



# سنتز سبز نانو زیست حسگرهای نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن به کمک شیر جهت تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳، شناسایی <sup>+3</sup>Fe و باکتری اشرشیا کلی

محمد ثابت\*،'، نعیمه یوسفزاده'، مهدی هاتفی اردکانی' و محمد خانزاده'

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران
 ۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٩٦/١٢/٢١، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٩٧/٠٣/٠٤، تاريخ پذيرش قطعى: ١٣٩٧/٠٣/١٤

#### چکیدہ

در این پژوهش نقاط کوانتومی کربن آلائیده شده با نیتروژن با موفقیت به روش هیدروترمال و به کمک شیر خوراکی سنتز شدند و توسط آنالیز پراش اشعه ایکس، آنالیز پراکندگی اشعه ایکس و طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ مشخصهیابی گردیدند. اندازه ذرات محصول به کمک آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی و میکروسکوپی الکترونی عبوری کمتر از n۰۱ تخمین زده شد. خواص نوری محصول توسط طیف سنجی فرابنفش – مرئی مورد بررسی قرار گرفت و شکاف انرژی به کمک رابطه تائوک Y ۲۶ تخمین زده شد. نور تابی نقاط کربنی سنتز شده به کمک آنالیز فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با اصلاح سطح نقاط کوانتومی کربن توسط پلی اتیلن گلیکول و استیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده جهت تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱ استیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده جهت تجزیه رنگ اسید بلو ۱۳ استیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده جهت تجزیه رنگ اسید بلو ۱۳ تستیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده جهت تجزیه رنگ اسید بلو ۱۳ تستیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده جهت تجزیه رنگ اسید بلو ۱۳ تی استیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده به می گردد. همچنین از نقاط تی استیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نور تابی آنها ۶۵٪ افزایش این با کتری اشر شیا کلی استفاده گردید و تی استفاده گردید و نتایج نشان داد بعد از مدت زمان آله ۱۰۰ تانس امواج فراینفش، رنگ به طور کامل (۲۰۰۰٪) تجزیه می گردد. همچنین از نقاط کربنی سنتز شده به عنوان حسگر جهت شناسایی یون <sup>۲</sup>ه امواج و اینفش، رنگ به طور کامل (۲۰۰۰٪) تو می می تر تو می تو ای نتایج نشان داد نقاط کوانتومی سنتز شده قادر به تشخیص یون ۲۰<sup>4</sup>ه در محدوده غلظتی M۸ ۸۰ - بوده و همچنین گزینه ای مناسب جه شناسایی باکتری اشرشیاکلی در مقادیر اندک می باشند.

#### واژه های کلیدی: نقاط کوانتومی کربن، هیدروترمال، شیر، زیست حسگر، فوتو کاتالیست، نورتابی.

#### ۱- مقدمه

در دهههای گذشته، استفاده از مواد و روش های سبز جهت تولید نانومواد توجه بسیاری از محققین را بـه خـود معطـوف

ساخت. تهیه نانومواد با استفاده از مواد شیمیایی غیرسمی، حلالهای سبز و مواد قابل بازیافت موضوعات مهمی هستند که در سنتز سبز به آنها توجه می گردد [۱]. در بین نانومواد، مواد فلورسانس در صنایع مختلف کاربرد گستردهای پیدا

<sup>\*</sup> **عهدەدار مكاتبات:** محمد ثابت

**نشانی:** رفسنجان، دانشگاه ولیعصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران، صندوق پستی ۵۱۸

m.sabet@vru.ac.ir ، دورنگار: ۳۱۳۱۲۴۱۷ - ۳۱۳۰٬۰۲۴، پست الکترونیکی: ۳۱.sabet@vru.ac.ir

