



# طراحی نانوحسگر فلئورسانسی بر پایه نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین برای تشخیص انتخابی یون‌های سرب در محلول‌های آبی

مریم زیرک<sup>۱\*</sup> | لیلا بیداروند<sup>۲</sup> | باقر افتخاری سیس<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران؛  
<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشگاه مراغه، مراغه، ایران

**چکیده:** نانوحسگری بر پایه نقاط کوانتومی کادمیم سلنید برای تشخیص یون سرب در محلول‌های آبی سنتز شد. نانوحسگر سنتز شده گزینش‌پذیری و حساسیت بالایی برای تشخیص یون‌های سرب در محلول‌های آبی از خود نشان داد. در غلظت‌های ۰ تا ۵۰۰ میکرومولار یون سرب، نشر فلئورسانسی نانوحسگر سنتز شده به صورت خطی افزایش یافت. ابتدا، برای سنتز نانوحسگر نقاط کوانتومی کادمیم سلنید پوشش داده شده با تیوگلی کولیک اسید حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید از واکنش کاتیون‌های  $Cd^{2+}$  با آنیون‌های تازه تهیه شده  $Se^{2-}$  در حضور تیوگلی کولیک اسید سنتز شده و سپس، با استفاده از شیمی  $N-(۳-دی‌متیل‌آمینوپروپیل)-N'$ -اتیل کربودی‌ایمید (EDC) و  $N$ -هیدروکسی سوکسینیمید (NHS) با اتیلن دی‌آمین و به دنبال آن با فلئورسین عامل‌دار شد. ساختار نانوحسگر بدست آمده با روش‌های UV-Vis، FT-IR، SEM، TEM و EDX شناسایی و مورد تایید قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** نانو حسگر، حسگر شیمیایی، نقاط کوانتومی CdSe، یون سرب، فلئورسین.

\*m.zirak@pnu.ac.ir

می‌توانند به ارگان‌های متفاوت بدن و بافت‌هایی مثل قلب، کلیه-ها، استخوان‌ها و اندام تولید مثل و سیستم عصبی صدمه وارد کنند، و منجر به علائمی شبیه سردرد، درد شکم، از دست دادن حافظه و ضعف و درد عضلات شوند [۱-۸]. بنابراین تشخیص یون‌های سرب حتی در غلظت‌های پایین بسیار اهمیت دارد. به‌رحال روش‌های متداول از قبیل جذب اتمی، طیف سنجی جرمی-پلازما القایی و غیره به دلیل حساسیت و گزینش‌پذیری بالا برای اندازه‌گیری فلزات سنگین گزارش شده است. اما انجام این روش‌ها نیاز به تجهیزات گران قیمت و مراحل از جمله رقیق کردن و یا تغلیظ که وقت گیر هستند، دارد [۹-۱۱]. بنابراین تکنیک‌های جدید برای غلبه بر این کاستی‌ها برای اندازه‌گیری فلزات سنگین ارائه شده است. در سال‌های اخیر، حسگرهای

## ۱- مقدمه

فلزات سنگین در نتیجه فعالیت‌های صنعتی متفاوت از جمله آبکاری فلزات، صنایع نقاشی، صنایع الکترونیک باتری سازی و غیره به محیط زیست وارد شده و منجر به آسیب جدی به محیط زیست و سلامتی جانداران می‌شوند. اگر چه بسیاری از این فلزات برای بدن ضروری هستند، ولی تعداد کمی هستند که سمی بوده و حتی در مقادیر کم نیز سرطان‌زا هستند. از جمله این فلزات می‌توان به سرب اشاره کرد. اگر چه سرب از لحاظ صنعتی بسیار مهم است و در ساختن آلیاژها، باتری‌ها، شیشه‌ها و رنگ‌ها استفاده می‌شود. ترکیبات آلی سرب طی تداخل با فرایندهای بدن سرطان‌زا بوده و برای سیستم‌های زیستی سمی هستند و

شیمیایی برای تشخیص و اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزی بطور گسترده‌ای گزارش شده است [۱۶-۱۲]. این حسگرها پتانسیل بالایی برای سنجش یون‌های فلزی سنگین دارند و مدیون پیشرفت‌های اخیر در نانو فناوری هستند. مزیت نانوحسگرها شامل حساسیت بالا، حد تشخیص پایین، گزینش پذیری بالا و تکرارپذیری برتر آن‌هاست که منجر به زمان پاسخ دهی کوتاهتر، سادگی روش، هزینه پایین و قابل جابجایی بودن آن‌ها می‌شود [۳، ۶، ۱۴، ۱۷-۲۱].

نقاط کوانتومی (Quantum Dots) به عنوان نانوکریستال‌های نیمه هادی در اندازه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر، به خاطر وابستگی منحصر به فرد ویژگی‌های آن‌ها به اندازه ذرات در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی واقع شده‌اند. این نانوکریستال‌ها اغلب از اتم‌های گروه‌های II-VI یا III-V در جدول تناوبی تشکیل می‌شوند، که به عنوان ذراتی که اندازه آن‌ها از شعاع بوهر اکسایتون کوچکتر است، شناخته می‌شوند. برای ذرات کروی CdSe این اتفاق هنگامی رخ می‌دهد که قطر ذرات از ۱۰ نانومتر کمتر باشد. اثرات حد کوانتومی این ذرات منجر به ویژگی نوری و الکتریکی منحصر به فرد می‌شود که در حالت‌های اتمی و یا توده‌ای این ذرات مشاهده نمی‌شود [۲۲]. در بین نقاط کوانتومی CdSe بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است، که به دلیل نشر شفاف و منحصر به فرد آن با طیف تحریمی وسیع و طول موج نشری باریک آن است. نقاط کوانتومی CdSe دارای کاربردهای متنوعی در سل‌های خورشیدی، تقویت کننده‌های فیبر نوری، LEDها، حسگرهای شیمیایی، پروب‌های دمایی نوری، همچنین، در زیستی و پزشکی است. از مهمترین کاربردهای نقاط کوانتومی می‌توان به نشاندار کردن فلئورسانسی پروتئین‌ها، تشخیص پاتوژن و توکسین، اتصال به آنتی‌بادی‌های متفاوت برای تصویربرداری هدفمند و رهایش داروی‌های ضد سرطان و تصویر برداری از بافت‌ها و شریان‌ها نام برد [۲۳-۲۸]. برای استفاده از نقاط کوانتومی در کاربردهای حسگر باید بتوان آن‌ها را بصورت محلول در آب تهیه کرد. همچنین، برای اتصال به مولکول‌های متفاوت نیاز به گروه‌های عاملی فعال در سطح این نقاط کوانتومی است، که از این گروه‌های عاملی فعال می‌توان از آمین‌های نوع اول، کربوکسیلیک اسیدها، الکل‌ها و تیول‌ها نام برد. یکی از پرکاربردترین روش‌های اتصال مولکول‌های

آلی بر نقاط کوانتومی اتصال از طریق تشکیل پیوند آمیدی است که از طریق واکنش گروه‌های کربوکسیلیک اسید بر نقاط کوانتومی و گروه‌های آمینی روی مولکول‌های آلی و یا برعکس با استفاده از شیمی کربودی‌ایمیدها و N-هیدروکسی سوکسینیمیدها حاصل می‌شود. یکی دیگر از روش‌ها استفاده از مولکول‌های حاوی گروه‌های عاملی تیولی است که در حضور نقاط کوانتومی حاوی گروه‌های تیوگلی کولیک اسید تحت انکوباسیون به مدت یک شبانه روز تعویض لیگاند اتفاق افتاده و مولکول‌های آلی از طریق گروه‌های گوگردی به نقاط کوانتومی اتصال می‌یابند. یکی دیگر از روش‌ها، استفاده از برهمکنش‌های الکتروستاتیک است [۲۸-۳۱].

