

استفاده از نانوفناوری در طیف‌سنجی رامان برای شناسایی جیوه

لاله عدل‌نسب^۱*

گروه شیمی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

چکیده

نگرانی‌ها در مورد قرار گرفتن در معرض جیوه باعث ایجاد روش‌های مناسب مقرون به صرفه، سریع و قابل اعتماد برای اندازه‌گیری جیوه در محیط شده است. امروزه بحث‌های زیادی روی حضور نانوتکنولوژی و عملکرد موثر آن‌ها در پیشرفت علوم مختلف و کاربرد آن‌ها در هر گوشه‌ای از علم می‌شود. اخیراً، نانوتکنولوژی انقلابی در تکنیک پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی برای اندازه‌گیری جیوه در غلظت‌های بسیار کم ایجاد کرده است. این روش رامان یک تکنیک طیف‌سنجی است که ترکیبی از طیف‌سنجی لیزر مدرن با خواص نوری از ساختارهای فلزی نجیب در اندازه نانو می‌باشد که باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در سیگنال رامان می‌شود. هنگامی که جیوه در تماس نزدیک با نانو ساختارهای فلزی است، اثرات پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی، اطلاعات ساختاری منحصر به فرد همراه با حد تشخیص بسیار حساس فراهم می‌کند. این مقاله، اصول و روش‌های معاصر تشخیص جیوه مبتنی بر روش مذکور و انواعی از این روش را معرفی می‌کند. علاوه بر این، چشم‌انداز و چالش‌ها به‌طور خلاصه بحث شده است.

واژه‌های کلیدی: پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی، تشخیص، جیوه، نانوذرات.

لاله عدل‌نسب: ایمیل نویسنده مسئول: laleh_adlnasab@yahoo.com; laleh_adlnasab@standard.ac.ir

۱- مقدمه

پلاسمای جفت شده القایی-جرمی^۴ و روش تست الیزا^۵. بسیاری از این سیستم‌های تشخیص، به علت گران بودن تجهیزات آزمایشگاهی، نیازمند به آماده‌سازی بسیار دقیق نمونه و زمان چرخش طولانی هستند. بنابراین، نیاز فوری به توسعه روش‌های ساده و قابل اعتماد برای تعیین سریع و حساس جیوه در موقعیت احساس می‌شود. یکی از روش‌های کارآمد برای مطالعه غلظت‌های پایین و حتی تک‌مولکولی، روش پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی^۶ (SERS) است که در این روش از نانوذرات فلزی برای ارتقاء سیگنال رامان استفاده می‌شود. در این روش سطح مسطح و صاف برای ارتقاء فعال نیست. این نوع پراکندگی رامان، یک روش حساس و انتخابی با قدرت تفکیک طیفی مناسب است که در آن پراکندگی رامان برای مولکول‌هایی که بر روی نانوذرات فلزی جذب سطحی شده‌اند، افزایش می‌یابد. این نوع پراکندگی رامان را می‌توان برای مولکول‌های هدف بدون نیاز به نشانه‌گذاری و آماده‌سازی نمونه از قبل، به کار برد که این باعث می‌شود بتوان در هر بافتی نمونه را بدون تخریب، به خوبی تجزیه و تحلیل کرد [۲]. با این حال، وظیفه تشخیص مستقیم پراکندگی رامان ارتقاء یافته

جیوه به عنوان یکی از یون‌های فلزات سنگین بسیار سمی و محلول در آب شناخته شده که باعث آلودگی جدی محیط زیست و آسیب غیر قابل برگشت به سلامت می‌شود. جیوه یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های محیط‌زیست است. جیوه برای دستگاه‌های قلبی و عروقی، ادراری، دستگاه گوارش و سیستم عصبی سمی است. به ویژه، یون جیوه محلول در آب مدت طولانی است که موجب نگرانی بشر و بزرگ‌ترین آسیب برای سلامت انسان بوده است [۱]. آژانس حفاظت محیط‌زیست ایالات متحده آمریکا، میزان ۲ میکروگرم بر لیتر یا ۱۰ نانومول بر لیتر جیوه در آب آشامیدنی را دستور داده است. به همین دلیل توسعه برخی از روش‌های سریع و فوق حساس برای تشخیص مقادیر اندک یون جیوه در محیط زیست به ویژه آب نوشیدنی ضروری است. به این ترتیب سطح اجباری قطعاً حساسیت سیستم تشخیص را به چالش می‌کشد. تا به حال، چندین روش سنتی تشخیص جیوه توسعه یافته‌اند که عبارتند از طیف‌سنجی فلورسانس اتمی^۲، طیف‌سنجی جذب اتمی بخار سرد^۳، طیف‌سنجی

⁴ Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)

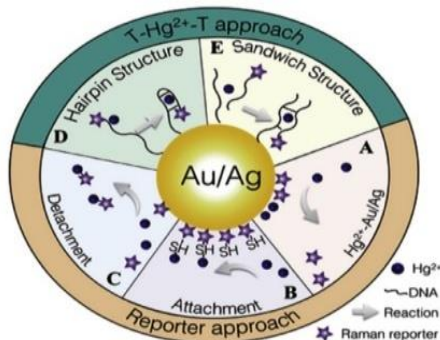
⁵ Enzyme Linked Immune Sorbent Assay (ELISA)

