



مطالعه اثر کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بر نانوذرات نقره اصلاح شده با ال سیستئین و کاربرد آن به عنوان یک حسگر رنگ سنجی

فرزاد بامداد* | زهرا حبیبی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک

چکیده: در این پژوهش، اثر کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بر انباشتگی نانوذرات نقره اصلاح شده با ال سیستئین مورد بررسی قرار گرفته است. از این نانوذرات به عنوان یک حسگر رنگ سنجی ساده و کم‌هزینه برای تشخیص کاتیون فلزات قلیایی خاکی استفاده شد. روش تشخیص براساس ویژگی رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره بود. در حضور کاتیون‌های فلزات قلیایی خاکی پیک پلاسمون نانوذرات نقره اصلاح شده به سمت طول‌موج‌های بلندتر منتقل شده و رنگ محلول از زرد به صورتی تغییر کرد. کاتیون‌های مورد بررسی شامل کلسیم، منیزیم و باریم بودند. منحنی درجه‌بندی برای هر یک از کاتیون‌های فلزات قلیایی خاکی بدست آمد. حساسیت، حدتشخیص و گستره خطی بدست آمده از این روش برای هر کدام از کاتیون‌های قلیایی خاکی بررسی و با هم مقایسه شدند. با توجه به نتایج حاصله بهترین حدتشخیص و بیشترین حساسیت برای کاتیون باریم مشاهده شد. بدین ترتیب از این روش برای اندازه‌گیری یون‌های باریم در محلول‌های آبی استفاده شد. به منظور رفع مزاحمت‌های ناشی از دیگر کاتیون‌ها همه‌ی اندازه‌گیری‌ها در حضور لیگاند EDTA و در pH هفت انجام شدند.

واژگان کلیدی: کاتیون فلزات قلیایی خاکی، نانوذرات نقره، حسگر رنگ سنجی، ال سیستئین.

f-bamdad@araku.ac.ir

سطحی در این نانوذرات منجر به ایجاد باند جذبی در طول موج مشخص و با ضریب جذب بالا می‌شود. بدین ترتیب، در حضور واکنشگرهای مناسب می‌توان از این عامل برای تهیه حسگرهای نوری با حساسیت مناسب بهره جست. در این بین استفاده از نانوذرات نقره و طلا برای استفاده در زمینه‌ی حسگرها مورد توجه بوده است [۴]. به عنوان مثال، در سال‌های اخیر پژوهش‌های متنوعی بر مبنای استفاده از نانوذرات طلا برای سنجش رنگ-سنجی DNA، فعالیت آنزیم‌ها، یون‌های فلزی و پروتئین‌ها انجام شده است [۱]. از ویژگی‌های بارز نانوذرات طلا و نقره قرار گرفتن طیف رزونانس پلاسمون سطحی آن‌ها در ناحیه‌ی مرئی امواج الکترومغناطیس است. باتوجه به بالاتر بودن ضریب جذب

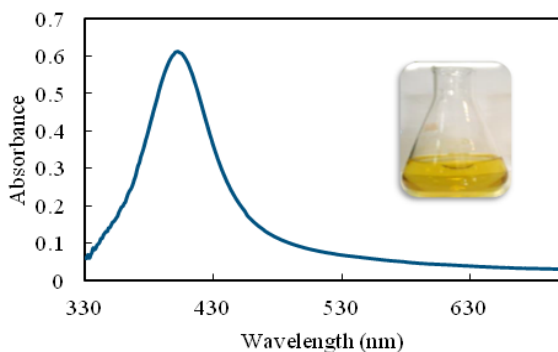
۱- مقدمه

حسگرهای رنگ سنجی به دلیل سادگی، حساسیت بالا و قیمت ارزان مورد توجه پژوهشگران در شاخه‌های متفاوت علوم بوده‌اند. از آنجا که می‌توان با به کارگیری روش‌های طیف سنجی مرئی/فرابنفش در کنار این گونه حسگرها بدون نیاز به دستگاه‌های پیچیده، اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای را با دقت و صحت قابل قبولی انجام داد نیاز به طراحی و ساخت آن‌ها امری ضروری به نظر می‌رسد. پژوهش‌های بسیاری برای طراحی حسگرهای رنگ-سنجی با حساسیت و گزینش پذیری بالا، براساس نانوذرات فلزی عامل‌دار شده انجام گرفته است [۱-۳]. رزونانس پلاسمون

تجزیه‌ای با دقت ± 0.001 گرم به کار گرفته شد. دستگاه استیرر با قابلیت چرخش ۱۱۰۰ دور در دقیقه، به منظور هم‌زدن محلول‌ها به کار برده شد. از دستگاه حمام فراصوت مدل Struers Metason 200 HT برای سهولت در تهیه محلول‌ها استفاده شد.

۲-۳- سنتز نانوذرات نقره

برای تهیه‌ی نانوذرات نقره از محلول سدیم بورهیدرید به‌عنوان کاهنده استفاده شد. نقره‌نیترات برای تأمین یون نقره و PVP برای پایدار کردن نانوذرات به کار رفت. به ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلولی که نسبت به نقره $1 \times 10^{-2} M$ و نسبت به PVP $3/4 \times 10^{-2} M$ بود، ۴۰ میکرولیتر از محلول سدیم بورهیدرید ۵۰۰ mM، هم‌زمان با هم خوردن محتویات ارلن افزوده شد. بعد از چند دقیقه، رنگ محلول به تدریج از بی‌رنگ به زرد روشن تبدیل شد. پس از آن، محلول نانوذرات سنتز شده در تاریکی و در دمای اتاق قرار داده شدند. برای جلوگیری از مزاحمت ناشی از حباب‌های گاز هیدروژن حاصل از تجزیه سدیم بورهیدرید باقیمانده در محیط واکنش، محلول تازه سنتز شده نانوذرات نقره به مدت یک روز استراحت داده شده و سپس مورد استفاده قرار گرفتند [۷]. شکل (۱) طیف جذبی نانوذرات نقره سنتز شده در حضور پایدارکننده PVP را نشان می‌دهد.