نقاط کوانتومی هسته-پوسته CdSe به دلیل ویژگی‌های نوری و الکترونیکی فوق‌العاده به عنوان گزینه‌ای امیدبخش در زمینه سنجش یون‌ها ظاهر شده‌اند [۲۷ و ۳۲]. به عنوان مثال، لی و همکارانش، نانوچندسازه تهیه شده از نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با  $\text{SiO}_2$  و اصلاح شده با تری‌اتیلن گلیکول-تری‌آزول گزارش کرده‌اند که به نمک‌های نیترات کاتیون‌هایی از جمله  $\text{Li}^+$ ،  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Hg}^{2+}$  و  $\text{Pb}^{2+}$  پاسخ داد [۳۳]. همچنین، روش کمولومینسانس جدیدی با استفاده از نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با مرکاپتواسیتیک اسید به عنوان حسگر برای تشخیص یون‌های  $\text{Pb}^{2+}$  توسط صمدی و همکارانش، پیشنهاد شده است [۳۴]. نقاط کوانتومی CdZnSe پوشش داده شده با پوسته گلوکاتایون با درخشندگی بالا برای آنالیز فوق حساس یون-های  $\text{Pb}^{2+}$  با حد تشخیص ۲۰ نانومولار توسعه یافته است [۳۵]. نقاط کوانتومی هسته-پوسته CdSe/ZnS برای تشخیص یون‌های فلزی سنگین  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  گزارش شده است [۳۶]. لوان و همکارانش، نقاط کوانتومی CdSe/ZnS اصلاح شده با مرکاپتوپروپیونیک اسید برای تشخیص حساس یون‌های  $\text{Pb}^{2+}$  در آب گزارش کرده‌اند [۳۷]. همچنین، نقاط کوانتومی متنوعی با پوشش‌های متفاوت می‌تواند برای شناسایی سایر کاتیون‌ها از جمله روی، مس، آلومینیم، نقره، جیوه، کادمیوم، پتاسیم، کبالت و نیکل نیز به کار رود [۳۸-۴۳].

از سوی دیگر، فلئورسین و مشتقات آن در زمینه‌های زیست شناسی و پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد، به طوری که به تشخیص تعدادی از مشکلات چشمی مانند حضور جسم

مرک خریداری شد. حلال‌های مورد استفاده در سنتز حسگر شامل متانول مطلق و اتانول ۹۶٪ از شرکت‌های ایرانی خریداری شده و بدون خالص سازی دوباره، مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های FT-IR توسط دستگاه پرتوسنج Perkin Elmer-781 به صورت قرص پتاسیم برمید اندازه‌گیری شد. دستگاه اسپکتروفتومتری UV-Vis مدل ۱۸۰۰ Shimadzu و دستگاه فلوتوریمتر JASCO (مدل FP-750) به ترتیب برای ثبت طیف‌های جذب و فلوتورسانس به کار گرفته شدند. شناسایی نانوحسگر با استفاده از عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از دستگاه Tecnai F20 G2 TEM در 200 kV، عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه NanoSEM (Netherlands Nova 200) صورت گرفته است.

## ۲-۲- سنتز نقاط کوانتومی کادمیم سلنید پوشش داده شده با تیوگلی کولیک اسید (TGA)

نقاط کوانتومی کادمیم سلنید پوشش داده شده با TGA مطابق با روش‌های گزارش شده در مقالات [۴۶-۴۹] با کمی اصلاح سنتز شد. به طور خلاصه، ابتدا ۰/۳ mmol (۲۳ mg) پودر Se به mL ۱۰ آب دیونیزه افزوده شد. سپس ۰/۳ mmol (۱۱/۳ mg) سدیم بوروهیدرید به مخلوط واکنش در دمای ۴۰ °C تحت اتمسفر نیتروژن افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. محلول قرمز تیره NaHSe بدست آمد. سپس ۰/۴ mmol (۸۰ mg) CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O در ۲۰ mL آب دیونیزه حل و در ادامه، ۱/۲ mmol (۱۱۰ mg - ۸۴ μL) TGA افزوده شد. محلول با استفاده از محلول سود ۰/۱M نزدیک ۱۰/۵ نگه داشته شد. مخلوط تحت گاز نیتروژن نگه داشته شد و محلول NaHSe افزوده و تحت گاز نیتروژن به مدت ۱ ساعت بازروانی شد. پس از اتمام واکنش اتانول به مخلوط واکنش افزوده شد تا رسوب قرمز رنگی حاصل شود. در نهایت، رسوب با استفاده از سانتریفیوژ جداسازی و با اتانول سه مرتبه شسته شد. جامد به دست آمده با استفاده از امواج فراصوت در ۱۰ mL آب دیونیزه دیسپرس شد و زیر ۴ °C نگه داشته شد. غلظت محلول نقاط کوانتومی کادمیم

خارجی در چشم و ساییدگی قرنیه کمک می‌کند. فلوتورسین دارای ویژگی‌هایی از جمله حلالیت خوب در آب، جذب و نشر بالا و حداکثر روشنایی در pH‌های فیزیولوژیکی است و دارای رنگ قرمز بوده که آنرا تبدیل به مهمترین پروب فلورسنتی کرده است. بنابراین می‌تواند به عنوان فلورسنت عمل کرده و دارای کاربردهایی از جمله تشخیص و شناسایی با حساسیت بالا و انتخابی یون‌ها در سلول، تعیین توالی DNA، تجزیه و تحلیل مولکول‌های کوچک سموم، مواد مخدر، تعیین قطبیت حلال‌ها و غیره است [۴۴ و ۴۵].

با توجه به ویژگی‌های فلوتورسانسی نقاط کوانتومی و همچنین، مولکول فلوتورسین و تداخل نشر آنها، و همچنین، به دلیل پایداری محلول نقاط کوانتومی پوشش داده شده با مولکول‌های آلی در آب، در مطالعه حاضر، فلوتورسین به عنوان لیگاند بر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شد و به عنوان نانوحسگر فلورورسانسی برای تشخیص یون‌های Pb<sup>2+</sup> در محلول‌های آبی به کار برده شد که گزینش‌پذیری و حساسیت خوبی برای یون‌های Pb<sup>2+</sup> نشان داد. ساختار نانوحسگر سنتز شده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی UV-Vis، FT-IR، SEM، TEM و EDX مورد شناسایی و تایید قرار گرفت. برخی از مزیت‌های روش جدید شامل تهیه ساده نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلوتورسین، معرف‌های قابل دسترس، مقرون به صرفه بودن و پراکندگی سریع نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلوتورسین در آب برای تشخیص یون‌های Pb<sup>2+</sup> است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر شامل پودر سلنیم، تیوگلی کولیک اسید (TGA)، N-(۳-دی‌متیل‌آمینوپروپیل)-N'-اتیل‌کربودی‌ایمید (EDC)، N-هیدروکسی سوکسینیمید (NHS) و فلوتورسین با خلوص بالا و گرید سنتزی و نمک کلرید کروم (III) CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O و کادمیم CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O از شرکت سیگما و اتیلن‌دی‌آمین، سدیم بوروهیدرید (NaBH<sub>4</sub>) و نمک‌های کلرید فلزات شامل LiCl، NaCl، MgCl<sub>2</sub>، CaCl<sub>2</sub>، HgCl<sub>2</sub>، FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O، CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O، ZnCl<sub>2</sub>، CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O، NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O، AlCl<sub>3</sub>، FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O، و NaOH از شرکت

سلنید پوشش داده شده با تیوگلی کولیک اسید  $3/6 \text{ mg/mL}$  تعیین شد.