⁶ Surface-Enhanced Raman Scattering

¹ Environmental Protection Agency (EPA)

² Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS)

³ Cold Vapor Atomic Absorption Spectroscopy (CVAAS)



شکل ۱- اصول و روش تشخیص جیوه با استفاده از پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی [۴]

۱-۲ اتصال جیوه-طلا/نقره

مکانیسم اتصال جیوه-طلا/نقره نشان می‌دهد که رپورتر رامان ابتدا به لایه طلا/نقره جذب شده، و پس از آن جای خود را به جیوه می‌دهد (شکل ۱-۱). کلویید سیترات کاهش یافته نانوذرات کلوییدی طلا القاء یافته با سیترات، به عنوان یک ماهیت برای اسکن سریع و جداسازی جیوه از محلول‌های آبی چند جزئی استفاده می‌شود [۴]. تجزیه و تحلیل SERS از جیوه با استفاده از رودامین ب^۲ به عنوان یک رپورتر انجام شده است. در این کار، یک سیگنال SERS اولیه برای رودامین ب که در نانوذرات طلا از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک جذب شده بود، ثبت شده است. حضور جیوه باعث دفع رودامین ب از سطوح طلا شده و در نتیجه یک سیگنال SERS کاهش یافته ایجاد شده است (شکل ۲-۱).

سناپاتی^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۱ [۵] با مطالعه بیشتر بر این باور بودند که سیگنال‌های SERS کاهش یافته ممکن است به دلیل شکل‌گیری آلیاژ جیوه-طلا باشد. (شکل ۲-۱). رن^۴ و همکاران (۲۰۱۲) [۶] نیز نشان دادند که جیوه با تشکیل کمپلکس‌هایی با سیترات به آسانی می‌تواند با نانوذرات نقره القاء یافته با سیرات، واکنش داده و سپس به علت کاهش جیوه آلیاژ شود. بر این اساس، جیوه با حد تشخیص ۱۸/۲ نانوگرم بر لیتر شناسایی شده است (شکل ۲-۲).

تجزیه مقادیر بسیار کم جیوه با توجه به مشکل بودن کنترل درجه تجمع نانوذرات ممکن است مانع استفاده نانوذرات طلا یا نقره شود. برای حل این مشکل، نانوآرایه‌های اکسید روی-نقره برای تشخیص جیوه سنتز شده است [۷]. بستر مبتنی بر نانوآرایه با فعالیت فوتوکاتالیستی می‌تواند برای تشخیص SERS و حذف جیوه استفاده شود. بستر را می‌توان بازسازی کرد و مورد استفاده مجدد با انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۴ درصد قرارداد.

اخیرا دانشمندان دریافته‌اند که اثرات متقابل الکترواستاتیک بین جیوه و نانوذرات نقره می‌تواند یک کاتالیزور برای واکنش کاهشی بین O-فنیلن دی آمین^۵ و اکسیژن محلول به شکل ۲-۳ دی آمین

سطحی یون‌های فلزی تک اتمی، مانند جیوه، به چالش کشیدن سطح مقطع کوچک پراکندگی آن‌ها است.

اندازه‌گیری جیوه توسط پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ گزارش شده است، در حالیکه حدود ۳۵ سال از زمان کشف اثر پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی می‌گذرد [۳]. به‌تازگی، تعداد نشریات و استنادهای این نوع پراکندگی رامان در تشخیص جیوه به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. چند روش کار با نمونه در SERS مورد استفاده قرار گرفته است. در یک روش ذرات کلوییدی فلزی مثل نقره یا طلا در یک محلول رقیق (معمولاً محلول آبی) از نمونه معلقی می‌شوند، سپس محلولی در حالی که با یک باریکه لیزر برانگیخته می‌شود در داخل یک لوله شیشه‌ای باریک نگهداری شده یا جریان می‌یابد. در روش دیگر یک فیلم نازک از ذرات کلوییدی فلزی روی یک برش نازک شیشه‌ای ترسیب شده و یک یا دو قطره از محلول نمونه روی این فیلم لکه گذاری می‌شود. سپس طیف رامان به طریق معمول به دست می‌آید. در روش سوم می‌توان نمونه را روی یک سطح فلزی ناهموار رسوب داد و سپس از محلول خارج کرده و در معرض منبع برانگیختگی لیزری قرار داد.

امروزه به جای استفاده از نانوذرات لخت طلا/نقره به عنوان سوپسترا در پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی، روش‌های متعددی برای تشخیص جیوه از پراکندگی رامان بر اساس "روش رپورتر" و "روش T-Hg²⁺-T" گزارش شده است (شکل ۱). روش اول شناخته شده رامان (روش رپورتر)، بر اساس تعامل بین جیوه و سیگنال رامان است (مولکول‌های فعال در رامان). روش T-Hg²⁺ بر شیمی کوردینانسی تیمیدین-جیوه-تیمیدین متکی است. تحقیقات اخیر راه را برای توسعه آینده حسگرهای جیوه هموار می‌کند. این مقاله، کاربردهای اخیر پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی را در تجزیه و تحلیل جیوه با استفاده از نانوذرات بررسی می‌کند.

