



سنتر سبز نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن (N-CQDs) با استفاده از پیاز به عنوان نانوحسگر فلورسانسی برای تشخیص و اندازه گیری نیتريت

پریزاد محمد نژاد؛ سید محمد رضا میلانی حسینی*؛ الهه جباری

آزمایشگاه تحقیقاتی تجزیه نمونه های حقیقی، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

چکیده

افزودن هترواتمها به نقاط کوانتومی کربن می تواند ویژگی ساختاری، نوری و کاربردهای آنان را در زمینه های متفاوت بهبود بخشد. در این کار، نقاط کوانتومی کربنی آلاییده شده با نیتروژن (N-CQDs) به روش سبز تهیه و به عنوان حسگر فلورسانس برای تشخیص و اندازه گیری نیتريت استفاده شدند. نقاط کوانتومی کربنی آلاییده شده با نیتروژن از طریق آب گرمایی با استفاده از پیاز و ان و ان - دی ایزوپروپیل اتیلن آمین تهیه شد. فرآورده نهایی با استفاده از طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه شناسایی شد. همچنین، ویژگی نوری و نورتابی آن به ترتیب به کمک طیف سنج های UV-Vis و فتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. اندازه ذرات نقاط کوانتومی بدست آمده با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری کمتر از ۱۰ نانومتر تخمین زده شد. با افزایش غلظت نیتريت به حسگر، شدت فلورسانس به دلیل سازوکار خاموشی کاهش یافت. تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی (زمان ۳۰ دقیقه و pH اسیدی)، پاسخ نقاط کوانتومی کربنی آلاییده شده با نیتروژن به آنالیت نیتريت در گستره ۰/۰۱۴-۲۱۴۲/۸۵ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۰۸ میکرومولار و $R^2 = 0.989$ تعیین شد.

واژه های کلیدی: حسگر فلورسانس، روش سبز، نقاط کوانتومی کربن، نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن، نیتريت.

ایمیل نویسنده مسئول: drmilani@iust.ac.ir

۱- مقدمه

در دو دهه اخیر مواد نانومقیاس به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و ویژگی ویژه ای که دارند، بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته اند. یکی از مهمترین و پرکاربردترین مواد نانومقیاس، نانومواد فلورسانس دار به خصوص نقاط کوانتومی هستند [۱]. نقاط کوانتومی، بلورهای نیم رسانا هستند و دامنه معمول اندازه ای این نانوکریستال ها ۲ تا ۱۰ نانومتر است که از ۲۰۰ تا ۱۰۰۰۰ اتم تشکیل شده اند [۲]. در مقایسه با رنگ های آلی و دیگر نقاط کوانتومی نیم رسانا، با توجه به اثرات حد کوانتومی، نقاط کوانتومی کربن (CQDs^۱) می توانند به عنوان قطعه ای فوق العاده کوچک صفر بعدی با ویژگی منحصر به فرد با عملکرد بسیار عالی، در نظر گرفته شوند [۳، ۴]. بنابراین، (CQDs) مقرون به صرفه،

غیرسمی با عملکرد ساده و حساسیت بالا، زیست سازگاری عالی، انحلال پذیر در آب و نور تابشی پایدار و بسیار مطلوبی هستند [۵-۷]. بر همین اساس، نانومواد فلورسانس دار CQDs به عنوان گزینه های مناسبی برای استفاده در طراحی سامانه های سنجش نوری در نظر گرفته می شوند. بیشتر آن ها بر اساس الگوی "خاموش کردن" فلورسانس ساخته شده اند که در کاربردهای حقیقی، حساس به عوامل خارجی هستند [۵]. مطالعات نشان می دهد، CQDs دارای هترواتم های متفاوت رفتارهای متمایز نورتابی دارند، که می توانند در زمینه های متفاوت کاربرد داشته باشند [۸]. آلاییده کردن CQDs با هترواتم های متفاوت، تغییراتی متمایز در ویژگی و ساختار CQDs ایجاد کرده اند. از طرف دیگر، آلاییده کردن CQDs با هترواتمها می تواند حساسیت CQDs را نسبت به محیط تغییر دهد. بنابراین، CQDs آلاییده شده به عنوان یک پروب فلورسانس فوق العاده حساس برای تشخیص

