



سنتر نقاط کوانتومی گرافن تیول دار و کاربرد آن در اندازه‌گیری یون جیوه

محمود روشنی^{۱*} | مرضیه شگری^۲ | سمیه فرخی^۳

^{۱,۲} گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام
^۳ گروه صنایع شیمیایی، مرکز آموزش علمی کاربردی دهلران، ایلام

چکیده: در این پروژه ابتدا نقاط کوانتومی گرافن تیول دار سنتز شد. شناسایی ماده سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه انجام شد و مشخص شد که نقاط کوانتومی با موفقیت سنتز شده است. در ادامه نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داد که اندازه نقاط کوانتومی زیر ۵۰ نانومتر می‌باشد. در این مطالعه، تیول دار شدن نقاط کوانتومی گرافن به وسیله سیستمین انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که کمک نقاط کوانتومی گرافن تیول دار، مقادیر بسیار ناچیز جیوه قابل شناسایی می‌باشد. برای این منظور، فرایند فرونشانی نورتابی نقاط کوانتومی گرافن تیول دار مورد بررسی قرار گرفت. حد تشخیص روش $0.16 \mu\text{M}$ و محدوده خطی غلظت $0.5 \mu\text{M}$ تا 1.0 mM تعیین شد. سرانجام کاربرد این نانو ذرات برای اندازه‌گیری جیوه در نمونه‌های حقیقی و گزینش‌پذیری روش با نتایج رضایت‌بخشی مورد مطالعه قرار گرفت.

واژگان کلیدی: یون جیوه، نقاط کوانتومی گرافن تیول دار، نشر نورتابی، طول موج تحریکی.

m.roushani@ilam.ac.ir

۱- مقدمه

سریع در بدن موجودات زنده، سبب انسداد سایت‌های آنزیم‌ها شده و با مداخله در سنتز پروتئین‌ها از خطرناک‌ترین فلزات سنگین می‌باشد [۴]. علاوه بر این برخی اثرات جیوه در بدن انسان عبارتند از اختلال عصبی، افسردگی، تهوع، استفراغ، درد قفسه سینه، عمل ریوی و کلیوی و تنگی نفس [۵ و ۶]. منابع اصلی یون‌های جیوه در اکوسیستم‌های آبی متفاوت بوده و شامل فاضلاب کلر، پالایشگاه‌های نفت، نیروگاه‌های تولید برق، داروسازی، تولید کاغذ و خمیر کاغذ، رنگ، لاستیک و کودهای صنعتی است [۷].

فرآیندهای غشایی، اسمز معکوس، رسوب شیمیایی، تبادل یونی، استخراج شیمیایی، انعقاد و لخته‌سازی و جذب روی کربن فعال، برخی از متداول‌ترین فرآیندها هستند که برای حذف فلزات سنگین مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸]. کاربرد هر کدام از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌هایی دارد. بسیاری از روش‌های فوق

فلزات سنگین برای گیاهان و جانوران آبی حتی در غلظت‌های پایین سمی است. محیط فاضلاب‌های صنایع مختلف، حاوی مقادیر زیادی از فلزات سنگین هستند و سبب ایجاد آلودگی‌های شدید در منابع آب می‌شوند. غیرقابل تجزیه بودن فلزات سنگین و تمایل آن‌ها به تجمع در بدن موجودات زنده سبب شده است آن‌ها را از دیگر آلاینده‌های سمی متمایز کند. بنابراین حذف فلزات سنگین از فاضلاب‌ها موضوع مهمی در بهداشت عمومی جامعه محسوب می‌شود. بر اساس بررسی‌های سازمان‌های بهداشت عمومی در دنیا مشخص شده است که تعداد زیادی از مردم در معرض مخاطرات بهداشتی ناشی از فلزات سنگین قرار دارند [۱-۳]. جیوه یکی از مهم‌ترین فلزات سنگین آلوده‌کننده محیط زیست می‌باشد که به دلیل ورود به زنجیره غذایی و تجمع

ژاو و همکارانش در سال ۲۰۱۵، پروبی با استفاده از نقاط کوانتومی گرافن برای اندازه‌گیری دوپامین گزارش کردند [۲۹]. یک روش ساده و سریع تجزیه و تحلیل برای یون‌های عناصر سنگین استفاده از نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) به عنوان یک پروب فلئورسنت توسعه داده شده است. نانو ذرات مبتنی بر کربن، خاصیت نورتایی بسیار بالایی دارند. علاوه بر این گروه‌های عاملی سطح کربن با پیوند کووالانسی با مولکول‌های مختلف، سنتز نانوساختارهای کربنی با حلالیت کنترل‌شده در حلال‌های مختلف را ممکن می‌سازد. همچنین سمیت کمتر نقاط کوانتومی گرافن این روش را نسبت به روش‌های دیگر حائز اهمیت کرده است.