## ۲-۳- سنتز نقاط کوانتومی کادمیم سلنید پوشش داده شده با فلئورسین (نانو حسگر)

این نانو حسگر در دو مرحله سنتز شد:

ابتدا،  $3 \text{ mL}$  از نقاط کوانتومی CdSe دیسپرس شده در آب دیونیزه به داخل لوله آزمایش ریخته شد و سپس  $10 \text{ mg}$   $N-(3-$ دی متیل آمینوپروپیل)- $N'$ -اتیل کربودی ایمید (EDC) و  $5 \text{ mg}$   $N$ -هیدروکسی سوکسینیمید (NHS) به مخلوط افزوده و به مدت نیم ساعت برای فعال سازی گروه های عاملی کربوکسیلیک اسیدی نقاط کوانتومی در دمای محیط هم زده شد. در ادامه،  $3/5 \text{ mL}$  اتیلن دی آمین به محلول واکنش افزوده و به مدت یک شبانه روز در دمای محیط هم زده شد. پس از اتمام واکنش محلول غلیظ نارنجی رنگ بدست آمد.

مرحله دوم، در یک بالن  $25 \text{ mL}$ ،  $0/5 \text{ g}$  فلئورسین متیل استر،  $5 \text{ mL}$  متانول و محلول نارنجی رنگ بدست آمده از مرحله نخست بدون جداسازی ریخته شد و مخلوط واکنش به مدت یک شبانه روز بازروانی شد. پس از اتمام واکنش رسوب قرمز رنگ بدست آمده صاف شد و در  $10 \text{ mL}$  آب دیونیزه حل شد.

فلئورسین متیل استر از پیش ماده فلئورسین در واکنش با متانول در حضور اسید سولفوریک غلیظ تحت شرایط بازروانی بدست آمد.

## ۲-۴- طیف سنجی فلئورسانس

برای گزینش پذیری نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین برای یون های متفاوت، محلول های موجود از کاتیون های متفاوت شامل  $\text{Li}^+$ ،  $\text{Na}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$ ،  $\text{Hg}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$ ،  $\text{Zn}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Cr}^{3+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  با غلظت  $10 \text{ mM}$  تهیه شد. سپس،  $100 \mu\text{L}$  از محلول نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین ( $2 \text{ mg/mL}$ ) به  $100 \mu\text{L}$  از محلول موجود هر کاتیون افزوده شده و حجم محلول با آب دیونیزه به  $2 \text{ mL}$  رسانده شد، و به مدت  $10$  تا  $15$  دقیقه قبل از گرفتن طیف فلئورسانس به حال خود رها شد. طیف فلئورسانسی با طول موج تحریکی در  $400$  نانومتر اندازه گیری

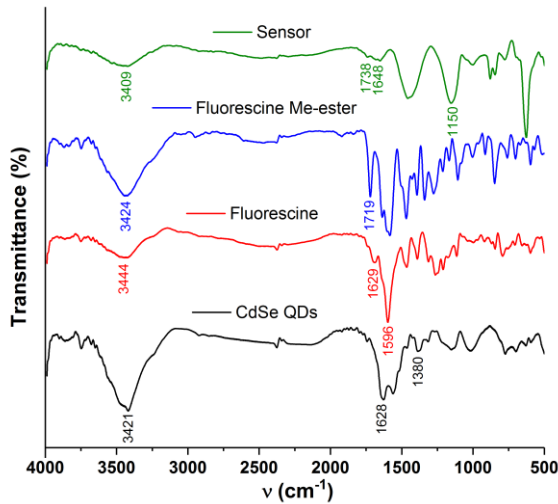
شد. به منظور تعیین قابلیت تشخیص  $\text{Pb}^{2+}$  در غلظت های متفاوت با استفاده از نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین، با آزمایش زیر انجام شد. به این ترتیب که به  $100 \mu\text{L}$  از محلول نقاط کوانتومی تهیه شده، حجم های متفاوتی ( $10$ ،  $25$ ،  $100$ ،  $150$ ،  $200$ ،  $250$ ،  $300$ ) از محلول سرب ( $10 \text{ mM}$ ) افزوده و تا حجم  $2 \text{ mL}$  با آب دیونیزه رقیق و پس از  $15$  دقیقه طیف فلئورسانس ثبت شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- سنتز و شناسایی نانوحسگر

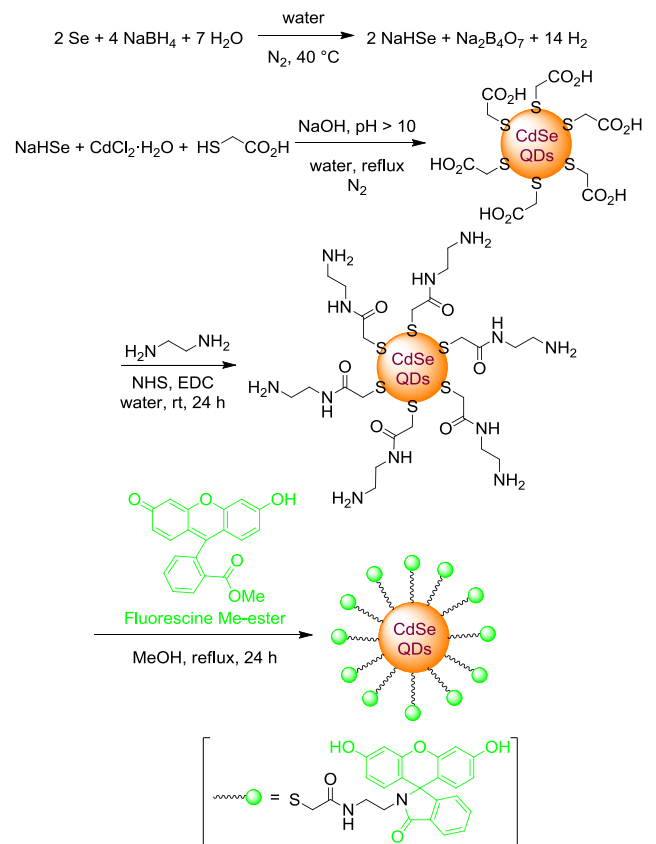
نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین، طی سه مرحله سنتز شد. برای سنتز نقاط کوانتومی CdSe ابتدا پودر سلنیم از طریق واکنش با  $\text{NaBH}_4$  تحت جو نیتروژن به آنیون سلنید ( $\text{NaHSe}$ ) تبدیل شد، که در مدت افزایش به محلول  $\text{Cd}^{2+}$  در حضور TGA در شرایط قلیایی و حرارت تحت جو نیتروژن، نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با TGA سنتز شد. از TGA به منظور کنترل اندازه ذرات نقاط کوانتومی استفاده شده است، که با اتصال به کاتیون های  $\text{Cd}^{2+}$  از رشد بیشتر ذرات جلوگیری کرده، همچنین، منجر به ایجاد گروه عاملی کربوکسیلیک اسید در سطح نقاط کوانتومی می شود. با اتصال اتیلن دی آمین با گروه های عاملی کربوکسیلیک اسید در حضور EDC و NHS با استفاده از شیمی آمیدها، گروه های آمینی در سطح نقاط کوانتومی ایجاد می شود، که طی واکنش با فلئورسین متیل استر در حلال متانول و تحت شرایط بازروانی، نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین حاصل می شود (طرحواره ۱). ساختار نانوحسگر سنتز شده با استفاده از UV-Vis، FT-IR، SEM، TEM و EDX تایید شد.