^۱ Carbon Quantum Dots

[۲۳، ۲۲، ۲۰]. سمیت نیتريت بطور عمده در صنعت آب و مواد غذایی مورد بررسی قرار می‌گیرد [۲۴]. از این رو، تعیین کمی نیتريت به دلیل اهمیت بسیار زیاد در بسیاری از زمینه‌ها، از جمله سلامت موجودات زنده و انسان؛ همچنین، درک و کنترل فرایندهای زیستی، فیزیولوژیکی و مواد غذایی مرتبط با نیتريت از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است [۲۵]. رایجترین روش‌های مورد استفاده جهت شناسایی نیتريت در مواد غذایی و آب آشامیدنی کروماتوگرافی، روش‌های الکتروشیمیایی، رنگ-سنجی، طیف‌سنجی و فلورسانس هستند. مشکل اصلی روش کروماتوگرافی استفاده از یک حلال آلی سمی (به‌عنوان مثال بنزن) و روش رنگ سنجی حضور سایر یون‌های معدنی (به‌عنوان مثال یون‌های فسفات و آهن) است که می‌توانند واکنش را تحت تأثیر قرار دهند و منبع خطا در سنجش نیتريت باشند [۲۶]. همچنین، بسیاری از این روش‌ها زمان‌بر و پرهزینه‌اند [۲۲]. بنابراین روش فلورسانس با پاسخدهی سریع، ضرورت محدود تجهیزات و پیش آماده‌سازی آسان نمونه مورد توجه قرار گرفته است.

در این کار، N-CQDs با شدت نورتابی عالی و حساسیت بالا از پیاز و ان-دی اتیلن دی ایزوپروپیل آمین با استفاده از روش ارزان، ساده و سبز آب‌گرمایی تهیه شد و برای تعیین و اندازه گیری آنیون‌های نیتريت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که حسگر تهیه شده حتی در حضور مقادیر اندک نیتريت دارای گزینش-پذیری و حساسیت بالایی است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای بالا از شرکت مرک آلمان و یا سیگما آلد ریچ خریداری و تهیه شد. در تمامی مراحل آزمایش از آب دیونیزه برای محلول‌سازی استفاده شد.

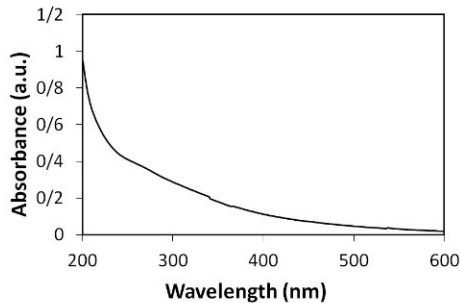
دستگاه‌های طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی UV-Vis (Shimadzu UV mini 1240)،

آنالیت‌های متفاوت مانند Fe^{3+} ، Ag^+ ، $۲، ۴، ۶-$ تری‌نیتروفنول (TNP) استفاده شدند [۹]. به طور کلی CQD به دو روش کلی بالا به پایین و پایین به بالا که شامل سنتز الکتروشیمیایی [۱۰]، میکروویو [۱۱]، تجزیه حرارتی [۱۲]، آب-گرمایی [۱۳] و التراسونیک [۱۴] هستند، تولید می‌شوند. با این حال، برخی از رویکردهای فوق اغلب شامل شرایط واکنش شدید، زمان طولانی و فرایندهای جدایی چندمرحله‌ای هستند [۵]. به‌تازگی، توجه بیشتری به استفاده از روش‌های سبز برای تهیه CQDs با استفاده از پیش ماده‌های طبیعی متمرکز شده است [۱۵]. به دلیل ماهیت شیمی سبز، منبع کربنی ارزان و سازگار با محیط زیست از موادی مانند سیر [۱۶]، عسل [۱۷]، شیر [۱۵] و پرتقال [۱۸] به‌عنوان منابع کربنی برای تولید CQDs استفاده شده است. در این میان پیاز هم منبع غنی از فیبر، آلکیل، سولفوکسیدهای سیستئین و کربوهیدرات‌های غیر ساختاری است، که شامل گلوکز، فروکتوز، ساکارز و فروکتولیگوساکاریدها است. کربوهیدرات‌های غیرساختاری پیاز برای تولید CQDs مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با استفاده از پیاز و آنیلین نقاط کوانتومی کربن آلانیده شده با نیتروژن (N-CQDs) به روش آب‌گرمایی تولید شدند [۱۹]. نیتريت یک ماده بسیار مهم است و نقش اصلی در تولید مواد غذایی، صنعتی و کشاورزی دارد [۲۰]. به‌طور معمول به‌عنوان ماده افزودنی برای جلوگیری از رشد باکتری‌ها و فساد مواد غذایی، افزودنی نگهدارنده مواد غذایی؛ و کودهای معدنی برای رشد گیاهان استفاده می‌شود. [۲۱]. با این حال، مصرف بیش از حد و استفاده ناکارآمد از آن به طور جدی بر سلامت عمومی تأثیر دارد. چندین سازمان بین المللی سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (EPA^۱) حداکثر مقدار آلودگی نیتريت در آب آشامیدنی را ۱ ppm و سازمان بهداشت جهانی (WHO^۲)، بیشترین حد مجاز برای یون نیتريت در آب آشامیدنی را ۳ ppm در نظر گرفته‌اند