در پژوهش حاضر، نقاط کوانتومی گرافن تیول‌دار به روش اکسیداسیون سنتز و سپس با تکنیک‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز FT-IR و میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM شناسایی شدند. نقاط کوانتومی گرافن تیول‌دار-thio GQDs در نتیجه‌ی لومینسانس شدید و قابلیت حل شدن بالایی خود در حلال قطبی مانند دی‌متیل فرمامید DMF و اتانول می‌توانند دارای اهمیت برجسته‌ای برای کاربردهایی مانند اندازه‌گیری فلزات سنگین باشد. علاوه بر این نقاط کوانتومی گرافن استفاده شده در این تحقیق به علت دارا بودن ابعاد نانو و در نتیجه مساحت سطح بالاتر در مقایسه با سایر جاذب‌های کربنی، دسترسی به ظرفیت جذب بالاتر جیوه را پس از اصلاح سطحشان با گروه‌های عاملی تیول امکان‌پذیر نمودند، درصد بالایی از جیوه موجود در نمونه را حذف نموده و مقدار آن را کاهش داد. تا حدی که پساب مذکور دیگر خطر جدی برای محیط زیست ندارد. کارایی پروب سنتز شده در تعیین مقدار یون جیوه در نمونه‌های طبیعی از آب رودخانه به عنوان نمونه حقیقی، نشان داد که روش ارائه شده به خوبی قادر است غلظت یون جیوه را در بافت‌های پیچیده با صحت بسیار خوبی اندازه‌گیری کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

تمام مواد شیمیایی شامل اسید نیتریک با خلوص تجزیه‌ای ۶۵٪ و اسید سولفوریک با خلوص تجزیه‌ای ۹۵٪ از شرکت مرک

پیچیده و برخی دیگر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند. برخی از این روش‌ها نیازمندی‌های قانونی برای دفع فاضلاب در محیط را فراهم نمی‌کنند و مشکلات دفع لجن را به همراه دارند. این در حالی است که امروزه موضوع استفاده از بسترهای کم هزینه برای حذف فلزات به صورت کاملاً برجسته‌ای مورد توجه قرار گرفته است [۱۶-۹].

نقاط کوانتومی گرافن، صفحات گرافن کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. نقاط کوانتومی گرافن به دلیل اندازه کوچکشان دارای خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردی مانند به دست آوردن گستره وسیعی از طول موج‌های گسیل تنها با تغییر اندازه ذرات، بازدهی نورتایی بالا، پایداری نوری، جذب پهن و گسیل نورتایی باریک هستند که اخیراً مورد توجه بسیاری قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۹]. نقاط کوانتومی نسبت سطح به حجم بالایی دارند. بنابراین، سطح نقش مهمی را در خصوصیات نوری به خصوص بازدهی نورتایی آن‌ها دارد. وجود پیوندهای آزاد بر روی سطح و نقص‌های سطحی باعث به دام انداختن نور تحریکی می‌شود و در نتیجه کاهش بازدهی را به همراه دارد [۲۰]. به منظور افزایش بازدهی نورتایی و پایداری لازم است بر روی سطح نقاط کوانتومی پوسته‌ای از ماده معدنی تشکیل شود. انتخاب ماده معدنی در پایداری و افزایش بازدهی نورتایی نقاط کوانتومی هسته-پوسته از اهمیت زیادی برخوردار است. نقاط کوانتومی گرافن معمولاً از طریق اکسیداسیون قوی، روش هیدروترمال یا روش الکتروشیمیایی از منابع کربن مانند گرافیت، اکسید گرافن و لیاف کربن تهیه می‌شوند [۲۱-۲۴].

دامنه کاربرد نانوساختارها در ساخت حسگرها و تعیین مواد روز به روز گسترده‌تر می‌شود [۲۶ و ۲۵]. در سال‌های اخیر، نانوذرات نیمه‌هادی و یا نقاط کوانتومی (QDs) به عنوان پروب فلئورسنت برای ساخت حسگرهای فلئورسنت جدید توسعه یافته‌اند. به عنوان مثال در مطالعه‌ای توسط رجبی و همکاران در سال ۲۰۱۳، یک روش طیف‌سنجی فلوریمتری با استفاده از نقاط کوانتومی سولفید روی جفت شده با منگنز برای تعیین انتخابی و حساس یون سولفید در محلول آبی گزارش شده است [۲۷]. لی و همکارانش در سال ۲۰۱۵ با استفاده از نقاط کوانتومی گرافن موفق شدند پروبی برای اندازه‌گیری یون آهن طراحی کنند [۲۸].

در ابتدا ۰/۱ گرم نانولوله‌های کربنی چند دیواره را در ۱۰ میلی‌لیتر مخلوط $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ با نسبت (۱:۳) حل شد و به مدت ۶ ساعت در حمام اولتراسونیک با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. محلول سیاه رنگ حاصل با آب دو بار تقطیر رقیق نموده و به مدت یک شبانه روز نگهداری شد. سپس با یک فیلتر μm ۰/۰۵، تحت خلا فیلتر نموده و یک رسوب سیاه رنگ اکسید نانولوله‌های کربنی ox-CNT حاصل شد.

