دهد. همان طور در شکل ۳-ب نشان داده شده است، فرایند خاموش‌کنندگی بسیار سریع بود که این یک نقطه قوت برای این نانوحسگر محسوب می‌شود.

اندازه‌گیری مولیبدن

پس از بهینه سازی زمان و pH، شدت فلورسانس نسبی نقاط کوانتومی کربنی در حضور غلظت‌های متفاوت مولیبدن ($0.2-50$ میکرو مولار) بررسی شد. شکل ۴-الف نشان می‌دهد با افزایش تدریجی غلظت مولیبدن، شدت فلوتورسانس نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده کم می‌شود. نمودار F_0/F در برابر غلظت مولیبدن (نمودار استرن-والمر) در شکل ۴-ب نشان داده شده است ($F_0/F = 0.0113 C_{\text{Mo}} (\mu\text{M}) + 1.0481$) که در آن $R^2 = 0.996$ که در آن F_0 شدت فلوتورسانس نقاط کوانتومی کربنی در غیاب مولیبدن و F شدت فلوتورسانس در حضور مولیبدن است). با استفاده از این نمودار واسنجی، حد تشخیص با استفاده از معادله $\text{LOD} = 3\sigma/m$ برابر ۲۴ نانومولار به دست آمد که در آن σ انحراف استاندارد شاهد و m شیب منحنی واسنجی است. مقایسه بین حد تشخیص و گستره خطی روش‌های متفاوت اندازه‌گیری مولیبدن در جدول ۱ ارائه شده است. همان طور که مشخص است حد تشخیص نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در این پروژه نسبت به بقیه ذرات سنتز شده بهتر است.

pH یکی از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر بر فلوتورسانس است، زیرا هم بر شیمی سطح و ویژگی‌های فیزیکی نقاط کوانتومی اثر می‌گذارد و هم بر انحلال پذیری و شیمی آنالیت درون محلول اثر مستقیم دارد. اثر pH بر شدت فلوتورسانس نقاط کوانتومی کربنی در حضور مولیبدن در گستره ۲ تا ۱۰ بررسی شد (شکل ۳-الف). همان گونه که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، با افزایش pH از ۲ تا ۳ شدت فلوتورسانس نسبی (F_0/F) افزایش و در ۳ به حداکثر مقدار رسیده است. در ادامه با افزایش pH شدت فلوتورسانس نسبی کاهش و به یک رسیده که نشان‌دهنده عدم اثر خاموش‌کنندگی و ثابت ماندن شدت فلوتورسانس اولیه است.



شکل ۳ الف) اثر pH و ب) اثر زمان بر شدت فلوتورسانس نقاط کوانتومی کربنی در حضور ۲۵ میکرومولار مولیبدن (VI)

به‌طور کلی Mo(VI) در محلول به صورت سه گونه اصلی حضور دارد: تا pH حدود ۳ گونه اصلی MoO_3 است و در pH حدود ۳ تا ۵ گونه غالب HMoO_4^- و در pH بالاتر از ۵، گونه غالب

غلظت دو برابر آنالیت مزاحم هستند. بنابراین، نانو ذرات سنتز شده گزینش پذیری خوبی برای سنجش مولیبدن دارند.

جدول ۲ تأثیر یون‌های متفاوت با غلظت‌های متفاوت روی اندازه‌گیری مولیبدن (VI) (۲۵ میکرومولار) با نقاط کوانتومی کربنی

مواد	گزینش پذیری
Cd ²⁺ , Co ²⁺ , F ⁻ , Zn ²⁺ , Li ⁺ , Ni ²⁺ , Br ⁻ , W ⁶⁺ , SCN ⁻ , Na ⁺ , K ⁺	۵۰۰
Fe ²⁺ , Ti ³⁺ , CN ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	۱۰۰
Ba ²⁺ , Fe ³⁺	۵۰
La ³⁺ , Co ²⁺ , Al ³⁺	۱۰
Sn ²⁺ , Bi ³⁺	۵
Pb ²⁺ , Sb ³⁺	۲