طیف FT-IR فلئورسین، فلئورسین متیل استر، نقاط کوانتومی CdSe و نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین در شکل ۱ آورده شده است. در طیف فلئورسین، ارتعاشات کششی گروه OH در  $3444 \text{ cm}^{-1}$  به صورت نوار پهن مشخص است. نوار در ناحیه  $1629 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C}=\text{O}$  گروه لاکتونی فلئورسین است و نوار تیز در ناحیه



شکل ۱: طیف FT-IR فلئورسین، فلئورسین متیل استر، نقاط کوانتومی CdSe و نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین

$1596 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای دوگانه کربن-کربن (C=C) حلقه‌های آروماتیک فلئورسین است.

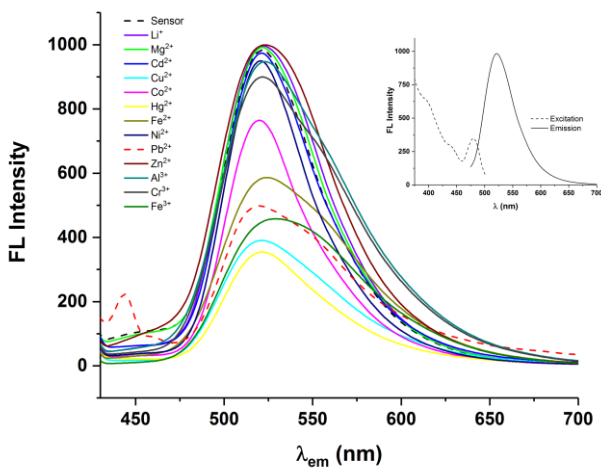


طرح‌واره ۱: سنتز نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین

آنالیز SEM، ریخت‌شناسی نمونه را به ما نشان می‌دهد. شکل 2a، تصویر SEM نانوحسگر را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود، نانوکریستال‌های نقاط کوانتومی به صورت تکه‌های کلوخه‌ای با ظاهری پفکی هستند. ترکیب شیمیایی نانوحسگر نقاط کوانتومی پوشش داده شده با فلئورسین با استفاده از روش EDX مطالعه شد. با توجه به پیک‌های C، O، N، S، Se، Cd مشاهده شده، حضور فلئورسین در ساختار نقاط کوانتومی CdSe تایید شد (شکل 2c). آنالیز TEM اطلاعاتی در مورد اندازه و شکل نانوذرات به ما می‌دهد. با توجه به شکل 2b نانوذرات به شکل کروی با قطر تقریبی ۸ نانومتر مشاهده می‌شود که به صورت یکنواخت پخش شده است. با استفاده از فرمول تجربی گزارش شده [۵۰] و جذب ماکزیمم طیف UV-Vis در ۴۷۰ نانومتر، اندازه نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با TGA حدود ۲/۱ نانومتر محاسبه شد (شکل ۳). با مقایسه طیف جذبی فلئورسین و نانوحسگر با نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با TGA مشخص شد که نانوحسگر پیک جذبی مربوط به فلئورسین در ۴۵۰ نانومتر و پیک جذبی نقاط کوانتومی در ۳۱۲ نانومتر را داراست. همچنین، پیک جذبی ۳۱۲ نانومتر نقاط کوانتومی به ۳۱۷ نانومتر انتقال پیدا کرده است، که نشان دهنده اصلاح شیمیایی نقاط کوانتومی و تاییدی بر اتصال شیمیایی فلئورسین بر سطح نقاط کوانتومی است.

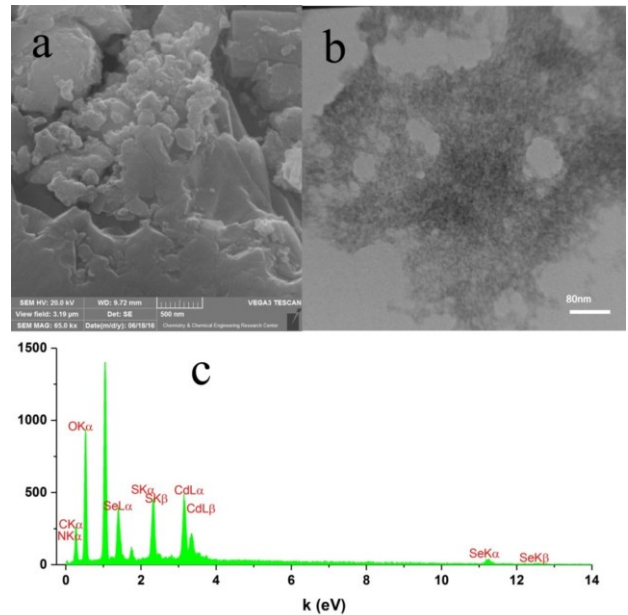
همانطوری که از طیف FT-IR فلئورسین متیل استر مشخص است ارتعاشات گروه OH در  $3424 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است و نوار تیز ناحیه  $1719 \text{ cm}^{-1}$  گروه C=O استر را نشان می‌دهد. در طیف FT-IR نقاط کوانتومی نوار پهن ظاهر شده در  $3421 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH است. نوار قوی در ناحیه  $1628 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C=O گروه کربوکسیلات است. ارتعاشات کششی C—O در ناحیه  $1380 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است که نشان می‌دهد که سطح نقاط کوانتومی CdSe با TGA عامل‌دار شده است. در طیف FT-IR نانوحسگر سنتز شده، نوار در ناحیه  $3409 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH، نوار در ناحیه  $1738 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده C=O و نوار در ناحیه  $1646 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به C=O امید است. همچنین، نوار در ناحیه  $1150 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C—O است، که نشان دهنده اتصال موفقیت آمیز فلئورسین بر نقاط کوانتومی CdSe از طریق اتصالات شیمیایی آمیدی است.

۴۲۵ تا ۷۰۰ نانومتر در محلول‌های آبی بررسی شد. با افزایش فلزات متفاوت نشر فلئورسانسی در ناحیه ۵۲۱ نانومتر مشاهده شد که مربوط به خود حسگر است ولی در حضور فلز سرب با تشکیل کمپلکس نشر جدیدی در ۴۴۴ نانومتر مشاهده شد که با توجه به این تغییرات از این حسگر برای شناسایی و اندازه‌گیری سرب می‌توان استفاده کرد (شکل ۴). همچنین، تغییرات در نشر فلئورسانس (نمودار میله‌ای) نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین در حضور هر یون فلزی در ناحیه ۴۴۴ نانومتر نشان دهنده بالاترین شدت نشر یون سرب در محلول‌های آبی است (شکل ۵).