سوز لیزری (Laser ablation) [۱۳] اشاره کرد. همچنین

روش های ماکروويو [۱۴]، تجزیه حرارتی [۱۵]، هیدروترمال [18]، روش های بر پایه قالب [۱۷] و سنتز به کمک پلاسما [۱۸] از جمله روش های یایین به بالا جهت سنتز نقاط کوانتومی کربن میباشند. بسیاری از روش های متداول سنتز نقاط کوانتومی کربن، بسیار گرانقیمت، پیچیده و ملال آور است [۱۳]. بنابر این باید روش سنتزی یافت و استفاده نمود که در عین سادگی، روشی سبز و دوستدار محیط زیست باشد و نیز باید موادی یافت که جایگزین مواد سمی مرسوم باشد. بدين منظور استفاده از روشي سبز جهت توليد نقاط كربني به کمک پیش ماده هایی که در طبیعت وجود دارند، راه حلی کليدي جهت سنتز اين مواد حتى در مقياس صنعتى و بدون توليد هيج گونه آلودگي زيستمحيطي مي باشد [19]. طبيعت منبعي نامتناهي را در اختيار محققان قرار ميدهد تا بتوانند ایدهها و راههای جدید خود را جهت توسعه نانومواد با ساختارها و خصوصيات جديد و دوستدار محيط زيست عملي سازند [۲۰]. به عنوان مثال مي توان به چند کار پژوهشي که در سال های اخیر توسط محققین جهت سنتز نقاط كوانتومي كربن از مواد زيستساز گار انجام شده است اشاره کرد. در سال Meng ۲۰۱۷ و همکارانش، نقاط کوانتومی کربن را به کمک روش هیدروترمال از دانه های سویا سنتز کردند و از آن در سلول های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی بهره بردند و توانستند به بازده ۷/۹۷٪ دست یابند Ye .[۲۱] و همکارانش در سال ۲۰۱۷، به منظور شناسایی يونهای +Hg<sup>2+</sup> و Fe<sup>3+</sup>، نقاط کوانتومی کربن را از پیرولیز یر، زرده و سفیده کبوتر سنتز کردند [۲۲]. در سال ۲۰۱۷ Liu و همكارانش نقاط كوانتومي كربن راجهت تصويربرداري سلولي از هیدروترمال تربچه تهیه کردند [۲۳]. Wang و همکارانش در سال ۲۰۱۶، نقاط کوانتومی کربن را از پشم سنتز کردند و از آن جهت شناسایی علف کش گلیفوزات بهره بردند [۲۴]. همچنین در همان سال نقاط کوانتومی کربن جهت شناسایی یون <sup>+Fe<sup>3+</sup> از هیدروترمال سیبزمینی توسط</sup> Shen و همکارانش سنتز گردید [۲۵]. در سال ۲۰۱۴، Lin و

کردهاند. یکی از نقاط کلیدی در توسعه نانومواد فلورسانس، کشف نقاط کوانتومی بوده است. نقاط کوانتومی دستهای از کریستال های نیمه رسانا هستند که معمولا ابعادی کمتر از ۱۰ نانومتر دارند و دارای مزایایی چون فلورسانس، پایداری نوري، تنظيم شکاف انرژي با اندازه و ترکيب شيميايي و مقاومت در برابر تجزیه متابولیکی در کاربردهای زیستی هستند. نقاط کربنی، پایداری فوتوشیمیایی بالایی دارنـد و در مقایسه با نقاط کوانتومی نیمهرسانا متداول و رنگدانههای آلى، حلاليت آبي بالا، خنثى بودن از نظر شيميايي، سهولت عاملدار کردن، سمیت کم و سازگاری زیستی خوبی از خود نشان میدهند. نتایج حاصل از مطالعات نشان میدهد که هـر دو عامل اندازه و خواص سطح، از فاکتورهمای تاثیرگذار در خواص نقاط كوانتومي كربن و ميزان شكاف انرژي آنها مىباشد. دوپه كردن نقاط كربني با هترو اتمهايي نظير نيتروژن نيز با تغيير ساختار الكترونيكي مي تواند خصوصيات الكترونيكي، شيميايي و خواص سطحي آنها را تحت تاثير قرار دهد، شدت فوتولومينسانس بالا و قابل تنظيم نقاط کربنے، آنھا را برای کاربردھایی ہمچون کاتالیست و ابزارهای تبدیل و ذخیره انرژی مطلوب ساخته است [۱]. نقاط کوانتومی کربن دارای برتری فوقالعادهای نسبت به رنگدانه های آلی و نقاط کوانتومی نیمهرسانای سنتی از نظر انح لال یندیری، عامل دار شدن، میزان سمیت و زیستساز گارپذیری می باشند [۲]. اخیرا تلاش های زیادی به منظور تهيه نقاط كوانتومي كربن آلائيده شده با نيتروژن صورت گرفته است که عمدتا بدلیل خواص فوقالعاده فوتوشیمیایی و فوتوفیزیکی آنها و نیز کاربرد وسیع در تصوير بر داري زيستي، الكتر و كاتاليست، سلول هاي خورشیدی و حسگرها میباشد [۸-۳]. نقاط کوانتومی کربن را مي توان به دو روش بالا به پايين و پايين به بالا سنتز کرد. از جمله روش هاي بالا به ياييني كه تاكنون جهت ساخت اين نقاط مورد استفادہ قرار گرفتہ است مے توان بہ روش ہای اكسيداسيون الكتروشيميايي [٩]، تخليه قوس الكتريكي [١٠]، روش فراصوت [١١]، اکسیداسیون شیمیایی [١٢] و کند و