¹ Environmental Protection Agency (EPA)

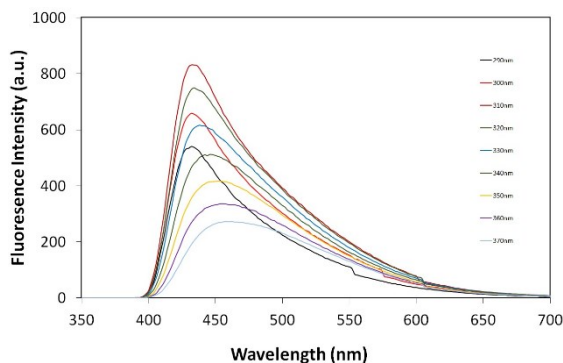
² World Health Organization

انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ باند دوگانه (C=O) است [۲۷].



شکل ۱: طیف UV-Vis نقاط کوانتومی سنتز شده.

پیک فلورسانس در ناحیه ۴۰۰-۶۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود که بیشترین پیک نثری در ۴۳۸ نانومتر تحت طول موج برانگیختگی ۳۱۰ نانومتر ظاهر شده است (شکل ۲) و همچنین، انتشار طیف‌های فلورسانس وابسته به طول موج‌های متفاوت تحریک را برای N-CQDs در حلال آب نشان می‌دهد. با تغییر طول موج تحریک (از ۲۹۰ نانومتر به ۳۷۰ نانومتر)، حداکثر طول موج نثری جابجا می‌شود [۲۷].



شکل ۲: طیف نورتابی (فلورسانس) نقاط کوانتومی سنتز شده و تغییر ماکزیم نثر تابشی با تغییر طول موج برانگیختگی از ۲۹۰ تا ۳۷۰ نانومتر.

۲-۳- بررسی طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه FT-IR

از طیف FT-IR برای تشخیص N-CQDs تهیه شده استفاده شد شکل (۳). نواری 3440 cm^{-1} بر سانتی متر مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل

اسپکتروفتولومینسانس (PL^۱) (Shimadzu RF-6000)، میکروسکوپ الکترونی عبوری با رزولوشن بالا (HRTEM^۲) مدل Philips CM30 electron micro-scope، طیف سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR^۳) (Shimadzu FTIR-4800S) مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲ روش تهیه نقاط کوانتومی کربنی آلانیده شده با نیتروژن (N-CQDs)

به طور خلاصه، تهیه N-CQDs طبق روش راج کومار و همکارانش با تغییراتی در مراحل اولیه انجام شد. ابتدا، ۲ گرم پیاز خرد شده به مدت ۴ ساعت در کوره تحت جو نیتروژن با دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری، ۱۰۰ میلی گرم از آن در ۵/۰ میلی‌لیتر آن و آن-دی ایزوپروپیل اتیلن آمین و ۱۵ میلی لیتر آب دیونیزه پراکنده شد و به یک اتوکلاو (استوانه استوانه تفلون) انتقال داده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. پس از خنک شدن در دمای اتاق، ذرات بزرگ در محلول از طریق فیلتر و گریزانه ۱۰۰۰۰ دور بر دقیقه جدا و سپس، محلول شفاف به مدت دو شبانه روز در کیسه دیالیز با اندازه (۳۵۰۰ دالتون) جهت خالص سازی قرار داده شد و در نهایت، در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی نوری و نورتابی