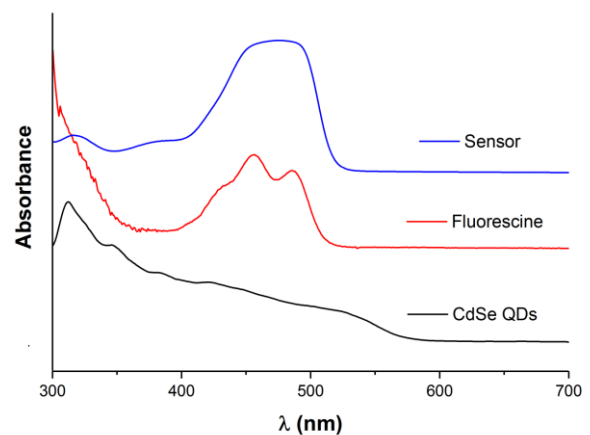


شکل ۴: نشر فلئورسانس نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین در حضور کاتیون فلزات متفاوت؛ (گوشه شکل: طیف نشری و تحریک نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین)

نقاط کوانتومی بسته به اندازه ذرات، در طول موج‌های متنوعی از ۴۷۰ تا ۶۶۰ نانومتر قابلیت نشر فلئورسانسی دارد و همچنین، ترکیب فلئورسین جزء مواد فلورسنت بوده و در ۵۲۱ نانومتر نشر فلئورسانسی دارد، که بصورت رنگ سبز شفاف مشاهده می‌شود. در تحریک نانوحسگر در طول موج ۴۰۰ نانومتر ( $\lambda_{ex}$ )، نشر مولکول‌های فلئورسین بر سطح نقاط کوانتومی در ۵۲۱ نانومتر ( $\lambda_{em}$ ) مشاهده می‌شود، با افزایش سرب به دلیل تشکیل کمپلکس بین نیتروژن آمیدی فلئورسین با یون سرب و تشکیل ساختار لاکتونی فلئورسین، از شدت نشر فلئورسانسی مربوط به فلئورسین در ۵۲۱ نانومتر کاسته شده و به دلیل جمع شدن گروه‌های آلی بر سطح نقاط کوانتومی نشر جدیدی در ۴۴۴ نانومتر ظاهر شده است، که با افزایش مقدار سرب بر شدت



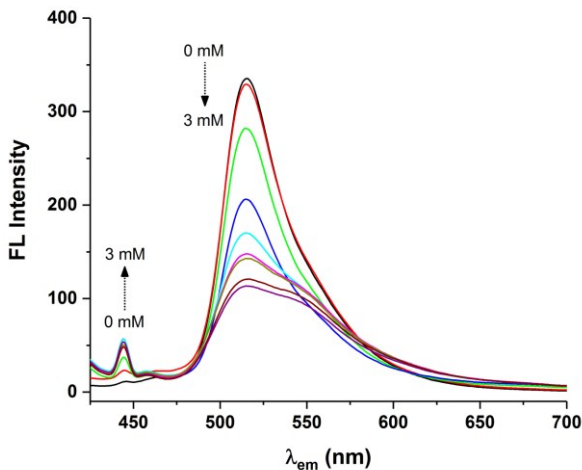
شکل ۵: تصاویر SEM (a)، TEM (b) و آنالیز EDX (c) نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین



شکل ۶: طیف UV-Vis فلئورسین، نقاط کوانتومی CdSe و نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین

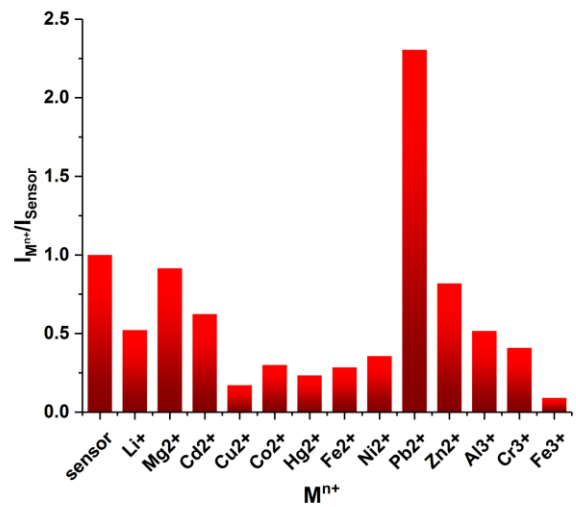
### ۳-۲- تشخیص یون سرب

طیف تحریک و نشری نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین در گوشه شکل ۴ آورده شده است، که نشان دهنده وجود نشر قوی ۵۲۱ نانومتر است. برای بررسی رفتار نانوحسگر برای تشخیص یون‌های فلزی، طیف فلئورسانس نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین در حضور یون‌های فلزی متفاوت از جمله  $Mg^{2+}$ ،  $Na^+$ ،  $Li^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$ ،  $Cd^{2+}$ ،  $Hg^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$ ،  $Co^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Al^{3+}$ ،  $Cr^{3+}$  و  $Fe^{3+}$  با طول موج تحریکی ۴۰۰ نانومتر در ناحیه



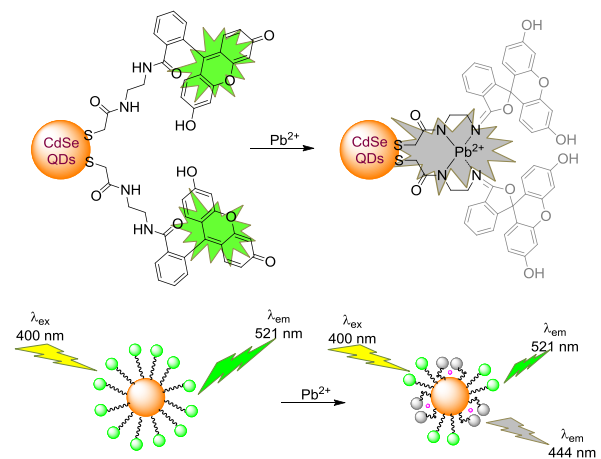
شکل ۶: طیف فلوروسانس نانوحسگر بر حسب افزایش غلظت سرب

نشر فلوروسانس مربوطه در ناحیه ۴۴۴ نانومتر افزوده می‌شود که تاییدی بر تشکیل کمپلکس با یون‌های سرب است (طرح‌واره ۲).