شکل ۱. طیف جذبی نانوذرات نقره سنتز شده در این پژوهش. تصویر زمینه محلول حاوی نانوذرات را نشان می‌دهد

۳- نتایج و بحث

پس از سنتز نانوذرات به روش توضیح داده شده در بخش پیش، به منظور بررسی ویژگی‌های نانوذرات از روش‌های تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف پراش پرتو ایکس

پلاسمون سطحی نانوذرات نقره، و از طرفی، هزینه‌ی پایین‌تر تهیه این نانوذرات در مقایسه با نانوذرات طلا، امروزه استفاده از نانوذرات نقره به‌منظور تهیه حسگرهای رنگ‌سنجی مورد توجه پژوهشگران حوزه نانو قرار گرفته است [۳، ۵ و ۶]. در این پژوهش، برای اندازه‌گیری کاتیون فلزات قلیایی خاکی از نانوذرات نقره به صورت یک حسگر رنگ‌سنجی ساده و کم‌هزینه استفاده شده است. در این پژوهش، روش به کار گرفته شده شامل سه مرحله اصلی بوده است. الف) سنتز محلول نانوذرات نقره، ب) اصلاح سطح نانوذرات نقره با ال‌سیستئین و ج) بررسی اثر حضور کاتیون فلزات قلیایی خاکی. پس از اتصال ال‌سیستئین از طریق گروه تیول خود به نانوذرات نقره، کاتیون‌های فلزات قلیایی خاکی همچون پلی نانوذرات مجاور را به هم متصل کرده و باعث تجمع نانوذرات می‌شوند. این پدیده سریع بوده و تغییر رنگی از زرد به صورتی خواهیم داشت. از این ویژگی برای تعیین کاتیون‌های فلزات قلیایی خاکی با چشم غیرمسلح می‌توان استفاده کرد.

۲- بخش تجربی

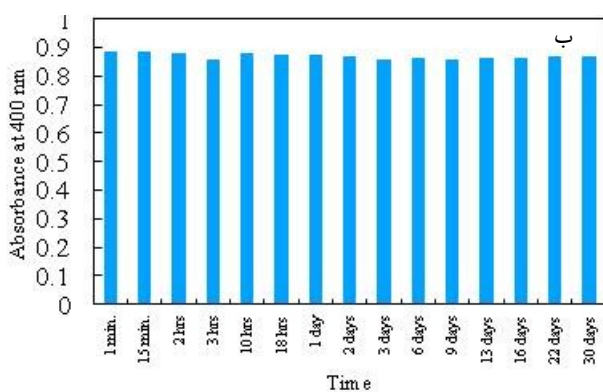
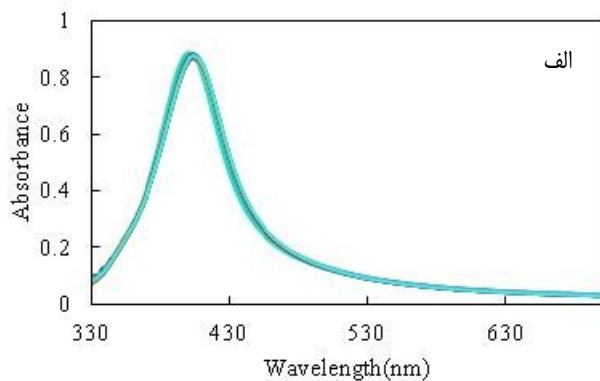
۲-۱- مواد و واکنشگرها

آب مقطر دو بار تقطیر با هدایت $1/4 \mu S/cm$ در تمامی آزمایش‌ها استفاده شد. نقره نیترات، سدیم بورهیدرید و ال‌سیستئین تولیدی شرکت Merck مورد استفاده قرار گرفتند. از نمک کلرید فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی تهیه شده از شرکت آکروز و پلی‌وینیل-پیرولیدون (PVP) با وزن مولکولی ۴۰۰۰ از شرکت فلوکا استفاده شد. بافر یونیورسال برای بررسی اثر pH بر محلول کلوئیدی نانوذرات نقره مورد استفاده قرار گرفت. محلول‌های سدیم بورهیدرید و ال‌سیستئین روزانه تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه‌ها

از دستگاه طیف‌سنجی دوپرتوئی ساخت شرکت (Analytikjena) مدل SPECORD 250 برای ثبت طیف‌های جذبی و اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها استفاده شد. برای تنظیم pH محلول بافر مورد استفاده، از دستگاه pH متر مدل ۷۴۴ ساخت شرکت Metrohm استفاده شد. از میکروسرنگ هاملتون با حجم ۱۰۰/۰ میکرولیتر برای تزریق محلول‌ها استفاده شد. ترازوی

انباشتگی نانوذرات می‌توانند مؤثر باشند. در نتیجه باعث ایجاد پایداری فضایی در کلویید نانوذرات نقره می‌شود [۸]. برای بررسی مدت زمان ماندگاری نانوذرات پایدار شده با PVP، طیف جذبی نانوذرات از یک دقیقه پس از سنتز تا ۳۰ روز بعد از آن بررسی شد. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، نانوذرات نقره پایدار شده با PVP، پایداری قابل توجهی دارند، به طوری که بعد از گذشت ۳۰ روز از سنتز، رنگ محلول کلوییدی ثابت می‌ماند و طی این مدت شدت پیک به مقدار قابل قبولی ثابت بوده و تغییر محسوسی در طول موج ماکزیمم جذب مشاهده نشد. با توجه به این‌که طیف جذبی نانوذرات تا ۳۰ روز پس از سنتز بدون تغییر باقی می‌ماند. پس، می‌توان تا این مدت به راحتی از محلول نانوذرات استفاده کرد.