نمونه حقیقی

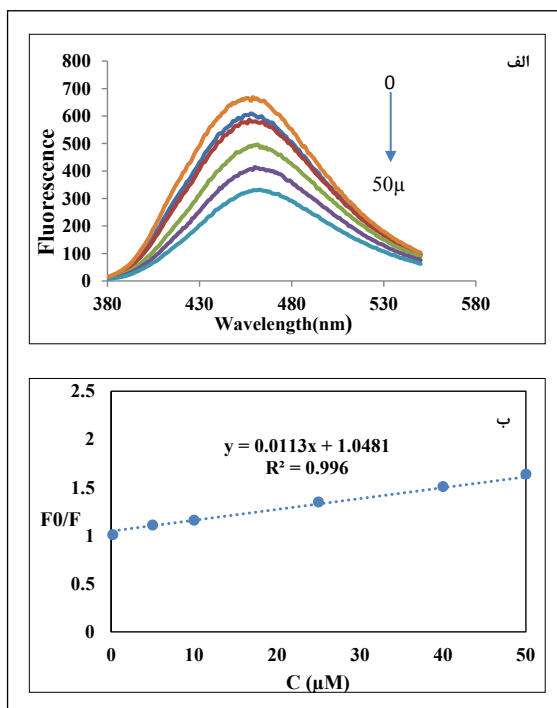
به منظور بررسی صحت روش در ماتریس نمونه‌های حقیقی، آزمایش درصد بازیابی در آب شیر، آب معدنی، آب رودخانه و نمونه گوجه فرنگی انجام گرفت و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. درصد بازیابی مناسب (گستره ۹۵ تا ۱۰۶ درصد) نشان‌دهنده صحت خوب روش برای اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه‌های حقیقی است.

جدول ۳ بازیابی مولیبدن (VI) با نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در نمونه‌های حقیقی

نمونه‌ها	انحراف استاندارد نسبی	بازیابی (درصد)	مقدار مشاهده شده (میکرو مولار)	مقدار اضافه شده (میکرو مولار)
آب شیر	-	-	-	۰
	۳٫۱	۹۵	۹۵ ± ۰٫۱	۱۰
	۲٫۰	۱۰۰	۲۰٫۰ ± ۰٫۳	۲۰
آب رودخانه	-	-	-	۰
	۱٫۱	۱۰۰	۱۰٫۰ ± ۰٫۳	۱۰
	۳٫۲	۱۰۲	۲۰٫۴ ± ۰٫۱	۲۰
آب معدنی	-	-	-	۰
	۲٫۶	۱۰۶	۱۰٫۶ ± ۰٫۲	۱۰
	۱٫۵	۹۷	۱۹٫۴ ± ۰٫۲	۲۰
گوجه فرنگی	-	-	-	۰
	۱٫۰	۱۰۶	۱۳٫۰ ± ۰٫۱	۱۰
	۱٫۳	۹۹	۲۲٫۸ ± ۰٫۳	۲۰

جدول ۱ مقایسه روش‌های متفاوت برای اندازه‌گیری مولیبدن (VI)

نام ماده	گستره خطی (میکرو مولار)	حد تشخیص (میکرو مولار)	مرجع
ZnO Mo/SiO ₂ QDs	۰٫۳۶-۸۰	۰٫۲۶	[۱۸]
Q-QDs	۰٫۳۸-۱۰۰	۰٫۳۲	[۱۹]
2,4,6-TNP MoS ₂ QDs	۰٫۵۰-۳۵	۱۰	[۲۰]
N-S CDs	۰٫۲۰-۵۰	۰٫۲۳۸	روش پیشنهادی



شکل ۴ (الف) نشر فلوروسانس نقاط کوانتومی کربنی با افزایش تدریجی غلظت مولیبدن (VI) (۵۰-۰٫۲ میکرومولار) و (ب) نمودار استرن-والمر برای خاموشی فلوروسانس با افزودن مولیبدن (VI)