۲- روش رپورتر

در این روش جیوه را می‌توان با "روشن" و یا "خاموش کردن" سیگنال SERS تشخیص داد. به‌طور کلی، مولکول‌هایی که طیف SERS قوی و خاص نشان می‌دهند، به‌عنوان رپورتر رامان مناسب هستند. مولکول‌های رپورتر رامان می‌توانند بر روی بستر SERS از طریق شیمیایی یا فیزیکی جذب شود. شناسایی جیوه به وسیله رپورتر به سه مکانیزم بستگی دارد: اتصال جیوه-طلا/نقره، پیوستن رپورتر و جدا شدن رپورتر (شکل ۱). مولکول‌های مختلفی از جمله رودامین ب، دی‌فنیل‌تیوکربازون، تریپتوفان، ۴-مرکاپتوپریدین، بیسموتیول، پاراآمینوتیوفنل، متیمازول، L-سیستئین بر روی بسترهای طلا و یا نقره در مقالات مختلف گزارش شده‌اند.

² Rhodamine B (RB)

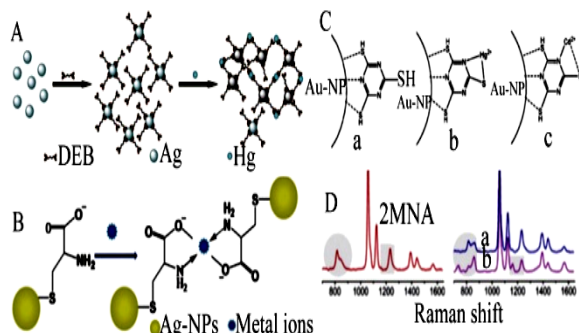
³ Senapati

⁴ Ren

⁵ O-Phenylenediamine (OPD)

¹ Reporter Approach

بزرگی دارد. برای مثال نانو ذرات اصلاح شده طلا با تری-مرکاپتوتریازین برای تشخیص جیوه و کادمیم کاربرد دارند (شکل ۳-۳) (C-۳). به طور مشابه، جیوه و سرب را می توان با استفاده از نانوذرات طلای اصلاح شده با ۲-مرکاپتوایزونیکوتینیک اسید^۳ شناسایی کرد (شکل ۳-۳) (D-۱۱). نانوذرات نقره عاملدار شده با سیستئین و ۳و۵-دی متوکسی-۴-۶-آزوبنوتری آزولیل) فنولکان برای تشخیص مس و جیوه بر اساس SERS استفاده شده است (شکل ۳-۳) (B-۱۳). به طور خاص، متیل جیوه سمی تر (CH_3Hg^+) با موفقیت با روش SERS مورد اندازه گیری قرار گرفت. به عنوان مثال یک بستر بسیار فعال SERS با یک لایه از ۴-مرکاپتوپیریدین^۴ بازآرایی شده است [۱۴]. تفاوت قابل توجهی میان پروفیل های طیفی MY کنوردینه شده با جیوه یا CH_3Hg^+ به عنوان یک ابزار تجزیه و تحلیل جیوه دزایی مؤثر وجود دارد.

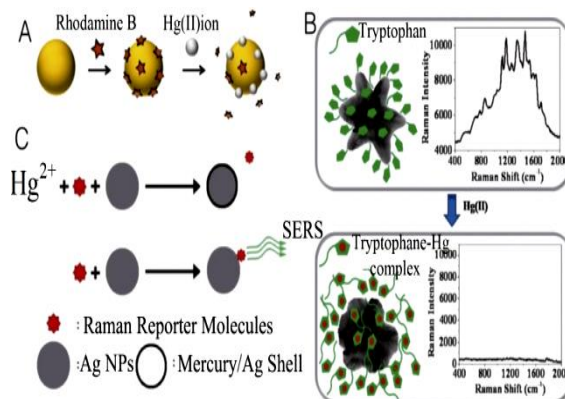


شکل ۳-۳ (A) دیگرام شماتیک از روش پراکندگی افزایش سطح رامان مستقیم برای اندازه گیری جیوه با استفاده از نانوذرات نقره [۹] (B) تشکیل ترکیبات کوئوردیناسیون بین L-لیستئین (جذب به نانوذرات نقره) و یون های فلزی [۱۳] (C) حالت اتصال در نانوذرات طلا برای (a) تری مرکاپتوتریازین (b) جیوه (c) کادمیم [۳] (D) شناسایی و اندازه گیری یون های فلزات سنگین متعدد با استفاده از طیف پراکندگی افزایش سطح رامان ۲-مرکاپتوایزونیکوتینیک اسید [۱۱]

۳-۲ جدا شدن رپورتر

روش جدا شدن رپورتر بر روند جداسازی نانوذرات پخش شده توسط جیوه متکی است (شکل ۳-۱) (C-۱). دانشمندان یک روش بدون نشانه گذاری برای سنجش جیوه با استفاده از نانوذرات نقره اصلاح شده با ۲-مرکاپتواتان سولفونات^۱ بیان کرده اند [۱۵]. پیوند کووالانسی تشکیل شده بین جیوه و گوگرد مانع از جذب MESNA در سطح نقره می شود و در نتیجه به کاهش شدت سیگنال SERS برای MESNA منجر شده است. از طریق نظارت بر "خاموشی" تغییر در پاسخ SERS، جیوه می تواند با غلظت ۰/۴۸ میکروگرم بر لیتر شناسایی شود. به طور مشابه دانشمندان یک حسگر جیوه بر اساس نانوذرات طلای پوشیده شده با بیسموتیول طراحی کرده اند. در تحقیق آنها افزودن بیسموتیول به تجمع نانوذرات طلا منجر شده است. به عنوان یک نتیجه، نقاط

فنازین^۱، که دارای یک سیگنال SERS قوی است باشد. تجزیه مقادیر کم با ۰/۲ میکروگرم بر لیتر جیوه تحقق یافته است.