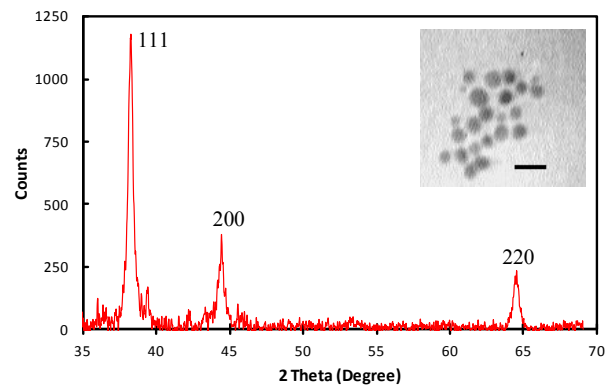


شکل ۳. الف- مجموعه طیف‌های نانوذرات نقره از یک دقیقه تا ۳۰ روز پس از سنتز. ب- نمودار جذب بر حسب زمان در طول موج ۴۰۰ نانومتر

۳-۲- اثر ال سیستین بر روی نانوذرات نقره

ال سیستین افزوده شده به نانوذرات نقره پایدار شده با PVP از طریق اتم گوگرد به سطح نانوذرات متصل می‌شود [۹]. با افزودن مقادیر مناسبی از ال سیستین به محلول نانوذرات نقره، تغییری در

(XRD) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی استفاده شد. یکی از مشخصه‌های بارز نانوذرات نقره کروی شکل، داشتن جذب قابل توجه در حدود ۴۰۰ نانومتر است که در اثر پدیده رزونانس پلازمون سطحی رخ می‌دهد. همانگونه که در شکل (۱) نشان داده شده است، نانوذرات سنتز شده دارای همین ویژگی هستند. از طرفی تصویر TEM (شکل ۲) کروی بودن این نانوذرات را تأیید می‌کند. با توجه به بررسی تصویر TEM اندازه متوسط نانوذرات سنتز شده در این پژوهش در حدود ۱۵ نانومتر بودند.

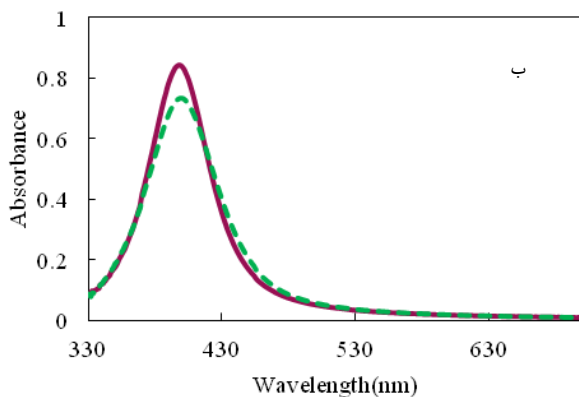
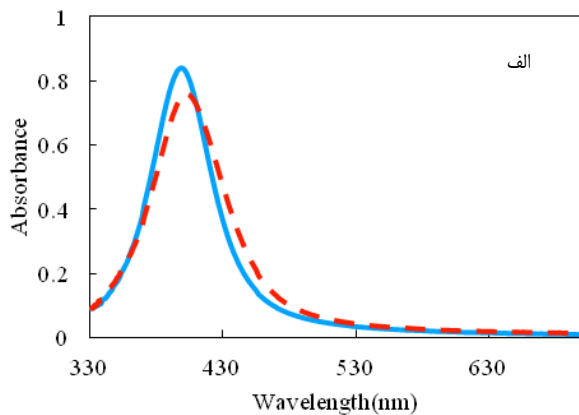


شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات نقره سنتز شده. تصویر TEM نانوذرات در زمینه شکل مشاهده می‌شود (خط مقیاس معادل ۳۰ نانومتر است)

در شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات نقره سنتز شده در این پژوهش نشان داده شده است. همانطور که مشاهده میشود پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) که به ترتیب در زوایای 2θ برابر با $38/2^\circ$ ، $44/4^\circ$ و $64/6^\circ$ درجه ظاهر شده‌اند مربوط به ساختار FCC نانوذرات نقره هستند که با الگوی استاندارد پراش پرتو ایکس نقره مطابقت دارند. پس از بررسی ویژگی‌های طیفی نانوذرات لازم است تا در مراحل بعدی، مقدار پایداری آنها و شرایط لازم برای استفاده از آنها به عنوان یک حسگر رنگ‌سنجی مورد بررسی قرار گیرد.