خريداري شده و بدون هيچ گونه خالص سازي مورد استفاده قـرار گرفتنـد. مـواد اوليـه مـورد اسـتفاده در ايـن پـژوهش عبارتاند از شیر خوراکی پرچرب، استیل استون، پلی اتیلن گلیکول، رنگ اسید بلو ۱۱۳، آب دو بار تقطیر میباشد. همچنین جهت ساخت و مشخصه یابی نقاط کوانتومی کربن از اتوكلاو، آون، حمام اولتراسونيك، سانتريفيوژ، طيفسنجي ف\_رابنفش –مرئے (UV-Vis: Ultraviolet–Visible) مدل PerkinElmer، دستگاه طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) مدل Shimadzu Varian 4300، دستگاه ميكروسكوب الكتروني روبشي گسيل ميداني (FE-SEM) مجهز به آشکارساز اشعه EDX (Energy Dispersive X-ray) مدل TESCAN، دستگاه آنالیز پراش اشعه ایکس XRD (X-ray Diffraction) مدل Panalytical X'pertpro، دستگاه سنجش نورتابی (PL: Photoluminescence) مدل Avantes Spectrometer (Ava Spec-2048 TEC) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss مورد استفاده قرار گرفت. جهت ساخت نقاط كوانتومي كربن با بازده بسيار زياد و شدت نورتابي بالا، ابتدا ۱۰۰ ml شير خوراکي را بدون هیچ گونه اصلاح اولیه در بشر ریخته و آن را درون اتـوکلاو قرار میدهیم. سپس اتوکلاو را به آون منتقل کرده و به مدت زمان h و در دماهای ۱۴۰، ۱۶۰ و C° ۱۸۰ حسرارت میدهیم. بعد از اتمام زمان ۲ h، اجازه میدهیم دمای آن به دمای محیط باز گردد. بعد از آن محصول به دست آمده که شامل پودر و کلوئید هست را توسط سانتریفیوژ جدا می کنیم. پودر را چندین مرتبه با آب دو بار تقطیر و اتانول خالص شستشو میدهیم و در آون در دمای C° ۸۰ به مدت ۸ h خشک می کنیم. لازم به ذکر است کمینه دما جهت سنتز نقاط کوانتومی کربن از شیر دمای C° ۱۶۰ بوده و قبـل از آن محصولی سنتز نگردید. شکل ۱ تصویر کلوئید و پودر نقاط كربني ساخته شده را نشان مي دهد.

همکارانش به کمک عملیات حرارتی تخم میگو موفق به ساخت نقاط کوانتومی کربن شدند و از آنها در تصویربرداری زیستی فلورسنت استفاده کردند [۲۶]. شیر، کلوئیدی است متشکل از چربی درون سیال آبی کـه محتـوی کربوهیدرات و پروتئین بوده که در کنار مواد معدنی تجمع یافتهاند [۲۷]. سالانه صدها میلیون تن شیر در سراسر جهان تولید می گردد که علاوه بر مصرف مستقیم جهت تولید سایر محصولات لبني نظير كره، ماست و ... مورد استفاده قرار می گیرد. جدا از استفاده طولانی از شیر جهت تولید محصولات لبنی، مدت زمان بسیار کوتاهی است که تحقیق روى آن جهت توليد مواد ارزشمند نظير نقاط كربني با شدت نورتابي زياد آغاز شده است [١٩،٢٨]. باكترى اشرشيا كلى (E. coli) يک باکتري بي هوازي، گرم منفي، ميلهاي شکل که عمدتا در روده کوچک موجودات خونگرم وجود دارد. عمدتا كمخطر بوده ولي بعضي از آنها خطرات مهلكي را براي ميزبان خود ايجاد مي كنند [٢٩]. در ايـن كـار پژوهشي نقاط كوانتومي كربن آلائيده شده با نيتروژن با شدت نورتابي زياد به كمك شير خوراكي وباروش ساده و ارزان هیدروترمال سنتز شد و توسط آنالیزهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. بدلیل شدت نورتابی بالای نقاط کربنی ساخته شده، خواص فوتوكاتاليستي، حسكري و زيست حسگري آنها به ترتيب جهت تخريب رنگ اسيد بلو ۱۱۳، شناسایی یون <sup>+4</sup>Fe و شناسایی باکتری اشرشیا کلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد محصول سنتز شده قدرت بسيار زياد جهت تخريب و حذف رنگدانه اسيد بلو ١١٣ را داراست. همچنین قادر به شناسایی یون <sup>+Fe<sup>3+</sup> و باکتری</sup> اشرشیا کلی در مقادیر اندک میباشد.