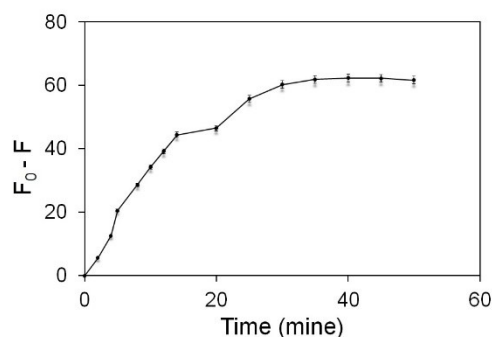
شکل (۱) ماکزیم پیک جذبی نقاط کوانتومی گرافن بوسیله دستگاه UV-Vis در ۲۶۰ نانومتر مشاهده می‌شود که مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ باند دوگانه کربن-کربن (C=C) حلقه آروماتیک و پیک جذبی در ناحیه ۳۵۵ نانومتر مربوط به

¹ Photoluminescence

² High-Resolution Transmission Electron Microscopy

³ Fourier-transform infrared spectroscopy

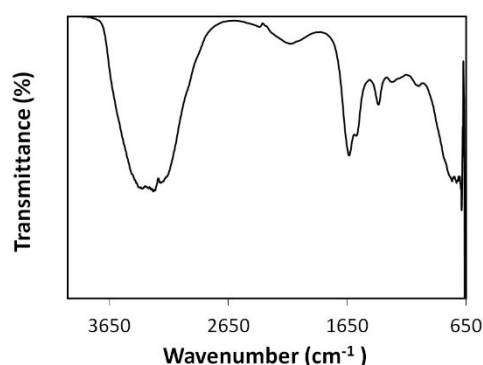
ابتدا زمان پاسخ‌دهی و pH برای اندازه‌گیری نیتريت بهینه شد. در آغاز، تغییرات PL وابسته به زمان با افزودن ۸۴ میکرومولار نیتريت در طی زمان ۵۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده است، با افزودن نیتريت به محلول، خاموشی حسگر در ۳۰ دقیقه صورت می‌گیرد. جذب نیتريت با غلظت ۸۴ میکرومولار در pH‌های متفاوت توسط حسگر مورد بررسی قرار گرفت که بیشترین مقدار خاموش شدن فلورسانس را در pH= ۵/۵ نشان داد (شکل ۶).



شکل ۵: نمودار بهینه‌سازی زمان پاسخ‌دهی نقاط کوانتومی سنتز شده در حضور نیتريت.

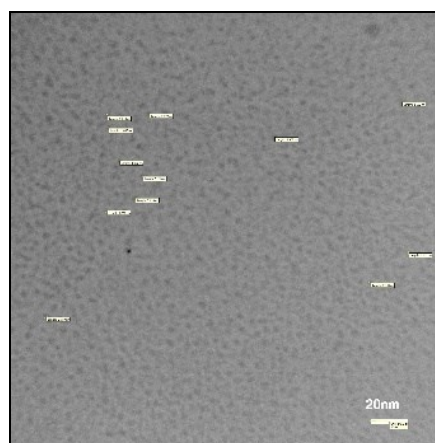
در یک لوله آزمایش مقدار ۴۰ میکرولیتر هیدروکلریدریک اسید (۲ مولار) و ۴۰۰ میکرولیتر از غلظت‌های متفاوت محلول نیتريت به اسید افزوده و سپس، هم‌زده شد. پس از ۲ دقیقه، ۱/۵ میلی‌لیتر محلول N-CQDs به محتویات لوله آزمایش افزوده شد و ۲۵ دقیقه پس از آن ۸۰ میکرولیتر محلول (۱ مولار) سود به آن افزوده شد. پاسخ نورتابی حسگر در طول موج ۳۱۰ نانومتر ثبت شد. این آزمایش برای هر نمونه پنج مرتبه در شرایط بهینه تکرار شد. همانطور که در شکل (۷) نشان داده شده است، با افزایش غلظت نیتريت، به تدریج شدت نورتابی حسگر به طور منظم و خطی کاهش یافت. همبستگی خطی ($R^2 = 0.989$) با غلظت نیتريت در دامنه غلظتی ۰/۰۱۴-۲۱۴۲/۸۵ میکرومولار با کمترین حد تشخیص ۰/۰۰۸ میکرومولار و