شکل ۲-۲ (A) شماتیک مکانیزم سنجش جیوه بر اساس جایگزینی رودامین مولکول های رنگ از طریق کاهش جیوه در نانوذرات طلا [۸] (B) پروتکل تشخیص جیوه آزاد با استفاده از محافظت تریپتوفان به شکل طلا [۵] (C) تشخیص مستقیم جیوه با استفاده از نانوذرات نقره به عنوان افزایش سوپسترا [۶]

۲-۲ اتصال رپورتر

روش اتصال رپورتر روشی است که خیلی گسترش پیدا کرده است. مولکول های رپورتر فعال در SERS قادر به اتصال به نانوذرات طلا/نقره می باشند. جیوه به عنوان یک پل بین رپورتر و نانوذرات ارتباط برقرار می کند، و در نتیجه نقاط داغ بین ذره ای ایجاد می شوند (شکل ۲-۱) (B-۱).

دانشمندان، نانوذرات نقره را با دی آلکین ۱و۴-دی اتینیل بنزن^۲ اصلاح کردند و در واکنش با جیوه به شکل یک اتصال $\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{C}-$ قرار داده اند که باعث تجمع نانوذرات نقره شده است (شکل ۳-۳) (A-۹). این واکنش منجر به تولید نقاط داغ متعدد می شود که موجب افزایش چشمگیر پاسخ SERS در 2146 cm^{-1} می گردد. فردی به اسم Emory روی ارتقاء نوری ذرات نقره با سائز متفاوت روی طیف SERS رودامین ۶ G آزمایشاتی انجام داده است و از تکنیک AFM میکروسکوپی نیروی اتمی، برای تعیین اندازه ذراتی که مسئول ارتقاء سیگنال رامان بودند، استفاده کرد. این آزمایش نشان داد که همه مولکولها در SERS درگیر نیستند و فقط تعداد کمی از آنها ارتقاء در سیگنال را باعث می شوند که به این ذرات نقاط داغ گفته می شود. برای افزایش بیشتر حساسیت تشخیص، بسترهای پراکندگی رامان ارتقاء یافته سطحی با هندسه مشخص، توسعه یافته اند. دانشمندان، نانولوله های هسته-پوسته نقره-طلا پوشش داده شده با دی اکسید سیلیسیم را سنتز کرده اند [۱۰]. این نانولوله های عاملدار شده با گروه آمینو و پیوند شده با باز Schiff مشتقی R6G برای تعیین جیوه در آب زیست محیطی به کار گرفته شده اند (شکل ۳-۲) (B-۳).

به منظور پاسخگویی به نیازهای عملی، یک روش که بتواند برای شناسایی یون های فلزی متعدد مورد استفاده قرار بگیرد مزیت

^۳ 2-Mercaptoisonicotinic acid (2MNA)

^۴ 4-Mercaptopyridine

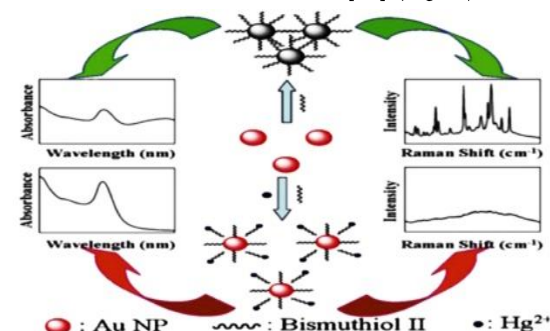
^۵ Trimercaptotriazine (TMT)

^۶ 2-mercaptoethanesulfonate (MESNA)

^۱ 2,3-Diaminephenazine (DAP)

^۲ Dialkyne 1,4- diethynylbenzene (DEB)

داغ تشکیل شده و سیگنال قوی SERS از بیسموتیول مشاهده شده است (شکل ۴) [۱۶].



شکل ۴- مکانیسم پراکندگی افزایش سطح رامان بیسموتیول-نانوذرات طلا به عنوان یک حسگر دو سیگنال برای تشخیص جیوه [۱۶]

سیگنال SERS در حضور جیوه با توجه به میل قوی تر بیسموتیول با جیوه نسبت به نانوذرات طلا کاهش میابد. با استفاده از این مکانیزم "خاموش"، بسترهای SERS مانند ۴-۴-دی پیرییدیل جفت شده با نانوذرات طلا/نقره [۱۷]، ساختار چندلایه PTAP^۱ متصل به طلا [۱۸]، اصلاح آلیاژ طلا-نقره با R-NH₂ [۱۲] نیز توسعه داده شده و تشخیص جیوه در غلظت‌های بسیار کم را امکان‌پذیر ساخته است. روش نزدیک شدن رپورتر رامان به طور گسترده‌ای برای تجزیه مقادیر بسیار کم جیوه استفاده می‌شود. با این حال، تجمع نانوذرات در محیط کمپلکس اجتناب‌ناپذیر است. علاوه بر این، سیگنال "خاموشی" مولکول رپورتر برای نرم‌افزار در محل، مناسب نیست. این یک چالش برای توسعه یک بستر عمومی است که می‌تواند برای جداسازی، غنی‌سازی، و تشخیص جیوه در محیط زیست مفید باشد.