## ۲- فعالیتهای تجربی

تمام مواد شیمیایی اولیه مورد استفاده از شرکت مرک آلمان

**JR** 



شکل ۱: تصویر محصولات بدست آمده از شیر در فرآیند هیدروترمال.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر الگوی XRD محصول را نشان میده. همان گونه که مشاهده می گردد محصول مورد نظر آمورف بوده و بلورینگی مشخصی ندارد. پیک پهن مشاهده شده در °C، ۲۲، مشخصه اصلی نقاط کوانتومی کربن می باشد، که سنتز نقاط کربنی را تایید میکند. به منظور تایید نتایج بدست آمده از الگوی XRD، از نمونه سنتز شده، آنالیز EDX گرفته شد (شکل ۳). نتایج بدست آمده نشان داد نمونه ساخته شده دارای سه عنصر کربن، اکسیژن و نیتروژن می باشد. وجود عنصر كربن به عنوان عنصر اصلى تشكيل دهنده نمونه، ساخت نقاط كوانتومي كربن را تاييد كرد. همچنين وجود اکسیژن را می توان به علت حضور گروه های کربو کسیل و هیدروکسیل در سطح نمونه نسبت داد. عنصر دیگر مشاهده شده در طیف EDX، نیتروژن می باشد که حضور آن نشان دهنده دویه شدن این عنصر در ساختار نقاط کربنی تهیه شده است. از اینرو با استفاده از نتایج آنالیز XRD و EDX می توان ساخت نقاط كربني آلاييده شده با نيتروژن را تاييد كرد. شکل ۴ آنالیز FT-IR بدست آمده از محصول را نشان میدهد. پیک مشاهده شده در ۳۴۰۹ cm را می توان به ارتعاش کششی گروه OH مربوط دانست که علاوه بر تایید



شکل ۲: الگوی XRD نقاط کوانتومی سنتز شده.



حضور گروه های هیدرو کسیل بر سطح نمونه، نشان دهنده جذب آب توسط آن می باشد. در واقع با ریز شدن اندازه ذرات تشکیل دهنده یک جسم، تعداد اتم های سطحی آن افزایش قابل توجهی می یابد. از اینرو سطح این گونه مواد قادر به جذب رطوبت هوا بوده و در طیف IFT-T آنها قدادر به جذب رطوبت هوا بوده و در طیف IFT-T آنها همواره یک پیک در ناحیه <sup>1</sup>-۳۰ دیده می شود. پیک موجود در <sup>1-</sup>۲۰ ۲۹۲۰ نشان دهنده ارتعاش کششی H-C می باشد. همچنین حضور سه پیک در نواحی ۱۹۵۶، ۱۳۸۵ و می باشد. همچنین حضور سه پیک در نواحی ۱۹۵۶، ۱۳۸۵ و <sup>1-</sup> ۲۰۵۷ در امی توان به ترتیب به جذب ارتعاشی سه گروه نسبت داد که مشابه نتایج حاصل از TT-T نقاط کربنی تهیه شده با دیگر پژوه شگران می باشد [۳۰،۳۱]. همچنین حضور شده با دیگر پژوه شگران می باشد ارتعاش خمشی گروه مدا ال-N-M می باشد [۳۲] تاید دیگری بر حضور نیتروژن در





شکل ٤: طيف FT-IR نقاط کوانتومي سنتز شده.

ساختار کربنی و سنتز نقاط کربنی آلاییده شده با نیتروژن است.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه ساخته شده از آنالیز SEM استفاده گردید (شکل ۵). همان گونه که در شکل ۵a نشان داده شده است محصول از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده است که به یکدیگر چسبیده شده و کلوخههایی را تشکیل دادهاند. علت تجمع ذرات بدلیل انرژی سطحی بسیار زیاد آنها میباشد. در واقع بدلیل اندازه بسیار ریز ذرات بدست آمده، سطح آنها بسیار زیاد بوده و به یکدیگر می چسبند تا انرژی سطحی را به حداقل ممکن برسانند. از آنجائیکه تعیین مرز بین ذرات بـدلیل ابعـاد بسـیار کوچک و تعداد فراوان آنها توسط آنالیز SEM به آسانی امکان پذیر نیست، جهت تحلیل بیشتر از نرمافزار پردازش تصویر Image J استفاده گردید (شکل ۵۵). همان گونه که مشاهده می گردد نمونه ساخته شده از ذرات بسیار ریز که عمدتا کمتر از ۱۰ nm می باشند تشکیل شده است. هیستو گرام اندازه ذرات نشان داد اندازه ذرات عمدتا بین nm ۱-۵ بوده که تاييدي بر ساخت نقاط كوانتومي مي باشد (شكل ۵۵).

به منظور بررسی بیشتر اندازه ذرات محصول ساخته شده، در کنار آنالیز SEM از نمونه مورد نظر آنالیز TEM گرفته شد (شکل ۶). تصویر TEM بدست آمده نشان داد محصول از ذرات با ابعاد بسیار ریز ساخته شده است که بدلیل انرژی سطحی بسیار بالا در کنار یکدیگر تجمع پیدا کردهاند.