۳-۱- بررسی مدت زمان ماندگاری نانوذرات نقره

از PVP برای پایدارسازی با سازوکار دافعه فضایی محلول کلوییدی نانوذرات نقره استفاده شد. پلیمر PVP روی سطح ذرات جذب شده و باعث فاصله گرفتن ذرات از هم می‌شود. به طوری که جاذبه واندروالس بین ذرات نمی‌تواند در این فاصله روی ذرات مجاور اثرگذار باشد. افزون بر ماکرومولکول‌های PVP جذب شده، PVP‌های موجود در فضای بین ذرات هم در جلوگیری از

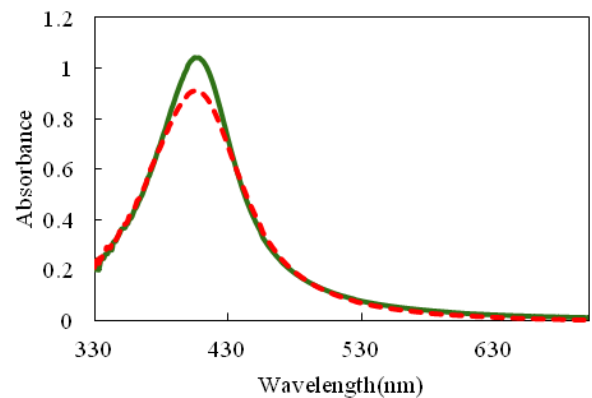


شکل ۵. الف- (—) طیف جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده به تنهایی و (---) در حضور یونهای لیتیم با غلظت ۰/۱۲۵ مولار. ب- (—) طیف جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده به تنهایی و (---) در حضور یونهای سزیم با غلظت ۰/۱۲۵ مولار

۳-۴- اثر کاتیون فلزات قلیایی خاکی بر نانوذرات نقره اصلاح شده با آل سیستین

در این بخش، تأثیر کاتیون‌های کلسیم، منیزیم و باریوم بر طیف جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. برخلاف یون‌های قلیایی، حضور یون‌های قلیایی خاکی موجب جابه‌جایی در پیک پلاسمون سطحی نانوذرات نقره شد. در حقیقت این کاتیون‌ها می‌توانند موجب اتصال نانوذرات نقره و تجمع آن‌ها شوند. بدین ترتیب شدت جذب در ۴۰۰ نانومتر کاهش یافته و پیک جدیدی در ۵۳۰ نانومتر ظاهر می‌شود. در نتیجه تغییر رنگ محسوس در محلول حاوی نانوذرات مشاهده شد. به‌عنوان نمونه، تأثیر حضور یون‌های باریوم در شکل (۶) مشاهده می‌شود. با توجه به آزمایشات انجام شده مشخص شد که شیب نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت باریوم (در طول موج ۵۳۰ نانومتر) وابسته به غلظت آل سیستین است. بنابراین

موقعیت پیک جذبی مشاهده نمی‌شود، فقط قدری از مقدار جذب در طول موج ماکزیمم جذب کاسته شده است (شکل ۴). باید توجه داشت که غلظت آل سیستین می‌تواند بر مقدار انباشتگی نانوذرات در حضور کاتیون‌های مورد بررسی تأثیر داشته باشد لذا باید در مراحل بعدی مناسب‌ترین غلظت آل سیستین مشخص شود.

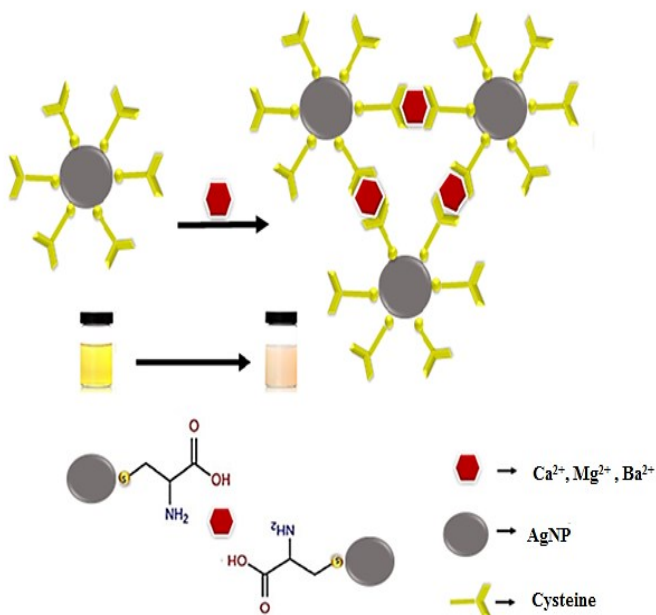


شکل ۴. (—) طیف جذبی نانوذرات نقره. (---) طیف جذبی نانوذرات نقره در حضور آل سیستین ۱۵ μM

۳-۳- بررسی اثر کاتیون فلزات قلیایی بر نانوذرات نقره اصلاح شده با آل سیستین

اثر کاتیون‌های فلزات قلیایی بر نانوذرات نقره اصلاح شده با آل سیستین بررسی و مشاهده شد که افزایش این کاتیون‌ها حتی تا غلظت‌های قابل توجه تأثیری بر طیف جذبی نانوذرات نداشته و با گذشت زمان تغییری در طول موج ماکزیمم جذب و همچنین رنگ نانوذرات ایجاد نمی‌شود که این امر نشانه‌ی پایداری قابل توجه نانوذرات سنتز شده است. برای بررسی اثر کاتیون‌های قلیایی از نمک کلرید کاتیون‌های لیتیم، سدیم، پتاسیم و سزیم استفاده شد. براساس نتایج بدست آمده حضور این کاتیون‌ها هیچ تأثیر محسوسی بر طیف جذبی نانوذرات نداشت، حتی با افزایش غلظت این یون‌ها تا حدود ۰/۱۲ مولار هیچ تغییری در مقدار جذب در طول موج ماکزیمم جذب مشاهده نشد. همچنین همانطور که پیشتر اشاره شد هیچ جابه‌جایی در موقعیت این طول موج رخ نداد. به‌عنوان نمونه، طیف جذبی نانوذرات اصلاح شده با آل سیستین در حضور یون‌های لیتیم و سزیم در شکل (۵) آورده شده‌اند.