۳- روش T-Hg²⁺-T

اساس روش T-Hg²⁺-T بر پایه DNA، شیمی کتوردینانسی تیمیدین-جیوه-تیمیدین و تشکیل توده نانوذرات می‌باشد. برای آزمایش، نانو ذرات طلا یا نقره با دو توالی مختلف DNA-تیولدار شده، عامل‌دار می‌شوند. زمانی که با هم مخلوط شوند، به دلیل عدم تطابق T-T در دنباله پایگاه خود، نانوذرات DNA نشان‌دار تجمع می‌ابند [۱۹].

این روش می‌تواند به دو دسته تقسیم شوند: روش مبتنی بر ساختار مارپیچی و روش مبتنی بر ساختار ساندویچی.

۱-۳- روش مبتنی بر ساختار مارپیچی

روش مبتنی بر ساختار مارپیچی شامل دو بخش اصلی است: لایه‌های فلزی نجیب و DNA نشان‌دار شده به عنوان رپورتر رامان. در حضور جیوه، کاونده DNA می‌تواند داخل ساختار

مارپیچی T-Hg²⁺-T واسطه، تا شود. تغییر کنفورماسیونی رپورتر SERS را به نزدیک یا دور از سطح بستر حرکت می‌کند. بنابراین، جیوه می‌تواند به طور غیرمستقیم با ثبت تغییر سیگنال رپورتر رامان شناسایی شود. یک گروه تحقیقاتی در سال ۲۰۰۹ نانوذرات نقره را با تترامتیل‌رودامین (TAMRA) عامل‌دار شده

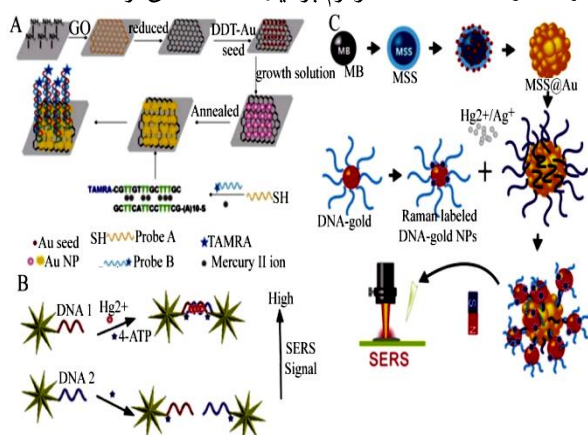
آپتامر اصلاح کردند (شکل D-۱) [A]. افزایش جیوه باعث شکل‌گیری متعاقب کمپلکس‌های T-Hg²⁺-T شده، که منجر به ساختار پیچ خورده از آپتامر می‌شود. در نتیجه، تجمع نانوذرات نقره اتفاق افتاده و افزایش قابل توجهی در شدت سیگنال SERS را سبب می‌شود (شکل A-۵). این روش ساده تشخیص جیوه در ۱ میکروگرم بر لیتر را با بهبود گزینش‌پذیری ممکن می‌سازد (شکل B-۵) [۲۰]. همچنین نانوذرات پوسته-هسته طلا-نقره نشان‌دار شده با Cy3 سنتز شده و به عنوان پروب حساس جیوه در کانال ریزقطره‌ای با طراحی ویژه استفاده شده‌اند. حد تشخیص می‌تواند تا حد ۲ نانوگرم بر لیتر پایین آورده شود که سه مرتبه زیر استاندارد آب آشامیدنی آژانس حفاظت محیط‌زیست تعریف می‌شود. به همین روش یک حسگر ساخته شده از نانوسیم طلا روی تراشه ایجاد شده است که می‌تواند با حساسیت خوبی جیوه را با حد تشخیص در ۰/۱ میکروگرم بر لیتر شناسایی کند [۲۱]. به منظور تسهیل در تثبیت کاونده DNA در سطوح فلزات نجیب، کاونده DNA به طور کلی با تیول در انتهای یکی از رشته‌ها عامل‌دار شده بود. به عنوان مثال، هان^۲ و همکاران نشان‌گذاری مضاعف DNA با تیول و تترامتیل رودامین را در انتهای ۵' و ۳' انجام دادند [۲۲]. این آپتامر DNA می‌تواند خود به خود در سطح میکروشل طلا بی‌حرکت و ثابت شود. در حضور جیوه، کاونده DNA به ساختار پیچ تند تا می‌شود و این تغییر ساختاری رپورتر رامان به نزدیک سطح طلا کشیده می‌شود (شکل C-۵). انتخاب جیوه با حد تشخیص در ۱۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. نانوسیم طلا اصلاح‌شده با DNA مضاعف نشان‌دار شده (تیول و Cy5 عامل‌دار) نیز برای تشخیص مقدار اندکی از جیوه استفاده شده است. این حسگرهای آماده پس از ۸۰ روز ذخیره می‌شود و فعال باقی ماندند [۲۳]. در حالی که این حسگرهای SERS گزینش-پذیری بالا دارند، نانوذرات در این حسگرها اغلب در فاز مایع آماده می‌شود و در نتیجه مستعد ابتلا به شیوه‌ای غیر قابل‌کنترل است که منجر به عوارض جانبی به تکرارپذیری SERS می‌گردد. اخیراً، نانوذرات طلا پیوند خورده با سیلیکون نانوسیم آرایه^۳ به عنوان یک پلت فرم سنجش قابل بازیافت ساخته شد [۲۴]. سیگنال‌های پراکندگی افزایش سطح رامان قوی را زمانی می‌توان نمایان ساخت که در حضور جیوه، ساختار DNA مضاعف نشان‌دار شده به ساختار پیچ تند، تبدیل شود (شکل D-۷). در چنین حسگر پراکندگی افزایش سطح رامان ویژگی‌های حساسیت بسیار عالی از غلظت کم ۰/۲ نانوگرم بر لیتر مشهود است. غلظت نامشخص جیوه در آب رودخانه می‌تواند از طریق این استراتژی سنجش با مقدار RSD ۹ درصد تعیین شود.