خواص ايتيكي نقاط كربني ساخته شده توسط آناليز UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). همان گونه که مشاهده می شود نمونه مورد نظر دارای جذب در ناحیه مرئی می باشد. شکاف انرژی محصول به کمک رابطه تائوک ۲/۲۶ eV بدست آمد. نتايج بدست آمده نشان مىدهد نمونه ساخته شده قادر به جذب در ناحیه مرئی می باشد که به صورت بالقوه كارايي بالاي آن را در كاربردهاي فوتوكاتاليستي تاييد مىكند. خواص نورتابي نقاط كربني بدست آمده توسط آنالیز PL مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). همان گونه که مشاهده می گردد محصول نسبت بـه سـایر مـواد نورتـاب از شدت نورتابی بالاتری برخوردار بوده که بدلیل خطرات بسیار کم آن نسبت به مواد نور تاب بسیار سمی همچون CdS و CdSe می تواند جایگزینی مفیدی برای آنها باشد. طول موج نشر PL به اندازه ذرات سنتز شده وابسته است و با تغییـر اندازه ذرات تغییر می کند. به عنوان مثال نقاط کوانتومی سنتز شده توسط Ye و همکارانش [۲۲] بدلیل ابعاد متفاوت با نقاط کوانتومی سنتز شده در این پژوهش دارای طول موج نشـری متفاوت میباشند. با توجه به نتایج حاصل از PL، در مقابل طول موج تهییج ۳m ۴۶۰ نمونه مورد نظر دارای نشر نورتابی در طول موج ۵۵۰ nm میباشد. به منظور بررسی امکان افزایش شدت نورتابی نقاط کربنی سنتز شده، از استیل استون (ACAC) و پلسی اتسیلن گلیکول (PEG) استفاده گردیسد. همان گونه که در شکل ۸نشان داده شده است، شدت نورتابی نقاط کربنی سنتز شده در حضور ایـن دو اصـلاحگر سطحی، به میزان چشمگیری افزایش می یابد. علت افزایش شدت نورتابی در حضور این دو ماده را می توان به کاهش نقص های سطحی نقاط کربنی اصلاح شده با آنها نسبت داد. در واقع نواقص سطحی به عنوان عامل های کشنده نورتابی در نيمرساناها شناخته مي شوند [٣٣]. اين نواقص به عنوان مکان های تله انداز الکترون عمل کرده و به شدت بر نورتابی نیمرساناها تاثیر منفی می گذارند. با اصلاح سطح نقاط کربنی توسط PEG و ACAC این نواقص تا حدود زیادی اصلاح شده و در نتیجه الکترون برانگیخته هنگام باز گشت به نوار



شکل o: a) تصویر SEM نقاط کوانتومی سنتز شده، b) شکل پردازش شده توسط نرمافزار Image J و c) نمودار هیستو گرام.



شکل **۲: تصویر TEM نقاط کوانتومی سنتز شده.** 



ظرفیت در گیر مکانهای به دام انداز الکترونی نمی گردد و در پی آن شدت نورتابی افزایش مییابد [۳۴]. همچنین علت افزایش قابل توجه شدت نورتابی را میتوان به بزرگ بودن سطح نقاط کربنی نسبت داد که در نتیجه اصلاح توسط اصلاح گرهای مورد استفاده، نواقص سطحی به شدت کاهش یافته و در پی آن شدت نورتابی نقاط کوانتومی افزایش مییابد.



شکل (a :۷ طیف UV-Vis و b) نمودار (αhv)<sup>2</sup> میتاز شده. در برابر hv نقاط کوانتومی سنتز شده.



شکل ۸: طیف نورتابی (PL) نقاط کوانتومی سنتز شده بدون اصلاح سطحی و در حضور PEG و ACAC.

بدلیل شدت بالای نورتابی نقاط کربنی سنتز شده از آنها به عنوان حسگر نوری در تشخیص یون <sup>+Fe<sup>3+</sup></sup> در آب استفاده گردید. بدین منظور، ۵ محلول حاوی ۴ ml نقاط کربنی و یون <sup>+Fe<sup>3+</sup></sup> با غلظتهای مختلف ۰، ۴۰،۲۰، ۶۰ و μM م