سولفور به سطح نانوذرات متصل شده، و از طرف دیگر به وسیله گروه‌های عاملی اسیدی (COOH) و گروه عاملی بازی (NH₂) قادر به ایجاد برهم‌کنش با کاتیون‌ها است. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، هر کاتیون می‌تواند با دو مولکول ال-سیستئین برهم‌کنش داشته و موجب نزدیک شدن نانوذرات شود. بنابراین کاتیون، نقش یک عامل پل زننده برای نزدیک کردن نانوذرات نقره، را ایفا می‌کند که در نهایت موجب انباشتگی نانوذرات می‌گردد. نکته قابل توجه این است که مقدار تجمع و در-نهایت جابه‌جایی در طول موج جذبی به غلظت و نوع کاتیون افزوده شده بستگی دارد. این پدیده سریع بوده و تغییر رنگی از کاتیون فلزات قلیایی‌خاکی با چشم غیر مسلح می‌توان استفاده کرد.

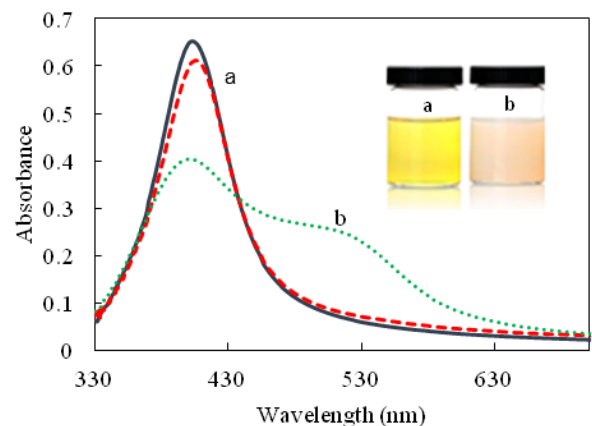


شکل ۸. برهم‌کنش یون‌های قلیایی‌خاکی با نانوذرات نقره پوشیده شده با ال-سیستئین

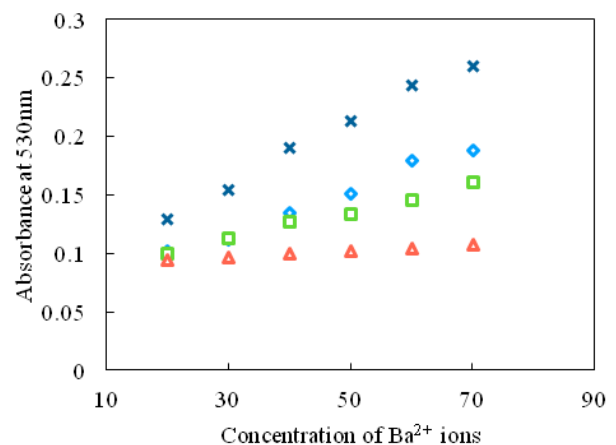
۳-۶- مقایسه تأثیر یون‌های باریم، کلسیم و منیزیم بر تجمع نانوذرات نقره اصلاح شده با ال سیستئین

برای بررسی دقیق‌تر تأثیر یون‌های باریم، کلسیم و منیزیم، نمودار تغییرات جذب نانوذرات نقره اصلاح شده در طول موج ۵۳۰ نانومتر بر حسب تغییرات غلظت این یون‌ها بررسی شد (شکل ۹). از مقایسه نمودارهای به‌دست آمده برای این یون‌ها مشخص است که حساسیت و حد تشخیص برای باریم از منیزیم و کلسیم

تأثیر غلظت‌های متفاوت ال سیستئین بر این نمودار مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل (۷) مشاهده شد که در حضور غلظت ۱۵ میکرومولار از ال سیستئین شیب نمودار بالا در مقایسه با استفاده از سه غلظت دیگر (۵، ۱۰ و ۲۰ میکرومولار) بیشتر شده است در نتیجه از این غلظت به‌عنوان غلظت بهینه ال سیستئین در آزمایشات بعدی استفاده شد.



شکل ۶. طیف جذبی نانوذرات نقره، (—) طیف جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده با ال سیستئین، (.....) طیف جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده با ال-سیستئین در حضور یون‌های باریم. تصویر ضمیمه محلول‌های مربوطه را نشان می‌دهد

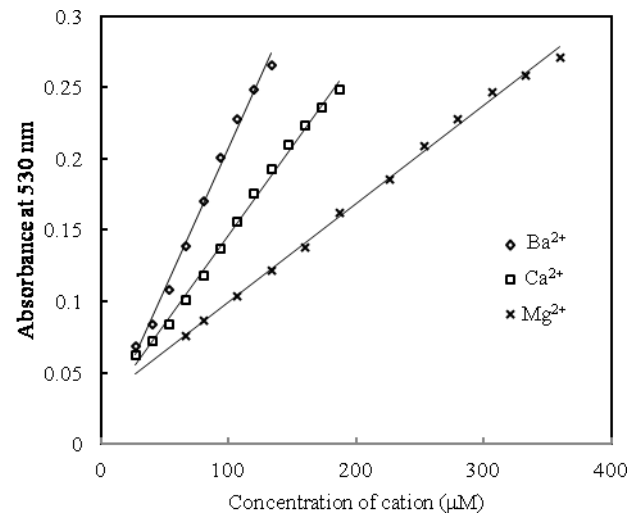


شکل ۷. تغییرات جذب در ۵۳۰ نانومتر بر حسب غلظت باریم در حضور (Δ) ۵ μM، (□) ۱۰ μM، (×) ۱۵ μM، (◇) ۲۰ μM ال سیستئین

۳-۵- سازوکار اثر حضور یون‌های قلیایی‌خاکی بر تجمع نانوذرات نقره پوشیده شده با ال سیستئین

شکل (۸) به‌طور طرح‌واره اثر حضور کاتیون فلزات قلیایی‌خاکی بر نانوذرات نقره پوشیده شده با ال سیستئین را نشان می‌دهد. همان‌طور که گفته شد ال سیستئین با ایجاد پیوند از طریق اتم

مناسبتر است. در جدول ۱ مشخصات منحنی‌های کالیبراسیون برای این سه کاتیون آورده شده است.