اثر مزاحمت‌ها

اثر مزاحمت سایر یون‌ها بر اندازه‌گیری مولیبدن توسط نقاط کوانتومی کربنی در حضور غلظت ثابت ۲۵ میکرومولار از مولیبدن و غلظت‌های متفاوت گونه‌های دیگر بررسی شد. همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود اغلب یون‌ها مزاحمت جدی در اندازه‌گیری مولیبدن ایجاد نمی‌کنند و فقط آنتیموان و سرب با

نتیجه گیری

(VI) استفاده شد، شرایط بهینه pH برابر ۳، طول موج تحریک ۳۷۰ نانومتر و طول موج نشری ۴۵۰ نانومتر تعیین شد. برای بررسی ساختار نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده از طیف‌سنجی FT-IR و HRTEM استفاده شد. گستره خطی و حد تشخیص به ترتیب ۰/۲ تا ۵۰ میکرومولار و ۲۴ نانومولار به دست آمد.

استفاده از نقاط کوانتومی کربنی به عنوان حسگر برای اندازه‌گیری یون‌ها و مولکول‌ها روشی مؤثر، سریع، ارزان قیمت، بدون نیاز به تجهیزات پیچیده و سازگار با محیط زیست است. در این پژوهش، نقاط کوانتومی کربنی برای اندازه‌گیری مولیبدن

مراجع

- [1] Canfranc, E.; Abarca, A.; Sierra, I.; Marina, M. L.; J. Pharm. Biomed. Anal. 25(1), 103–108, 2001.
- [2] Jiang, C.; Wang, J.; He, F.; Anal. Chim. Acta. 439(2), 307–313, 2001.
- [3] Hidalgo, F.J.; Delgado, R.M.; Zamora, R.; Food. Chem. 122, 596–601, 2010.
- [4] Gerion, D.F.; Pinaud, S.C.; Williams, W.J.; Parak, D.; Zanchet, S.; J. Phys. Chem B. 105, 8861–8871, 2001.
- [5] Wakaizumi, M.; Yamamoto, H.; Fujimoto, N.; Food. Toxicol. 108, 391–393, 2009.
- [6] Victor, D.; Barros, A, I.; Ferreira, E.; Gomes, J.; Neto, A.; Spectrochim. Acta. Part B. 130, 39–44, 2017.
- [7] Schiavo, D.; Joaquim A.; Microchem. J. 133, 567–571, 2017.
- [8] Russ, W.; Anthony, J.; Ulrich, J.; Anal. Chim. Acta. 673, 1–25, 2010.
- [9] Peihong, D.; Junjie, F.; Jun, Z.; Feng, Y.; Food. Chem. 124, 1231–1237, 2011.
- [10] Arabinda, K.D.; Ruma, C.; Luisa, M.C.; Talanta. 71, 987–1000, 2007.
- [11] Mansouri, A.; Mirzaei, M.; Afzali, D.; Arab. J. Chem. 9, 1105–1109, 2016.
- [12] Wang, Q.; Liu, X.; Fang, H.; Int J. Fatigue. 102, 79–91, 2017.
- [13] Jinwen, Y.; Qian, C.; Anrui, L.; J. Alloys. Compd. 718, 425–432, 2017.
- [14] Bourlinos, A.B.; Trivizas, G.; Karakassides, M.A.; Baikousi, M.; Kouloumpis, A.; Papa- giannouli, I.; Aloukos, P.; Carbon 83, 173–179, 2015.
- [15] Ensafi, A; Khaloo, S.; Talanta 65, 781–788, 2005.
- [16] Zhang, X.; Ma, J.; Lu, X.; Huangfu, X.; Zou, J.; Hazard. Mater. 300, 823–829, 2015.
- [17] Mohd Yazid, S. N. A.; Chin, S. F.; Sing, M, N.; Pang S. C.; Microchim. Acta. 180, 137–143, 2013.
- [18] Yong, W.; Yongnian, N.J.; J. Am. Chem. Soc. 10, 145–149, 2014.
- [19] Souissi, A.R.; Mimouni, M.; Amlouk, S.; Superlattices. Microstruct. 85, 707–715, 2015.
- [20] Vasilescu, I.; Eremia, S.A.; Kusko, M., Radoi, A.; Biosens. Bioelectron. 75, 232–237, 2016.