(OH) همچنین، در 3170 cm^{-1} نوار مربوط به (N-H) است. نوار ضعیفی که در 1652 cm^{-1} ظاهر شده است مربوط به گروه کربونیل (C=O)، نوار 1570 cm^{-1} مربوط به باند دوگانه کربن-کربن (C=C) در حلقه آروماتیک است. نوار ناحیه 1390 cm^{-1} مربوط به (C-H)، نوار در حدود 1410 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه (N-H) و نوار ناحیه 1250 cm^{-1} مربوط به گروه (C-O) است [۲۸].

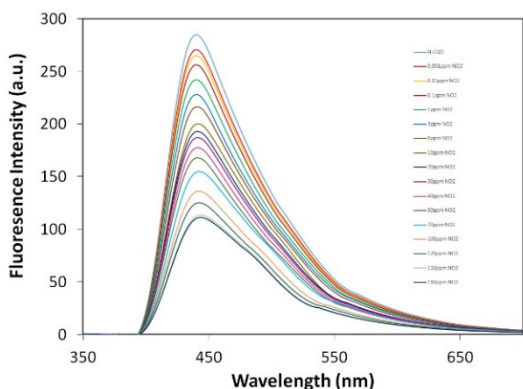


شکل ۱: طیف FT-IR نقاط کوانتومی سنتز شده.

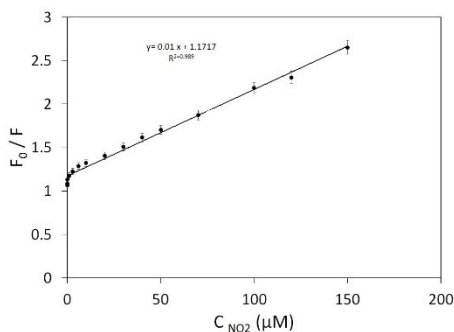
تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت بالا (HR-TEM)، اندازه ذرات N-CQDs تهیه شده با اندازه ۵-۲ نانومتر را نشان داد (شکل ۴).



شکل ۴: تصویر TEM نقاط کوانتومی سنتز شده.



شکل ۷: اندازه‌گیری نیتريت با نقاط کوانتومی سنتز شده در شرایط بهینه و گستره غلظتی ۰/۱۴-۲۱۴۲/۸۵ میکرومولار از نیتريت.



شکل ۸: نمودار استرن-ولمر برای شناسایی نیتريت توسط نقاط کوانتومی سنتز شده.

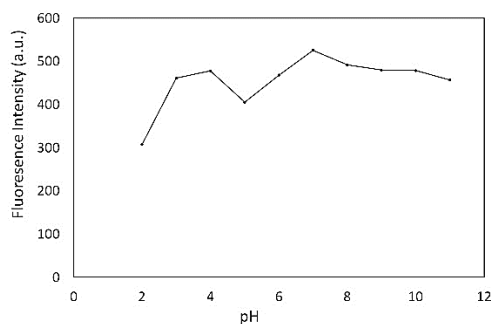
۴- نتیجه‌گیری

به طور خلاصه، در این کار نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن با روش ساده، ارزان و سبز آب‌گرمایی از پیاز و ان و ان-دی ایزوپروپیل اتیلن آمین تهیه شد. با استفاده از روش و آنالیزهای UV-Vis، PL، TEM، FT-IR تهیه موفقیت‌آمیز آن بررسی و مشاهده شد. با توجه به شدت نورتابی بالا، اندازه ریز ذرات و نسبت سطح به حجم بالا به عنوان حسگر مبتنی بر نقاط کوانتومی کربن با حساسیت بالا برای تشخیص و اندازه‌گیری نیتريت با گستره خطی ۰/۱۴-۲۱۴۲/۸۵ میکرومولار با کمترین حد تشخیص ۰/۰۰۸ میکرومولار به کار گرفته شد.