گردید و نورتابی محلولهای بدست آمده توسط آنالیز PL با طول موج تهییج ۴۶۰ nm مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت یون <sup>+Fe<sup>3+</sup> شدت نورتابی با نشر</sup> ۵۵۰ nm به طور منظم و خطی کاهش می یابد. شکل ۹ شدت نورتایی محلول های ساخته شده را در مقابل غلظت یون <sup>+Fe<sup>3+</sup></sup> نشان مي دهد. همان گونه که مشاهده مي گردد رابط ه خطي مطلوبی بین افزایش غلظت یون <sup>+Fe3</sup> تا MM ۸۰ و کاهش شدت PL وجود دارد (R<sup>2</sup>=۰/۹۷۷) (شکل ۹۵) و ایس رابطه زمانی که غلظت <sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup> به ۶۰ μM می رسد مطلوب تر می گردد (R<sup>2</sup>=•/۹۹۷) (شکل ۹b). از اینرو می توان نتیجه گرفت نقاط کوانتومی سنتز شده حسگرهای مناسبی جهت شناسایی و تشخیص <sup>+4</sup> Fe<sup>3+</sup> می باشد. کاهش شدت PL در حضور Fe<sup>3+</sup> را می توان به کی لیت یون مذکور با گروه ای سطحی نقاط کربنی نسبت داد [۳۰]. در واقع با برهمکنش یون <sup>+4</sup>Fe با گروههای سطحی، الکترون زوج اکسیتون تولید شـده در اثر تابش به سرعت به يـون <sup>+Fe3</sup> منتقـل شـده و نشـر آن متوقـف می گردد. می توان گفت بدلیل ابعاد بسیار ریز نقاط کوانتـومی مورد استفاده، سطح در دسترس و نیز گروه های سطحی آن بسیار زیاد بوده که باعث می شود یون <sup>+Fe<sup>3+</sup> در غلظت های</sup> بسیار اندک نیز منجر به کاهش شدت نورتابی از طریق برهمکنش با گروههای سطحی شود. حد غلظتی شناسایی شده توسط نقاط کربنی سنتز شده (۸۰ μ۸-۰) نسبت به نقاط کربنی که توسط Wu و همکارانش از ویتامین B1 سنتز گردید (۰/۱-۳/۳ mM) کمتر بود که می توان علت آن را به اندازه کوچکتر، خلوص بیشتر و نیز سطح در دسترس بیشتر نقاط کوانتومی سنتز شده در این پژوهش نسبت داد. نقاط کوانتومی کربن قادر به شناسایی سایر یون،های فلزی نیز می باشند. به عنوان مثال Zhang و همکارانش [۳۶] از نقاط کربنی سنتز شده جهت شناسایی یون <sup>+H</sup>g<sup>2+</sup> استفاده کردند. شناسایی باکتری اشرشیا کلی یکی دیگر از کاربردهای نقاط کربنی سنتز شده بدلیل شدت نورتابی بالای آنها بود که مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور باکتری اشرشیا کلی در محيط آزمايشگاه كشت داده شد و يس از آن مقدار بسيار



محدوده غلظتی، A۰ μM (a محدوده غلظتی، a) محدوده غلظتی، a

کمی از آن در محیط بافری حل گردید. سپس به صورت سریالی محلول باکتری رقیق گردید تا رقت معینی (<sup>۶</sup>-۱۰) از محلول باکتری بدست آمد. پس از آن مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۵۰، محلول باکتری بدست آمد. پس از آن مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۵۰، مرحداگانه به ۳۱ کلوئید نقاط کربنی اضافه گردید و توسط آنالیز PL مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با اضافه شدن محلول باکتری به کلوئید کربنی، شدت نورتابی اضافه شدن محلول باکتری به کلوئید کربنی، شدت نورتابی کاهش می بابد (شکل ۱۰). کاهش شدت نورتابی با افزایش غلظت باکتری از رابطه خطی خوبی پیروی کرد و نشان داد میکروار گانیسم ها نیز می باشند. در واقع می توان گفت در گیر شدن باکتری با گروههای سطحی نقاط کربنی منجر به کاهش شدت IP می باشد و هر چه میزان باکتری بیشتر باشد، این خلاوه بر باکتری اشرشیا کلی، انواع دیگری از باکتری ها و نیز علاوه بر باکتری اشرشیا کلی، انواع دیگری از باکتری ها و نیز







سلول های سرطانی را شناسایی کرد. به عنوان مثال Lai همکارانش [۳۷] به کمک نقاط کربنی سنتز شده علاوه بر شناسایی باکتری اشرشیا کلی به شناسایی سلول های سرطانی پرداختند. به منظور بررسی خواص فوتو کاتالیستی نمونه ساخته شده، تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور نقاط کوانتومی کربن تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار مشاهده می گردد بعد از ۳۰ سا ۲ رنگ به طور کامل تجزیه شده که نشان از عملکرد فوتو کاتالیستی بسیار مناسب نقاط شده که نشان از عملکرد فوتو کاتالیستی بسیار مناسب نقاط بزرگ جهت قرار گرفتن مولکول های رنگدانه فراهم می کند که منج به افزایش قابل توجه فعالیت فوتو کاتالیستی نمونه



می شود. در واقع با برخورد فو تون به نمونه موردنظر زوج الکترون – حفره ایجاد شده که خود باعث ایجاد گونه های اکسید فعال نظیر 20<sub>2</sub>H و <sup>-</sup>OH می گردد و طی واکنش رادیکالی و نیز اکسیداسیون باعث تجزیه رنگ مورد نظر و آزاد شدن N2 می گردد. فعالیت فو تو کاتالیستی نقاط کوانتومی کربن توسط سایر پژوهشگران نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در سال ۲۰۱۷، Ke و همکارانش [۳۸] نقاط کوانتومی کربن را به کمک ویتامین C سنتز کردند و تجزیه رنگ متیلن بلو را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد نقاط کربنی قادر به تجزیه رنگ متیلن بلو بعد از گذشت نقاط کربنی میاشند.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نقاط کوانتومی کربن با شدت نورتابی بالا با استفاده از شیر خوراکی و به کمک روش هیـدروترمال سنتز گردید. آنالیز XRD ساخت ماده کربنی را تایید کرد و نشان داد محصول بدست آمده فاقد بلورينگی است. آناليز EDX و FT-IR نشان داد که نقاط کربنی ساخته شده به عنصر نیتروژن آلاييده است. همچنين فهميده شد در سطح نقاط كوانتومي بدست آمده گروههای هیدروکسی و آلکوکسی وجود دارد. آنالیز SEM نشان داد محصول از ذرات بسیار کوچک تشکیل شدہ که بدلیل انرژی سطحی بسیار بالا به یک دیگر چسبیده و کلوخههایی را ایجاد میکند. به کمک نرمافزار پردازش تصویر Image J اندازه ذرات در حدود nm اندازه تخمین زده شد. جهت تایید نتایج SEM از نمونه سنتز شده آنالیز TEM گرفته شد و نتایج حاصل از SEM مورد تایید قرار گرفت. خواص نوری نقاط کوانتومی بدست آمده به کمک آنالیز UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت و فهمیده شد محصول سنتز شدہ دارای شکاف انرژی ۲/۲۶ eV است کے قادر به جذب نور در ناحيه مرئي بوده و از اينرو جهت استفاده به عنوان فوتو كاتاليست مطلوب است. خواص فوتو کاتالیستی نمونه به کمک تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور نور فرابنفش مورد بررسي قرار گرفت و نتيجه گرفته