^۲ Han

^۳ Silicon Nanowire Array (SiNWA)

^۱ Para-Amino-Thiophenol

عاملدار حوزه سیلیس مغناطیسی^۱ نانوذرات طلا پیشنهاد کرده‌اند (شکل ۶-۲). این سیستم موجب عدم تطابق پل $T-Hg^{2+}-T$ برای گیرنده جیوه می‌شود و پاسخ بسیار عالی SERS برای جیوه در محدوده غلظت ۲۰ نانوگرم بر لیتر مشاهده می‌گردد.

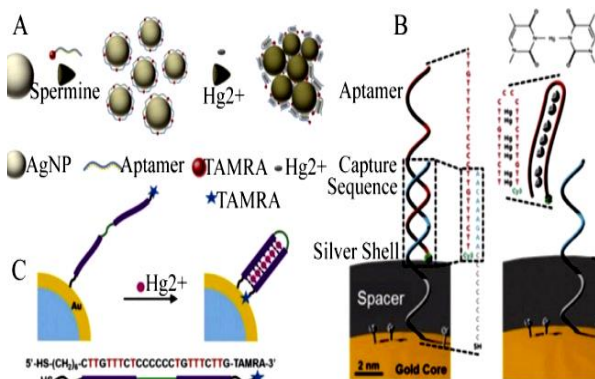


شکل ۶-۲ (A) تصویر شماتیک ساخت نانوذرات طلا / RGO ناهمگون پراکندگی افزایش سطح رامان بسترهای فعال و یک پروتکل سنجش یون جیوه [۲۵] (B) تشخیص بر اساس خود تجمع GNS دایمر [۲۶] (C) تشخیص جیوه بر اساس T-Hg-T با استفاده از DNA-MSS نانوذرات طلا و DNA-MSS نانوذرات طلا [۲۸]

روش $T-Hg^{2+}-T$ مزایای قابل توجهی مانند گزینش پذیری و حساسیت بالا ارائه می‌دهد. با توجه به الکترومغناطیسی جفت بین نانوذرات، حد تشخیص روش ساختاری ساندویچ می‌تواند به سطح نانوگرم بر لیتر برسد. با این حال، روش $T-Hg^{2+}-T$ بسته به ساخت DNA بر اساس نانوذرات ابر ساختار پلاسمونیک، نیاز به فرآیند سینتیکی پیچیده است. تکرارپذیری تشخیص SERS به دلیل تجمع نانوذرات در هنگام مونتاژ DNA یک چالش محسوب می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

افزایش قابل توجهی در سیگنال رامان قابل تشخیص همراه با روش منحصربه‌فرد بر اساس نانوذرات ایجاد شده است که SERS را به یک ابزار قدرتمند برای سنجش جیوه تبدیل می‌کند که حد تشخیص حسگر جیوه را از نانومولار به پیکومولار می‌رساند. با این حال، بهینه‌سازی سیستم سنجش برای برنامه‌های زیست‌محیطی مورد نیاز است. بنابراین، حساسیت و تکرارپذیری بسترهای SERS هنوز نگرانی‌های عمده در تشخیص جیوه هستند. به طور خاص، توسعه حسگر کارآمد برای تشخیص جیوه در مایعات بیولوژیکی پیچیده مانند ادرار، سرم و خون یک چالش بزرگ است. علاوه بر این، تلاش‌هایی باید برای توسعه حسگر SERS برای متیل جیوه مانند CH_3Hg^+ انجام شود که بسیار سمی‌تر از جیوه است. پیشرفت‌های اخیر در سنتر چند منظوره نانوساختار فلزی با اندازه و شکل متناسب مورد انتظار است و همچنین به عنوان توسعه تکنیک‌های جدایی قابل حمل



شکل ۵- (A) دیاگرام شماتیک یک حسگر پراکندگی افزایش سطح رامان بر اساس آپتامر نانوذرات نقره برای تشخیص جیوه [۸] (B) انتشار آپتامر DNA از سطح نانوذره در حضور جیوه، تشکیل یک واسطه پایدار T-Hg-T ساختار پین مو [۲۰] (C) حسگر برای تشخیص جیوه [۲۲]

۳-۲- روش مبتنی بر ساختار ساندویچ

روش مبتنی بر ساختاری ساندویچ شامل سه بخش عمده است: بستر فلز نجیب، DNA تیولدار شده (DNA گیرنده)، DNA نشاندار شده به عنوان رپورتر رامان (DNA هدف). به طور کلی، DNA گیرنده با بستر SERS در ارتباط است. در حضور جیوه، DNA گیرنده و DNA هدف می‌تواند به شکل یک ساختار ساندویچ با توجه به فعل و انفعالات $T-Hg^{2+}-T$ بین جفت باز DNA ایجاد شود (شکل ۱-۲). با استفاده از این استراتژی، نانوذرات طلا/rGO اتصال گوناگون برای تشخیص جیوه ساخته شد (شکل ۶-۲) [۲۵].