همچنین، در نمودار استرن-ولمر (معادله استرن-ولمر) معادله رگرسیون خطی:

$$F_0/F = 0.01 [\text{NO}_2^-] + 1.1717$$

بدست آمد. نتایج بدست آمده با کارهای پیشین مقایسه و مشاهده شد، در مقایسه با کارهای رامانا [۲۰] و همکارانش در سال ۲۰۱۸ که نیتريت را با حد تشخیص ۱۰۰-۱ میکرومولار و در همین سال ژانگیو [۲۹] و همکارانش ۷/۴۹-۱۷۵۲/۶ میکرومولار، ازگی [۳۰] و همکارانش ۵۰۰۰-۵ میکرومولار گزارش داده بودند، خیلی کمتر بود. می‌توان علت آن را با توجه به حساسیت بالای نقاط کوانتومی، آن هم به دلیل اندازه بسیار ریزی که دارند، نسبت سطح به حجم بالای این نوع حسگرها و همچنین، وجود عنصر نیتروژن که به‌عنوان یک آلاییده به نقاط کوانتومی کربن افزوده شده است، توجیه کرد. این ویژگی و ویژگی‌ها باعث می‌شوند که غلظت‌های بسیار اندک نیتريت شدت نورتابی حسگر را کاهش دهند. سازوکار خاموشی حسگر را می‌توان به نوعی از انتقال الکترونی (PET) نسبت داد. با توجه به برهم‌کنش بین نیتريت و حسگر، نیتريت به‌عنوان دهنده الکترون و حسگر به عنوان گیرنده الکترون عمل کردند و باعث خاموشی نورتابی حسگر شدند [۲۹].



شکل ۶: بهینه‌سازی pH پاسخ دهی نقاط کوانتومی سنتز شده در حضور نیتريت.

¹ Photoinduced Electron Transfer



۵- مراجع

- [16] S. Zhao, et al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 17054–17060, (2015).
- [17] X. Yang, et al, Biosensors and Bioelectronics, 60, 292–298, (2014).
- [18] S. Sahu, et al, Chem. Commun, 48, 8835–8837, (2012).
- [19] R. Bandi, et al, RSC Adv, 6, 28633–28639, (2016).
- [20] R.G. State, et al, Microchemical Journal, 137, 418–421, (2018).
- [21] Z. Xue, et al, Electrochimica Acta, 260, 623–629, (2019).
- [22] S.X. Zhang, et al, Journal of Chromatography A, 1538, 104–107, (2018).
- [23] J. Chen, et al, Biosensors and Bioelectronics, 85, 726–733, (2016).
- [24] R. Roohparvar, Nitric Oxide, 73, 9–14, (2018).
- [25] T. Zhanga, et al, Talanta, 81, 95–99, (2010).
- [26] H. Xu, et al, Analyst, 140 (5), 1678–1685, (2015).
- [27] L. Yan, et al, Journal of the American Chemical Society, 134, 15–18, (2011).
- [28] D. Qu, et al, Nanoscale, 5, 12272, (2013).
- [29] Z. Xue, et al, Electrochimica Acta, 260, 623–629, (2018).
- [30] O. Koyun, et al, Ionics, 24, 3187–3197, (2018).
- [1] I. Hussain, et al, Biotechnology Letters, 38, 545–560, (2016).
- [2] M.G. Moritz, et al, Materials Science and Engineering, 33, 1008–1021, (2013).
- [3] P. Zhang, et al, Anal Chem, 86, 5620–5623, (2014).
- [4] M. Bacon, et al, Particle & Particle Systems Characterization, 4, 415–428, (2014).
- [5] C.R. Carmona, et al, Energy & Environmental Science, 7, 994–997, (2014).
- [6] K. Jyoti, et al, TRENDS in Cell Biology, 14, 497–504, (2004).
- [7] X. Michalet, et al, science, 307, 538–544, (2005).
- [8] W. Wang, et al, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 221, 117211, (2019).
- [9] R. Liu, et al, Sensors and Actuators B, 16, (2016).
- [10] Y. Li, et al, Adv. Mater, 23, 776–780, (2011).
- [11] Y. Liu, et al, Carbon, 68, 258–264, (2014).
- [12] C.X. Guo, et al, Chem. Commun, 50, 7318–7321, (2014).
- [13] B.D. Pan, et al, Adv. Mater, 22, 734–738, (2010).
- [14] S.Y. Park, et al, J American Chemical Society, 6, 3365–3370, (2014).
- [15] L. Wang, et al, Anal. Chem, 86, 8902–8905, (2014).