شد ماده سنتز شده داراي ويژگي فوتو كاتاليستي بسيار مناسبي است به طوری که قادر به تجزیه رنگ مورد نظر در کمتر از min میباشد. از آنجائیکه اصلی ترین ویژگی حسگرهای نوري شدت نورتابي بالا مي باشد، نورتابي نمونه سنتز شده به کمک آنالیز PL مورد بررسی قرار گرفت و متوجه گردیـد شدت نورتابی نقاط کوانتومی بدست آمده قابل مقایسه با مواد نورتاب سمی نظیر CdS و CdSe است. بدلیل افزایش دقت حسگری نقاط کوانتومی ساخته شده، این ذرات به کمک پلی اتیلن گلیکول و استیل استون اصلاح گردیدند که نتیجه آن افزایش شدت نورتابی نقاط کوانتومی بود. از نمونه سنتز شده به عنوان حسگر جهت شناسایی یون <sup>+3</sup>Fe و به عنوان زیست حسگر جهت شناسایی باکتری اشر شیا کلی استفاده گردید. نتایج نشان داد نقاط کوانتومی کربن سنتز شده قادر به شناسایی Fe<sup>3+</sup> در محدوده غلظتی M-۰. میباشند. حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محیط آبی نشان مىدهد اين محصول بهصورت بالقوه كارايي بالايي در حذف میکروار گانیسمها از پسابها و آب آشامیدنی دارد. می توان نتيجه گرفت بدليل ابعاد بسيار ريز نقاط كوانتومي سنتز شـده، سطح در دسترس آنها بسیار زیاد بوده که منجر به ایجاد چنین خواص و کاربردهای فوقالعادهای می گردد. سطح زیاد بدلیل افزایش جذب مولکول های رنگدانه بر سطح نقاط کوانتومی فعالیت فو تو کا تالیستی را افزایش میدهد. همچنین شناسایی یون فلزی و باکتری بدلیل ازدیاد گروه های سطحی نقاط کوانتومی، در غلظتهای بسیار پایین صورت می گیرد. در پایان میتوان نتیجه گرفت که به کمک مادهای در دسترس و فراوان نظیر شیر می توان مادهای گرانبها با خواص فوقالعاده ساخت و آن را جایگزین مواد نورتاب متداول با سمیت زیاد نمود.

## مراجع

 I. Hussain, N. Singh, A. Singh, H. Singh, S. Singh, Biotechnology letters, 38, 2016, 545.
 P. Zhang, Z. Xue, D. Luo, W. Yu, Z. Guo, T. Wang,

[2] F. Zhang, Z. Aue, D. Luo, W. Fu, Z. Guo, T. Wang, Analytical chemistry, **86**, 2014, 5620.

[3] Y. Xu, M. Wu, Y. Liu, X.Z. Feng, X.B. Yin, X.W. He, Y.K. Zhang, *Chemistry-A European Journal*, **19**, 2013, 2276.