مشخص شده است که افزایش سیگنال در زمینه الکترومغناطیسی، "نقاط داغ" نامیده می‌شود، معمولاً در شکاف بین دو نانوذرات جفت فلز مجاور با فاصله در حدود چند نانومتر رخ می‌دهد. دانشمندان یک روش مبتنی بر ساختار ساندویچ طلا دایمر نانواستار را به عنوان حسگر SERS برای تشخیص جیوه به کار گرفتند (شکل ۶-۲) [۲۶]. افزایش قابل ملاحظه زمینه الکترومغناطیسی ناشی از ساختارهای نانواستاره‌ای تولید می‌شود که موجب تسهیل تشخیص مقدار اندک جیوه با حد تشخیص در ۰/۸ نانوگرم بر لیتر می‌گردد. در کار مشابهی گزارش شده است که

$T-Hg^{2+}-T$ با مونتاژ زنجیره‌ای نانوذرات طلا می‌تواند برای اندازه‌گیری جیوه با غلظت کم در ۰/۴۶ نانوگرم بر لیتر استفاده شود [۲۷]. به تازگی، یک سیستم حسگر SERS آسان برای تشخیص جیوه با ترکیب نانواستاره‌ای طلا و آرایه نانو سوراخ طلا داخل یک سکوی حساس استفاده شده است [۲۸]. یکی دیگر از

پیشرفت‌های روش مبتنی بر ساختار ساندویچ $T-Hg^{2+}-T$ برای تشخیص جیوه استفاده از بسترهای مغناطیسی است. لایه مغناطیسی مؤثر می‌تواند جذب مولکول‌های آنالیت از ماتریس-های زیست‌محیطی شود و می‌تواند به راحتی توسط یک آهنربا جدا و از ماتریس حذف شود. این امر موجب ارائه یک سکوی مناسب برای تشخیص حساس و حذف انتخابی جیوه می‌گردد. برای مثال دانشمندان یک سکوی SERS فعال با الیگونوکلوئیدی

¹ Magnetic Silica Sphere (MSS)

detection of Hg^{2+} in environmental water base on rhodamine-bonded and amino group functionalized SiO_2 -coated Au-Ag core-shell nanorods. RSC Advances (5): 32168–32174, 2015.

[11] E.Z, Tan; P.G, Yin; X.F, Lang; H.Y, Zhang; L, Guo; A novel surface-enhanced Raman scattering nanosensor for detecting multiple heavy metal ions based on 2-mercaptoisonicotinic acid functionalized gold nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (97): 1007–1012, 2012.

[12] P, Li; H.L, Liu; L.B, Yang; J.H, Liu; Sensitive and selective SERS probe for Hg (II) detection using aminated ring-close structure of rhodamine 6G. Talanta (106): 381–387, 2013a.

[13] F, Li; J, Wang; Y.M, Lai; C, Wu; S.Q, Sun; Y.H, He; Ultrasensitive and selective detection of copper (II) and mercury (II) ions by dye coded silver nanoparticle-based SERS probes. Biosensors and Bioelectronics (39): 82–87, 2013b.

[14] L, Guerrini; I, Rodriguez-Loureiro; M.A, Correa-Duarte; Y.H, Lee; X.Y, Ling, F.J.G, de Abajo; Chemical speciation of heavy metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy: identification and quantification of inorganic- and methyl-mercury in water. Nanoscale (6): 8368–8375, 2014.

[15] Y, Chen; L.H, Wu; Y.H, Chen; N, Bi; X, Zheng; H.B, Qi; Determination of mercury (II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol functionalized silver nanoparticles. Microchimica Acta (177): 341–348, 2012.

[16] J.L, Duan; M, Yang; Y.C, Lai; J.P, Yuan; J.H, Zhan; A colorimetric and surface-enhanced Raman scattering dual-signal sensor for Hg^{2+} based on Bismuthiol II-capped gold nanoparticles. Analytica Chimica Acta (723): 88–93, 2012.

[17] Y.X, Du; R.Y, Liu; B.H, Liu; S.H, Wang; M.Y, Han; Z.P, Zhang; Surface-enhanced Raman scattering chip for femtomolar detection of mercuric ion (II) by ligand exchange. Analytical Chemistry (85): 3160–3165, 2013.

[18] Y.M, Ma; H.L, Liu; K, Qian; L.B, Yang; J.H, Liu; A displacement principle for mercury detection by optical waveguide and surface enhanced Raman spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science (386): 451–455, 2012.

[19] Y, Miyake; H, Togashi; M, Tashiro; H, Yamaguchi; S, Oda; M, Kudo; Mercury (II)-mediated formation of thymine-Hg-II-thymine base pairs in DNA duplexes.