شکل ۵: شدت نشر محلول نانوحسگر در حضور یون‌های فلزی متفاوت در ۴۴۴ نانومتر

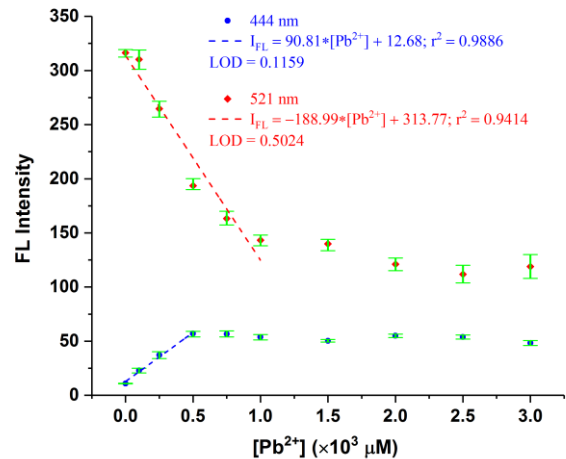
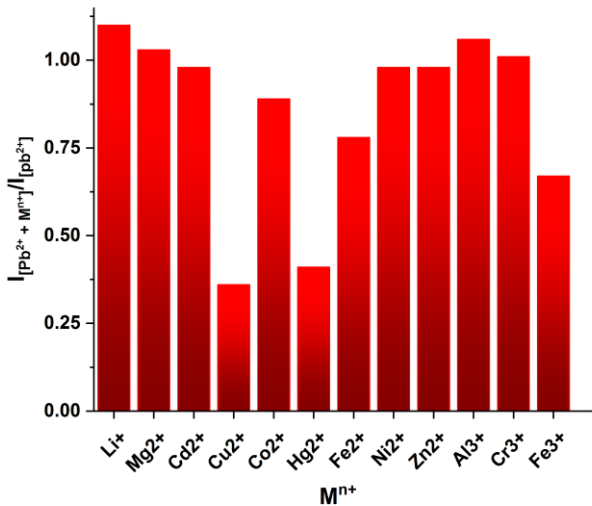
شکل ۷، نمودار شدت نشر نانوحسگر بر حسب غلظت‌های متفاوت یون سرب در ناحیه ۴۴۴ و ۵۲۱ نانومتر را نشان می‌دهد. نمودار نشان دهنده افزایش نشر فلوروسانس نانوحسگر در حضور افزایش سرب تا ۰/۵ mM در ۴۴۴ نانومتر و کاهش نشر فلوروسانس تا 1 mM در ۵۲۱ نانومتر است. بنابراین، با استفاده از شدت نشر فلوروسانس این نانوحسگر در ۴۴۴ نانومتر در غلظت‌های ۰/۵-۰ mM می‌توان غلظت یون سرب را بدست آورد. در صورت اطمینان از عدم وجود کاتیون‌های دیگر مانند مس، آهن و جیوه از مقدار کاهش نشر در ۵۲۱ نانومتر نیز می‌توان غلظت یون سرب را در غلظت‌های ۰/۱ تا ۱ mM با دقت بالا اندازه‌گیری کرد. نمودار کالیبراسیون مربوط به هر نمودار در شکل آورده شده است. حد تشخیص (LOD: Limit of Detection) روش در دو طول موج نشری ۴۴۴ و ۵۲۱ نانومتر به ترتیب برابر با  $0.1159 \mu\text{M}$  و  $0.5024 \mu\text{M}$  محاسبه شد.



طرح‌واره ۲: طرح‌واره شناسایی یون سرب با نانوحسگر سنتز شده بوسیله تشکیل کمپلکس

به منظور مطالعه کاربرد نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلوروسین برای تشخیص یون سرب در حضور کاتیون‌های رقیب، آزمایش رقابتی با افزایش نانوحسگر به مخلوطی از  $\text{Pb}^{2+}$  و کاتیون‌های دیگر با غلظت برابر انجام شد. همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است، حضور بیشتر کاتیون‌های مزاحم تاثیر زیادی در نشر ۴۴۴ نانومتر، نشر مربوط به کمپلکس سرب با نانوحسگر، نداشت، و نتایج نشان داد

در ادامه، نشر فلوروسانس نانوحسگر سنتز شده در حضور غلظت‌های متفاوت سرب بررسی شد و مشاهده شد که با افزایش غلظت سرب تا ۰/۵ مولار شدت نشر فلوروسانس در ۴۴۴ نانومتر افزایش می‌یابد و در ۵۲۱ نانومتر کاهش پیدا می‌کند و بعد از غلظت ۰/۵ مولار به صورت ثابت می‌ماند. چون با افزایش غلظت یون سرب کمپلکس بیشتری تشکیل می‌شود و نشر فلوروسین را گرفته و در نتیجه نشر ۵۲۱ نانومتر کاهش یافته و نشر ۴۴۴ نانومتر که مربوط به کمپلکس است، افزایش می‌یابد (شکل ۶).



شکل ۷: شدت نشر فلئورسانس نانو حسگر بر حسب افزایش غلظت سرب در طول موج‌های ۴۴۴ و ۵۲۱ نانومتر

شکل ۸: آزمایش رقابتی تشخیص کاتیون سرب در حضور یون‌های دیگر، شدت نشر فلئورسانس نانو حسگر در حضور مخلوطی از کاتیون سرب و کاتیون‌های دیگر در طول موج ۴۴۴ نانومتر

مقایسه با روش‌های گزارش شده است.

#### ۴- نتیجه گیری

نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین با موفقیت سنتز شد و با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی UV-Vis، FT-IR، SEM، TEM و EDX شناسایی شد. نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین به طور موثر در شناسایی یون فلزی سمی سرب در محلول‌های آبی به کار برده شد. روش تشخیص سرب بر اساس ظاهر شدن و افزایش شدت نشر فلئورسانس نانوحسگر نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین در حضور یون سرب در طول موجی متفاوت از طول موج نشری خود نانوحسگر است. اندازه‌گیری‌ها توانایی نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین را برای پاسخ به مقادیر کم کاتیون

که نانوحسگر سنتز شده برای تشخیص کاتیون سرب در حضور کاتیون‌های دیگر می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. هر چند در حضور کاتیون‌های  $Hg^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$ ،  $Fe^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  شدت نشر در ناحیه ۴۴۴ نانومتر کاهش نشان داد که مقدار کاهش نشر در حضور کاتیون‌های  $Cu^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  چشمگیر بوده و می‌تواند به رقابت این کاتیون‌ها با یون سرب برای تشکیل کمپلکس با اتم‌های نیتروژن در ساختار لیگاند نسبت داده شود. همچنین، حضور این کاتیون‌ها به همراه سرب باعث کاهش بیشتر شدت نشر در ۵۲۱ نانومتر می‌شود که می‌تواند به کمپلکس شدن همزمان کاتیون سرب و کاتیون‌های دیگر به لیگاند در مکان‌های متفاوت نانوحسگر نسبت داده شود. مقایسه روش حاضر با تعدادی از حسگرهای فلئورسانسی گزارش شده در جدول ۱ نشان داده شده است. داده‌های جدول نشان دهنده کارایی نانوحسگر سنتز شده برای تشخیص یون سرب در گستره غلظت‌های پایین تر از ۰/۵ mM با حد تشخیص پایین و قابل

جدول ۱ - مقایسه نانوحسگر تهیه شده با تعدادی از حسگرهای فلئورسانسی گزارش شده برای تشخیص یون  $Pb^{2+}$

روش	محدوده جوابدهی خطی	حد تشخیص (LOD)	مرجع
CDs/QDs@ZIF-8	پایین تر از $60 \mu M$	$2/35 \text{ nM}$	[۵۱]
CDs/QDs	پایین تر از $55 \mu M$	$13/07 \text{ nM}$	[۵۱]
CdSe QD-Labeled DNAzymes	$50-1 \text{ nM}$	$0/2 \text{ nM}$	[۳۶]
Mercaptopropionic acid capped CdSe/ZnS QDs	پایین تر از $250 \mu M$	$3/3 \mu M$	[۳۷]
Graphene/Au-Nanoparticles/Cucurbit[7]uril	$1 \text{ nM} - 0/3 \mu M$	$0/3 \text{ nM}$	[۵۲]
Fluorescein capped CdSe QDs	پایین تر از $0/5 \text{ mM}$	$0/1159 \mu M$	This work



(*Oncorhynchus mykiss*),” *Aquatic Toxicology*, 64, 215-234, 2003.