شکل ۹. نمودار کالیبراسیون برای اندازه‌گیری یون‌های منیزیم، کلسیم و باریم

جدول ۱. مشخصات منحنی کالیبره شدن برای سه کاتیون منیزیم، کلسیم و باریم

کاتیون مورد بررسی	حد تشخیص (µM)	رنج خطی (µM)	معادله خط	ضریب برازش
Mg ²⁺	۵۲/۴	۶۰-۳۶۰	$y=0.0007x+0.0212$	۰/۹۹۷۳
Ca ²⁺	۲۲/۶	۴۰-۲۰۰	$y=0.0012x+0.0092$	۰/۹۹۵۶
Ba ²⁺	۱۹/۸	۲۵-۱۴۰	$y=0.002x+0.0096$	۰/۹۹۳۲

۳-۷- اندازه‌گیری غلظت یونهای باریم

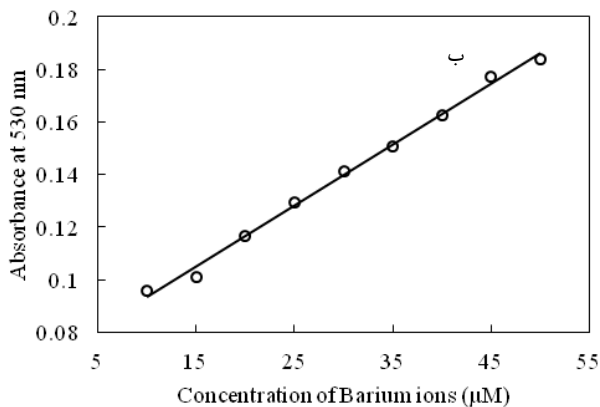
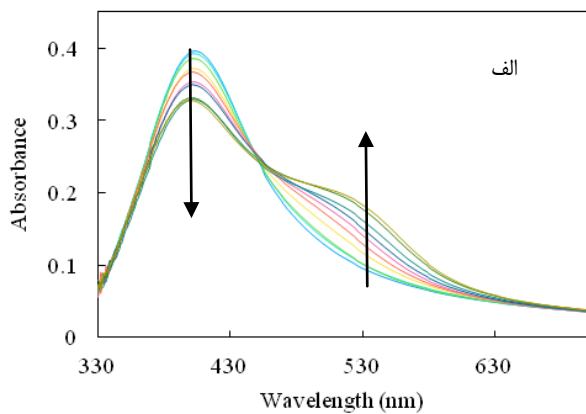
همانگونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود از مقایسه مشخصات نمودار کالیبره شدن کاتیون‌های منیزیم، کلسیم و باریم می‌توان نتیجه گرفت که نمودار مربوط به یون باریم دارای حد تشخیص کمتری نسبت به دو یون دیگر است. در ضمن حساسیت اندازه‌گیری (شیب نمودار) تقریبی دو برابر کلسیم و حدود سه برابر بزرگ‌تر از منیزیم است. بنابراین پیشنهاد می‌شود که از این روش برای اندازه‌گیری یون‌های باریم استفاده شود. باید توجه داشت که حضور کاتیون‌های فلزات دیگر می‌تواند یک مزاحمت بالقوه در اندازه‌گیری باریم باشد. بنابراین، استفاده از عوامل کمپلکس‌کننده جهت حذف کاتیون‌های مزاحم اجتناب‌ناپذیر است. خوشبختانه این‌گونه مزاحمت‌ها به راحتی با استفاده از یک عامل کمپلکس‌کننده مانند EDTA قابل رفع است. با توجه به بالا بودن ثابت

تشکیل EDTA با اغلب کاتیون‌های فلزی در مقایسه با یون باریم ($pK_f = 7/7$)، این لیگاند می‌تواند بدون تأثیر بر یون‌های باریم آن‌ها را پوشیده و از مزاحمت آن‌ها جلوگیری کند. البته کاتیون‌های دیگر قلیایی خاکی مانند کلسیم و منیزیم که ممکن است در نمونه‌های مورد تجزیه حضور داشته باشند، با ایجاد بر-هم‌کنش با گروه‌های COOH و NH₂ الیسیستین موجب نزدیک شدن و انباشتگی نانوذرات نقره شده و می‌تواند در اندازه‌گیری ایجاد اختلال نمایند. از آنجا که ثابت تشکیل کمپلکس EDTA با این کاتیون‌ها نسبت به یون‌های باریم اختلاف قابل توجهی ندارد لذا حذف تأثیر آن‌ها توسط EDTA نیاز به کنترل دقیق‌تر pH محیط دارد. خوشبختانه با کنترل pH محیط می‌توان تأثیر این‌گونه کاتیون‌ها را نیز با افزودن EDTA برطرف نمود.