راهکارهایی برای غلبه بر محدودیت‌های حاضر و پیشبرد استفاده از روش انتظار می‌رود.

۵- منابع

[1] M, Du; D.B, Wei; Z.W, Tan; A.W, Lin; Y.G, Du; Predicted no-effect concentrations for mercury species and ecological risk assessment for mercury pollution in aquatic environment. Journal of Environmental Sciences (28): 74–80, 2015.

[2] J.M, Hao; M.J, Han; S.M, Han; X.G, Meng; T.L, Su; Q.W.K, Wang; SERS detection of arsenic in water: a review. Journal of Environmental Sciences (36): 152–162, 2015.

[3] V.M, Zamarion; R.A, Timm; K, Araki; H.E, Toma; Ultrasensitive SERS nanoprobe for hazardous metal ions based on trimercaptotriazine-modified gold nanoparticles. Inorganic Chemistry (47): 2934–2936, 2008.

[4] I, Ojea-Jimenez; X, Lopez; J, Arbiol; V, Puentes; Citrate-coated gold nanoparticles as smart scavengers for mercury (II) removal from polluted waters. ACS Nano (6): 2253–2260, 2012.

[5] T, Senapati; D, Senapati; A.K, Singh; Z, Fan; R, Kanchanapally; P.C, Ray; Highly selective SERS probe for Hg (II) detection using tryptophan-protected popcorn shaped gold nanoparticles. Chemical Communications (47): 10326–10328, 2011.

[6] W, Ren; C.Z, Zhu; E.K, Wang; Enhanced sensitivity of a direct SERS technique for Hg^{2+} detection based on the investigation of the interaction between silver nanoparticles and mercury ions. Nanoscale (4): 5902–5909, 2012.

[7] A.E, Kandjani; Y.M, Sabri; M, Mohammad-Taheri; V, Bansal; S.K, Bhargava; Detect, remove and reuse: a new paradigm in sensing and removal of Hg (II) from wastewater via SERS-active ZnO/Ag nanoarrays. Environmental Science & Technology (49): 1578–1584, 2015.

[8] G.Q, Wang; L.X, Chen; Aptameric SERS sensor for Hg^{2+} analysis using silver nanoparticles. Chinese Chemical Letters (20): 1475–1477, 2009.

[9] Y, Kang, T, Wu, B.X, Liu, X, Wang, Y.P, Du; Selective determination of mercury (II) by self-referenced surface-enhanced Raman scattering using dialkyne-modified silver nanoparticles. Microchimica Acta (181): 1333–1339, 2014.

[10] P.Y, Ma; F.H, Liang; Q.P, Diao; D, Wang; Q.Q, Yang; D.J, Gao; Selective and sensitive SERS sensor for



real water samples in sensitive, specific, recyclable, and reproducible manners. *Analytical Chemistry* (87): 1250–1256, 2015.

[25] X.F, Ding; L.T, Kong; J, Wang; F, Fang; D.D, Li; J.H, Liu; Highly sensitive SERS detection of Hg^{2+} ions in aqueous media using gold nanoparticles/graphene heterojunctions. *ACS Applied Materials & Interfaces* (5): 7072–7078, 2013.

[26] W, Ma; M.Z, Sun; L.G, Xu; L.B, Wang; H, Kuang; C.L, Xu; A SERS active gold nanostar dimer for mercury ion detection. *Chemical Communications* (49): 4989–4991, 2013.

[27] L.G, Xu; H.H, Yin; W, Ma; H, Kuang; L.B, Wang; C.L, Xu; Ultrasensitive SERS detection of mercury based on the assembled gold nanochains. *Biosensors and Bioelectronics* (67): 472–476, 2015.

[28] M, Liu; Z.Y, Wang; S.F, Zong; H, Chen; D, Zhu; L, Wu; SERS detection and removal of mercury (II)/silver (I) using oligonucleotide-functionalized core/shell magnetic silica sphere @ Au nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces* (6): 7371–7379, 2014.

Journal of the American Chemical Society (128): 2172–2173, 2006.

[20] E, Chung; R, Gao; J, Ko; N, Choi; D.W, Lim; E.K, Lee; Trace analysis of mercury (II) ions using aptamer modified Au/Ag core-shell nanoparticles and SERS spectroscopy in a microdroplet channel. *Lab on a Chip* (13): 260–266, 2013.

[21] T, Kang; S.M, Yoo; M, Kang; H, Lee; H, Kim; S.Y, Lee; Single step multiplex detection of toxic metal ions by Au nanowires-on-chip sensor using reporter elimination. *Lab on a Chip* (12): 3077–3081, 2012.

[22] D, Han; S.Y, Lim; B.J, Kim; L, Piao; T.D, Chung; Mercury (II) detection by SERS based on a single gold microshell. *Chemical Communications* (46): 5587–5589, 2010.

[23] H, Kim; T, Kang; H, Lee; H, Ryoo; S.M, Yoo; S.Y, Lee; B, Kim; Facile fabrication of multi-targeted and stable biochemical SERS sensors. *Chemistry – An Asian Journal* (8): 3010–3014, 2013.

[24] B, Sun; X.X, Jiang; H.Y, Wang; B, Song; Y, Zhu; H, Wang; Surface-enhancement Raman scattering sensing strategy for discriminating trace mercuric ion (II) from