[7] J. M. S. Pearce, “Burton’s Line in Lead Poisoning,” *European Neurology*, 57, 118-119, 2007.

[8] P. J. Landrigan, A. C. Todd, “Lead Poisoning,” *Western Journal of Medicine*, 161, 153-159, 1994.

[9] S. A. El-Safty, D. Prabhakaran, A. A. Ismail, H. Matsunaga, F. Mizukami, “Nanosensor Design Packages: A Smart and Compact Development for Metal Ions Sensing Responses,” *Advanced Functional Materials*, 17, 3731-3745, 2007.

[10] M. R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani, M. R. M. Hosseini, R. R. Kozani, M. Masteri-Farahani, M. Salavati-Niasari, “Synthesis of Salicylaldehyde-Modified Mesoporous Silica and Its Application as a New Sorbent for Separation, Preconcentration and Determination of Uranium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry,” *Analytica Chimica Acta*, 579, 68-73, 2006.

[11] R. A. Taheri, A. H. Rezayan, F. Rahimi, J. Mohammadnejad, M. Kamali, F. Saberi, “Application of Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors for Detection of *Vibrio cholera*,” *Nanoscale*, 2, 1394.

[12] R. N. Bian, J. F. Wang, Y. J. Li, Y. Zhang, W. K. Dong, “Fluorescent Chemical Sensor Based on Double  $N_2O_2$  Cavities for Continuous Recognition of  $Cu^{2+}$  and  $Al^{3+}$ ,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 403, 112829, 2020.

[13] H. M. Hassan, A. Shahat, H. M. Azzazy, R. M. Abd El-aal, W. N. El-Sayed, A. Abd Elwahed, M. R. Awual, “A Novel and Potential Chemical Sensor for Effective Monitoring of Fe(II) Ion in

سرب در گستره  $0.5-0$  mM نشان داد. تیتراسیون یون‌های فلزی رقیب نشان داد که نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با فلئورسین گزینش‌پذیری خوبی برای یون سرب نشان داد، و بعضی از فلزات منجر به خاموش شدن نشر فلئورسانس شد. تهیه آسان، سنتز با معرف‌های قابل دسترس و دیسپرس شدن سریع در آب، برخی از مزیت‌های این نانوحسگر است.

## مراجع

[1] N. Malcik, O. Oktar, M. E. Ozser, P. Caglar, L. Bushby, A. Vaughan, B. Kuswandi, R. Narayanaswamy, “Immobilised Reagents for Optical Heavy Metal Ions Sensing,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 53, 211-221, 1998.

[2] X. Wang, W. Liu, J. Tian, Z. Zhao, P. Hao, X. Kang, Y. Sang, H. Liu, “Cr(VI), Pb(II), Cd(II) Adsorption Properties of Nanostructured BiOBr Microspheres and Their Application in a Continuous Filtering Removal Device for Heavy Metal Ions,” *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2599-2608, 2014.

[3] J. H. Duffus, “Heavy Metals” a Meaningless Term (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, 74, 793-807 2002.

[4] G. Aragay, J. Pons, A. Merkoçi, “Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection,” *Chemical Reviews*, 111, 3433-3458, 2011.

[5] M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, N. Wu, “Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals: A Review,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1, 713-723, 2013.

[6] J. T. Rogers, J. G. Richards, C. M. Wood, “Ionoregulatory Disruption as the Acute Toxic Mechanism for Lead in the Rainbow Trout

- [21] S. Pirsā, M. Zandi, H. Almasi, S. Hasanlu, "Selective hydrogen peroxide gas sensor based on nanosized polypyrrole modified by CuO nanoparticles," *Sensor Letters*, 13, 578-583, 2015.
- [22] M. Lazemi, A. Asgari, "Investigation of CdSe Quantum-dot-sensitized Silicon Solar Cell Characteristics by Means of FDTD Method," *Nanoscale*, 3, 2016
- [23] A. Touceda-Varela, E. I. Stevenson, J. A. Galve-Gasi3n, D. T. F. Dryden, J. C. Mareque-Rivas, "Selective Turn-On Fluorescence Detection of Cyanide in Water Using Hydrophobic CdSe Quantum Dots," *Chemical Communications*, 1998-2000 (2008).
- [24] M. Frasco, N. Chaniotakis, "Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors," *Sensors*, 9, 7266-7286, 2009.
- [25] I. A. Baragau, N. P. Power, D. J. Morgan, T. Heil, R. A. Lobo, C. S. Roberts, M. M. Titirici, S. Dunn, S. Kellici, "Continuous Hydrothermal Flow Synthesis of Blue-Luminescent, Excitation-Independent Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots as Nanosensors," *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 3270-3279, 2020.
- [26] S. -M. Liu, H. -Q. Guo, Z. -H. Zhang, R. Li, W. Chen, Z. -G. Wang, "Characterization of CdSe and CdSe/CdS Core/Shell Nanoclusters Synthesized in Aqueous Solution," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 8, 174-178, 2000.
- [27] G. R. Bardajee, M. Zamani, M. Sharifi, H. Mahmoodian, "Preparation of Novel Fluorescence Nanosensor  $\kappa$ C-CdTe/ZnS Quantum Dots for High Accurate Detection of Epirubicin," *Materials Today Communications*, 13, 101874, 2020.
- Corrosion Systems of Water Samples," *Microchemical Journal*, 154, 104578, 2020.
- [14] C. Zhu, R. E. Gerald II, Y. Chen, J. Huang, "Metal-Organic Framework Portable Chemical Sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 321, 128608, 2020.
- [15] Y. Li, N. Wang, Z. He, "Gas Assisted Method Synthesis Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots and Hg(II) Sensing," *environ technologies*, 38, 1507-1513, 2017.
- [16] F. Bamdad, Z. Habibi, "Study of the effect of the alkali and alkaline earth cations on the L-cystein emodified silver nano particle sand application of it as a colorimetric sensor," *Nanoscale*, 7, 43-51, 2020.
- [17] E. Wittekindt, M. Werner, A. Reinicke, A. Herbert, P. Hansen, "A Microtiter-Plate Urease Inhibition Assay-Sensitive, Rapid and Cost-Effective Screening for Heavy Metals in Water," *Environmental Technology*, 17, 597-603, 1996.
- [18] X. T. Zheng, Y. N. Tan, "Recent Development of Nucleic Acid Nanosensors to Detect Sequence-Specific Binding Interactions: From Metal Ions, Small Molecules to Proteins and Pathogens," *Sense International*, 1, 100034, 2020.
- [19] J. Qian, X. Lu, C. Wang, H. Cui, K. An, L. Long, N. Hao, K. Wang, "Controlling Over the Terminal Functionalities of Thiol-Capped CdZnTe QDs to Develop Fluorescence Nanosensor for Selective Discrimination and Determination of Fe(II) Ions," *Sensors and Actuators B: Chemical*, 322, 128636, 2020.
- [20] M. T. Ahmadi, I. Razali, A. Sohail, eds. "Handbook of research on nanoelectronic sensor modeling and applications," IGI Global, 2016.

Capped Quantum Dots,” *Analytical Chemistry*, 79, 9452-9458, 2007.

[36] C. -S. Wu, M. K. K. Oo, X. Fan, “Highly Sensitive Multiplexed Heavy Metal Detection Using Quantum-Dot-Labeled DNAzymes,” *ACS Nano*, 4, 5897-5904, 2010.