۳-۸- بررسی اثر pH بر تشکیل کمپلکس EDTA با کاتیون‌های باریم، کلسیم و منیزیم

با توجه به اینکه pH مستقیماً بر ثابت تشکیل کمپلکس‌های EDTA تأثیرگذار است، بنابراین با انتخاب محدوده‌ای مناسب از pH می‌توان کاتیون‌های کلسیم و منیزیم را توسط این لیگاند پوشاند. بدین ترتیب اندازه‌گیری باریم در حضور این کاتیون‌ها میسر خواهد بود. آزمایشات متفاوتی برای بررسی اثر pH بر طیف نانوذرات نقره انباشته شده با باریم، کلسیم و منیزیم در حضور EDTA انجام و با توجه به شکل (۱۰) مشاهده شد که $pH=7$ بهترین pH برای اندازه‌گیری باریم در حضور گونه‌های مزاحم است. حضور EDTA در این pH تغییری در مقدار جذب نانوذرات نقره انباشته شده با باریم در طول موج ۵۳۰ نانومتر ایجاد نمی‌کند و از طرفی، باعث ناپدید شدن پیک ناشی از تجمع نانوذرات نقره با استفاده از کلسیم و منیزیم می‌شود. بنابراین، از محلول بافر با $pH=7$ برای تثبیت pH برای اندازه‌گیری باریم در حضور کلسیم و منیزیم استفاده شد. برای بررسی رفع تداخل کلسیم و منیزیم در اندازه‌گیری باریم توسط نانوذرات نقره، طیف جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده در حضور باریم، منیزیم و کلسیم مورد بررسی قرار گرفت. طیف حاصل در شکل (۱۱. الف) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزودن یون‌های کلسیم و منیزیم مقدار جذب در طول موج ۵۳۰ نانومتر قدری بیشتر از هنگامی است که تنها یون باریم در محلول حضور داشته

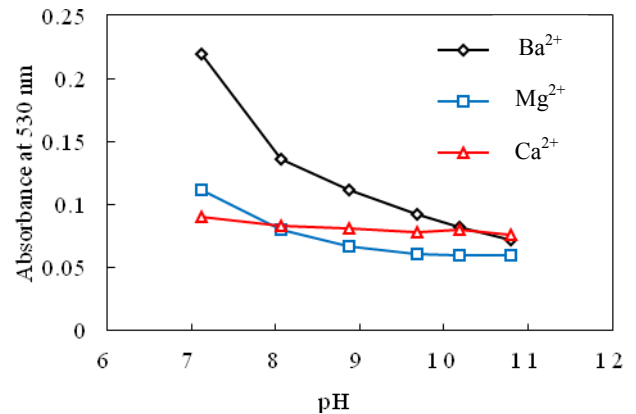
همانطور که گفته شد، برای حذف اثر مزاحمت کاتیون‌های کلسیم و منیزیم باید اندازه‌گیری در حضور لیگاند EDTA و در $\text{pH} = 7$ انجام شود. همانگونه که در شکل ۱۲ و جدول ۲ مشاهده می‌شود، حضور EDTA تأثیر قابل‌توجهی بر نمودار کالیبراسیون Ba^{2+} نداشته و شیب نمودار در مقایسه با وقتی که EDTA حضور نداشته باشد اختلاف محسوسی ندارد. بنابراین، حضور EDTA تأثیری بر حساسیت در اندازه‌گیری باریم نداشته است. البته گستره خطی اندازه‌گیری قدری کاهش داشته است. بنابراین، اندازه‌گیری باریم با روش پیشنهادی در حضور کاتیون‌های مزاحم امکان‌پذیر خواهد بود.



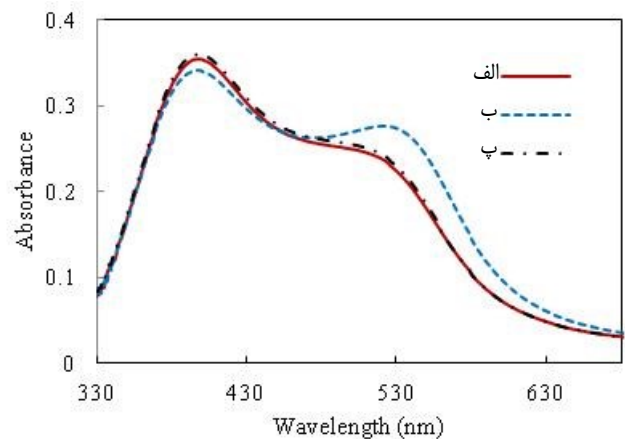
شکل ۱۲. الف- مجموعه طیف‌های جذبی نانوذرات نقره اصلاح شده در حضور ۱۰ تا ۵۰ میکرومولار باریم، $\text{pH}=7$ و ۱۰۰ میکرومولار EDTA. ب- نمودار تغییرات جذب بر حسب غلظت باریم در ۵۳۰ نانومتر با شرایط ذکر شده در قسمت الف

جدول ۲. مشخصات تجزیه‌ای اندازه‌گیری باریم با روش پیشنهادی

است. که این افزایش به علت افزایش در انباشتگی نانوذرات نقره در اثر حضور کاتیون‌های کلسیم و منیزیم بوده است. از طرفی با توجه به شکل (۱۱.ب) با افزودن EDTA در $\text{pH}=7$ این افزایش ناخواسته از بین رفته و طیف جذبی نانوذرات مشابه هنگامی هستند که یون‌های کلسیم و منیزیم حضور نداشته‌اند. بنابراین، اگر pH محلول برابر ۷ باشد، کاتیون‌های کلسیم و منیزیم می‌توانند با EDTA به‌طور کامل تشکیل کمپلکس داده و تأثیری بر انباشتگی نانوذرات نداشته باشند، در حالی که در این شرایط یون‌های باریم برهم‌کنش قابل‌توجهی با EDTA نداشته و به‌راحتی می‌توانند تأثیر خود را بر انباشتگی نانوذرات نشان دهند.