- [22] Q. Ye, F. Yan, Y. Luo, Y. Wang, X. Zhou, L. Chen, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **173**, 2017, 854.
- [23] W. Liu, H. Diao, H. Chang, H. Wang, T. Li, W. Wei, Sensors and Actuators B: Chemical, 241, 2017, 190.
- [24] L. Wang, Y. Bi, J. Hou, H. Li, Y. Xu, B. Wang, H. Ding, L. Ding, *Talanta*, **160**, 2016, 268.
- [25] J. Shen, S. Shang, X. Chen, D. Wang, Y. Cai, *Materials* Science and Engineering: C 76, 2017, 856
- Science and Engineering: C, 76, 2017, 856.
  [26] P.Y. Lin, C.W. Hsieh, M.L. Kung, L.Y. Chu, H.J. Huang, H.T. Chen, D.C. Wu, C.H. Kuo, S.L. Hsieh, S. Hsieh, *Journal of*
- *biotechnology*, **189**, 2014, 114. [27] A. Gentili, F. Caretti, "Vitamin A and Carotenoids", Royal
- [27] A. Gentili, F. Caretti, "Vitamin A and Carotenoids", Royal Society of Chemistry, 2012.
- [28] D. Wang, X. Wang, Y. Guo, W. Liu, W. Qin, RSC Advances, 4, 2014, 51658.
- [29] H. Safardoust-Hojaghan, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, M. Hassanpour, *Journal of Molecular Liquids*, **241**, 2017, 1114.
- [30] L. Wang, W. Li, B. Wu, Z. Li, S. Wang, Y. Liu, D. Pan, M.
   Wu, *Chemical Engineering Journal*, 300, 2016, 75.
- [31] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan,
  Z. Zhao, Z. Xie, Z. Sun, *Nanoscale*, 5, 2013, 12272.
- [32] N. Li, A. Than, X. Wang, S. Xu, L. Sun, H. Duan, C. Xu,
- P. Chen, *ACS nano*, **10**, 2016, 3622.
- [33] V.I. Klimov, "Semiconductor and metal nanocrystals:
- synthesis and electronic and optical properties", CRC Press, 2003.[34] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, *The Journal of*
- Physical Chemistry B, 109, 2005, 22126.
  [35] F. Wu, M. Yang, H. Zhang, S. Zhu, X. Zhu, K. Wang,
- *Optical Materials*, **77**, 2018, 258.
- [36] R. Zhang, W. Chen, Biosensors and Bioelectronics, 55, 2014, 83.
- [37] I.P.J. Lai, S.G. Harroun, S.Y. Chen, B. Unnikrishnan, Y.J. Li, C.C. Huang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **228**, 2016, 465
- [38] J. Ke, X. Li, Q. Zhao, B. Liu, S. Liu, S. Wang, *Journal of colloid and interface science*, **496**, 2017, 425.

- [4] J. Niu, H. Gao, Journal of Luminescence, 149, 2014, 159.
- [5] S. Dey, P. Chithaiah, S. Belawadi, K. Biswas, C. Rao, *Journal of Materials Research*, **29**, 2014, 383.
- [6] Z. Yang, M. Xu, Y. Liu, F. He, F. Gao, Y. Su, H. Wei, Y. Zhang, *Nanoscale*, **6**, 2014, 1890.
- [7] Q.Q. Shi, Y.H. Li, Y. Xu, Y. Wang, X.B. Yin, X.W. He,Y.K. Zhang, *Rsc Advances*, 4, 2014, 1563.
- [8] J. Niu, H. Gao, L. Wang, S. Xin, G. Zhang, Q. Wang, L.
- Guo, W. Liu, X. Gao, New Journal of Chemistry, **38**, 2014, 1522.
- [9] M. Liu, Y. Xu, F. Niu, J.J. Gooding, J. Liu, Analyst, 141, 2016, 2657.
- [10] S. Dey, A. Govindaraj, K. Biswas, C. Rao, *Chemical Physics Letters*, **595**, 2014, 203.
- [11] S.Y. Park, H.U. Lee, E.S. Park, S.C. Lee, J.W. Lee, S.W. Jeong, C.H. Kim, Y.C. Lee, Y.S. Huh, J. Lee, *ACS applied materials & interfaces*, **6**, 2014, 3365.
- [12] J. Wang, S. Sahu, S.K. Sonkar, K.N. Tackett, K.W. Sun, Y. Liu, H. Maimaiti, P. Anilkumar, Y.P. Sun, *RSC Advances*, **3**, 2013, 15604.
- [13] D. Reyes, M. Camacho, M. Camacho, M. Mayorga, D. Weathers, G. Salamo, Z. Wang, A. Neogi, *Nanoscale research letters*, **11**, 2016, 424.
- [14] Y. Liu, N. Xiao, N. Gong, H. Wang, X. Shi, W. Gu, L. Ye, *Carbon*, **68**, 2014, 258.
- [15] B.C. Martindale, G.A. Hutton, C.A. Caputo, E. Reisner, *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 2015, 6018.
- [16] W. Wang, Y. Ni, Z. Xu, *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 2015, 303.
- [17] H. Li, Y. Zhu, H. Cao, X. Yang, C. Li, *Materials Research Bulletin*, 48, 2013, 232.
  [18] C.X. Li, C. Yu, C.F. Wang, S. Chen, *Journal of materials*
- [18] C.X. Li, C. Yu, C.F. Wang, S. Chen, *Journal of materials science*, **48**, 2013, 6307.
- [19] L. Wang, H.S. Zhou, Analytical chemistry, 86, 2014, 8902.
- [20] Q. Liang, W. Ma, Y. Shi, Z. Li, Carbon, 60, 2013, 421.
- [21] Y. Meng, Y. Zhang, W. Sun, M. Wang, B. He, H. Chen, Q. Tang, *Electrochimica Acta*, **257**, 2017, 259.