[37] W. Luan, H. Yang, Z. Wan, B. Yuan, X. Yu, S. -T. Tu, “Mercaptopropionic Acid Capped CdSe/ZnS Quantum Dots as Fluorescence Probe for Lead(II),” *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 762-769, 2012.

[38] B. Eftekhari-Sis, F. Malekan, H. Younesi Araghi, “CdSe Quantum Dots Capped with *p*-Nitrophenyldiazenylphenyloxadiazole: A Nanosensor for Cd<sup>2+</sup> Ions in Aqueous Media,” *Canadian Journal of Chemistry*, 96, 371-376 2018.

[39] B. Eftekhari-Sis, K. Samadneshan, S. Vahdati-Khajeh, “Design and Synthesis of Nanosensor Based on CdSe Quantum Dots Functionalized with 8-Hydroxyquinoline: a Fluorescent Sensor for Detection of Al<sup>3+</sup> in Aqueous Solution,” *Journal of Fluorescence*, 28, 767-774, 2018.

[40] P. Malik, J. Singh, R. Kakkar, “A Review on CdSe Quantum Dots in Sensing,” *Advanced Materials Letters*, 5, 612-628, 2014.

[41] P. Sharma, M. S. Mehata, “Rapid Sensing of Lead Metal Ions in an Aqueous Medium by MoS<sub>2</sub> Quantum Dots Fluorescence Turn-Off,” *Materials Research Bulletin*, 131, 110978, 2020.

[42] J. Zhou, B. Li, A. Qi, Y. Shi, J. Qi, H. Xu, L. Chen, “ZnSe Quantum Dot Based Ion Imprinting Technology for Fluorescence Detecting Cadmium and Lead Ions on a Three-Dimensional Rotary Paper-Based Microfluidic Chip,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 305, 127462, 2020.

[28] T. Jamieson, R. akhshi, D. Petrova, R. Pocock, M. Imani, A. M. Seifalian, “Biological Applications of Quantum Dots,” *Biomaterials*. 28, 4717-4732, 2007.

[29] D. Bera, L. Qian, T. K. Tseng, P. H. Holloway, “Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review,” *Materials*, 3, 2260-2345, 2010.

[30] C. Frigerio, D. S. Ribeiro, S. S. Rodrigues, V. L. Abreu, J. A. Barbosa, J. A. Prior, K. L. Marques, J. L. Santos, “Application of Quantum Dots as Analytical Tools in Automated Chemical Analysis: A Review,” *Analytica Chimica Acta*, 735, 9-22, 2012.

[31] A. Foubert, N. V. Beloglazova, A. Rajkovic, B. Sas, A. Madder, I. Y. Goryacheva, S. De Saeger, “Bioconjugation of Quantum Dots: Review & Impact on Future Application,” *Trends in Analytical Chemistry*, 83, 31-48, 2016.

[32] M. Ganesan, P. Nagaraaj, “Quantum Dots as Nanosensors for Detection of Toxics: A Literature Review,” *Chemistry of Materials*, 12, 4254-4275, 2020.

[33] Y. Li, J. Zhou, C. Liu, H. Li, “Composite Quantum Dots Detect Cd(II) in Living Cells in a Fluorescence “Turning On” Mode,” *Journal of Materials Chemistry*, 22, 2507-2511, 2012.

[34] N. Samadi, . Saadatmand, S. Narimani, “Mercaptoacetic Acid Capped CdSe Quantum Dots as Fluorescence Probe for Simple Determination of Pb<sup>2+</sup> in Aqueous Solutions by Luminescent Measurements,” *Journal of Sciences*, 7, 151-155 2017.

[35] E. M. Ali, Y. Zheng, H. -H. Yu, J. Y. Ying, “Ultrasensitive Pb<sup>2+</sup> Detection by Glutathione-

Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals,” *Chemistry of Materials*, 15, 2854-2860, 2003.

[51] K. Yi, L. Zhang, “Embedding dual fluoroprobe in metal-organic frameworks for continuous visual recognition of  $Pb^{2+}$  and  $PO_4^{3-}$  via fluorescence 'turn-off-on' response: Agar test paper and fingerprint,” *Journal of hazardous materials*, 389, 122141, 2020.

[52] X. Shi, W. Gu, C. Zhang, L. Zhao, L. Li, W. Peng, Y. Xian, “Construction of a Graphene/Au-Nanoparticles/Cucurbit[7]uril-Based Sensor for  $Pb^{2+}$  Sensing,” *Chemistry—A European Journal*, 22, 5643-5648, 2016.

[43] J. M. Jacob, R. Rajan, G. G. Kurup, “Biologically Synthesized ZnS Quantum Dots as Fluorescent Probes for Lead(II) Sensing,” *Luminescence*, 35, 1328-1337, 2020.

[44] Y. Duan, M. Liu, W. Sun, M. Wang, S. Liu, Q. X. Li, “Recent Progress on Synthesis of Fluorescein Probes,” *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 6, 35-43, 2009.

[45] J. -Y. Hwang, Y. A. Son, “Synthesis of Novel Fluorescent Dye Based on Fluorescein,” *Text Coloration Finish*, 26, 272-276, 2014.

[46] B. Kinkead, T. Hegmann, “Effects of Size, Capping Agent, and Concentration of CdSe and CdTe Quantum Dots Doped into a Nematic Liquid Crystal on the Optical and Electro-Optic Properties of the Final Colloidal Liquid Crystal Mixture,” *Journal of Materials Chemistry*, 20, 448-458, 2010.

[47] A. Mandal, N. J. Tamai, “Influence of Acid on Luminescence Properties of Thioglycolic Acid-Capped CdTe Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8244-8250, 2008.

[48] S. F. Wuister, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, “Influence of Thiol Capping on the Exciton Luminescence and Decay Kinetics of CdTe and CdSe Quantum Dots,” *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 17393-17397, 2004.

[49] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, “Highly Luminescent Monodisperse CdSe and CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphosphine Mixture,” *Nano Letters*, 1, 207-211, 2001.

[50] W. W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, “Experimental Determination of the Extinction



# Design of a Fluorescein Capped CdSe Quantum Dots Based Nanosensor for the Selective Detection of Pb<sup>2+</sup> Ions in Aqueous Solutions

M. Zirak<sup>\*1</sup>, L. Bidarvand<sup>2</sup> and B.Eftekhari-Sis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran;

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Maragheh, Maragheh, Iran.

**Abstract:** A novel nanosensor based on CdSe quantum dots was developed for the detection of lead ions in aqueous solution. Synthesized nanosensor exhibited high selectivity and sensitivity for the detection of lead ions at very low concentration. Fluorescence emission of nanosensor was increased linearly within 0-500  $\mu\text{M}$  concentration of Pb<sup>2+</sup> ions. In order to synthesize nanosensor, the thioglycolic acid capped CdSe quantum dots were synthesized using Cd<sup>2+</sup> and freshly prepared Se<sup>2-</sup> ions in the presence of thioglycolic acid, which then functionalized with ethylene diamine using EDC/NHS coupling reagent, and then reacting with fluorescein methyl ester. The structure of prepared nanosensor was characterized and confirmed using UV-Vis, Ft-IR, SEM, TEM and EDX analysis.

**Keywords:** Nanosensor, Chemical sensor, CdSe Quantum dots, Pb<sup>2+</sup> ions, Fluorescein.