شکل ۱۰. تأثیر pH بر عملکرد EDTA جهت رفع مزاحمت یونهای کلسیم و منیزیم در اندازه‌گیری یونهای باریم



شکل ۱۱. الف- طیف نانوذرات نقره اصلاح شده در حضور فقط باریم ۵۰ μM و ب- در حضور کلسیم، منیزیم و باریم هر یک با غلظت ۵۰ μM . پ- همانند قسمت "ب" و با افزودن EDTA ۱۰۰ μM تحت شرایط بافری با $\text{pH}=7$

۴- ارقام شایستگی مربوط به اندازه‌گیری باریم در حضور EDTA

[1] S. Guo, E. Wang, "Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors," *Nano today*, 6, 240-264, 2011.

[2] H. Li, Z. Cui, C. Han, "Glutathione-stabilized silver nanoparticles as colorimetric sensor for Ni²⁺ ion," *Sensors Actuators B Chem*, 143, 87-92, 2009.

[3] A. Liang, Q. Liu, G. Wen, Z. Jiang, "The surface-plasmon-resonance effect of nanogold/silver and its analytical applications," *Trends Anal. Chem*, 37, 32-47, 2012.

[4] A.P. V.S, P. Joseph, K.D. S.C.G, S. Lakshmanan, T. Kinoshita, S. Muthusamy, "Colorimetric sensors for rapid detection of various analytes," *Mater. Sci. Eng. C*, 78, 1231-1245, 2017.

[5] T.C. Prathna, N. Chandrasekaran, A.M. Raichur, A. Mukherjee, "Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size," *Colloids Surf. B*, 82, 152-159, 2011.

[6] A. Ravindran, A. Singh, A.M. Raichur, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, "Studies on interaction of colloidal Ag nanoparticles with Bovine Serum Albumin (BSA)," *Colloids Surf. B*, 76, 32-37, 2010.

[7] Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Y. Yin, "A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a "Magic" Reagent?," *J. Am. Chem. Soc*, 133, 18931-18939, 2011.

[8] P. S. Mdluli, N. M. Sosibo, P. N. Mashazi, T. Nyokong, R. T. Tshikhudo, A. Skepu, E. Van Der Lingen, "Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: A molecular

مقدار	خصوصیات تجزیه‌ای
۵/۲	حد تشخیص (μM)*
۱۰/۰ - ۵۰/۰	گستره خطی (μM)
۰/۰۰۲۳	شیب
۰/۰۷۰۴	عرض از مبدأ
۰/۹۹۷۶	ضریب برازش
۱/۷۹	انحراف استاندارد نسبی †

* برابر مقدار انحراف استاندارد اندازه‌گیری شده نمونه شاهد تقسیم بر شیب نمودار کالیبره شدن (n = ۱۰)
 † توسط ده بار اندازه‌گیری باریم با غلظت ۳۰ میکرومولار

۵- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر حضور کاتیون‌های فلزات قلیایی‌خاکی بر نانوذرات نقره اصلاح شده با ال سیستین بررسی شد. روش استفاده شده براساس تغییر در ویژگی رزونانس پلاسمون سطحی نانوذرات نقره بود. پس از اتصال ال سیستین از طریق گروه تیول خود به نانوذرات نقره، با افزوده کردن کاتیون فلزات قلیایی‌خاکی به محلول، این کاتیون‌ها همچون پلی نانوذرات مجاور را به هم متصل می‌کنند و باعث تجمع نانوذرات می‌شوند. این پدیده سریع بوده و تغییر رنگی از زرد به صورتی خواهیم داشت. کاتیون‌های مورد بررسی شامل کلسیم، منیزیم و باریم بودند. حساسیت، حد تشخیص و گستره خطی بدست آمده از این روش برای باریم از منیزیم و کلسیم مناسب‌تر است. بنابراین، با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان از این روش برای اندازه‌گیری یون‌های باریم استفاده کرد. حضور کاتیون‌های فلزات دیگر می‌تواند یک مزاحمت بالقوه در اندازه‌گیری باریم باشد. خوشبختانه با کنترل pH محیط می‌توان تاثیر این‌گونه کاتیون‌ها را در حضور EDTA برطرف نمود. این روش می‌تواند روش شناسایی نوینی برای اهداف تجزیه‌ای باشد.

مراجع

dynamics study,” J. Mol. Struct., 1004, 131-137, 2011.

[9] A. Ravindran, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, “Studies on Differential Behavior of Silver Nanoparticles Towards Thiol Containing Amino Acids,” Curr. NanoSci, 8, 141-149, 2012.



Study of the effect of the alkali and alkaline earth cations on the L-cysteine modified silver nanoparticles and application of it as a colorimetric sensor

Farzad Bamdad*, Zahra Habibi

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Arak, Arak

Abstract: In this work, the effect of alkali and alkaline earth cations on the aggregation of modified silver nanoparticles (AgNPs) was investigated. The cysteine-capped nanoparticles were used as a simple and low-cost colorimetric sensor for detecting alkaline earth metal cation. The determination process was based on the surface plasmon resonance properties of AgNPs, interaction of AgNPs with alkaline earth metal cations in the presence of cysteine molecules induced a red shift in the surface plasmon resonance (SPR) maximum of AgNPs, as a result of nanoparticles aggregation. Consequently, yellow color of AgNPs solution was changed to pink. The examined cations were Mg^{2+} , Ca^{2+} and Ba^{2+} , calibration curve equation, limit of detection and linear range for each cation were obtained and investigated. The best detection limit and sensitivity were observed for Ba^{2+} ions. Thus, the proposed method was applied to the determination of barium ions in aqueous samples. In order to eliminate the interferences due to the presence of other cations, all measurements were carried out at pH 7 and in the presence of appropriate amounts of EDTA as masking agent.

Keywords: Alkali and alkaline earth cations, Silver nanoparticles, Colorimetric sensor, L-cysteine.