آب دیونیزه، اتانول و دی‌متیل فراماید (DMF) را به نسبت ۱:۱ مخلوط کرده و رسوب ox-CNT به آن اضافه شد. در ادامه ۱ میلی‌لیتر از محلول اتانولی ۱ میلی‌مولار سیستامین را به سوسپانسیون اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت اجازه داده شد، تا دکانته شود. بعد از ۲۴ ساعت رسوب ox-GQD به وسیله فیلتراسیون که حاوی فیلتر تفلونی ۲۰۰ نانومتر بود از محلول جداسازی شد. در مرحله آخر دی‌سیکلوهگزیل کربو دی‌ایمید (DCC) محلول در DMF (۱۰ میلی‌مولار) به آن افزوده شد تا واکنش آغاز شود.

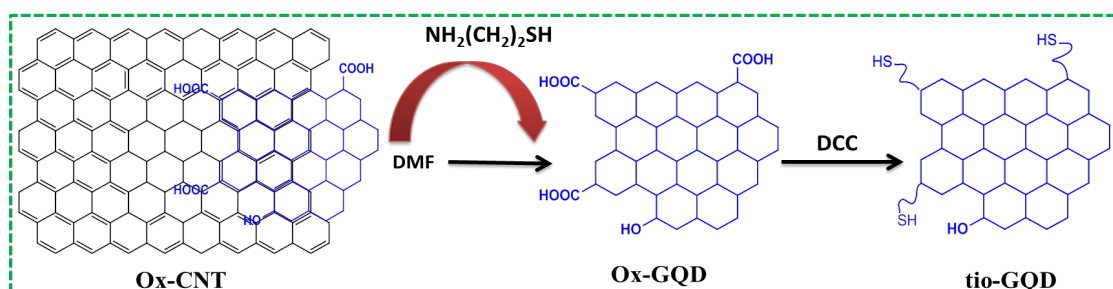
در این سنتز GQD توسط سیستامین تیول‌دار می‌شود، افزایش مولکول‌های سیستامین بین GQD و دیواره‌ی CNTs می‌تواند اتصال $\pi-\pi$ را کاهش داده و منجر به جداسازی GQD شود. دی‌متیل فراماید به این دلیل استفاده می‌شود که بهره کوانتومی thio-GQD در DMF بالاتر از اتانول است که انحلال بهتر thio-GQD در دی‌متیل فراماید موجب کاهش خود فرونشانی می‌شود. thio-GQD محلول‌های کلوییدی پایداری را در حلال‌های مختلفی از جمله اتانول و DMF تشکیل می‌دهد. همچنین از DCC به عنوان عامل کوپلینگ در این سنتز استفاده می‌شود [۳۰]. فرایند سنتز نقاط کوانتومی گرافن در شکل (۱) آورده شده است.

(آلمان) خریداری شده و بدون نیاز به خالص‌سازی، مورد استفاده قرار گرفتند. نانولوله‌های کربنی چند دیواره و محلول‌های استاندارد مورد نیاز شامل اتانول، دی‌متیل فراماید و همچنین محلول سیستامین مورد نیاز از طریق انحلال (یک میلی‌لیتر از محلول یک میلی‌مولار اتانولی) و محلول دی‌سیکلوهگزیل کربوادی‌ایمید از انحلال ۱۰ میلی‌مولار دی‌متیل فراماید نیز از شرکت مرک تهیه شدند.

مطالعات نورتابی thio-GQDs با استفاده از دستگاه فلوتورسانس مدل Cary Eclipse، انجام شد. طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) در گستره ۳۵۰۰-۵۰۰ به وسیله دستگاه Bruker Germany مدل VERTEX 70 با استفاده از قرص پتاسیم برمید به دست آمد. سایر دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده شامل یک دستگاه اولتراسونیک (CLEANER) مدل VGT-1730 QTL ساخت کشور کره، pH متر دیجیتالی مدل ۸۲۷ ساخت شرکت Metrohm کشور سوئیس مجهز به الکتروود ترکیبی کالومل-شیشه به کار گرفته شد. جهت وزن کردن نمونه‌ها از یک ترازوی تجزیه‌ای مدل G-R-200 ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. همچنین بررسی مورفولوژی نقاط کوانتومی گرافن با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM120 ساخت شرکت Philips، در ولتاژ 100KV انجام شد و فیلتر تفلونی ۲۰۰ نانومتر تهیه شده از شرکت مرک برای حذف CNTs و جمع‌آوری ox-GQD استفاده شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- روش تهیه نقاط کوانتومی گرافن تیول‌دار



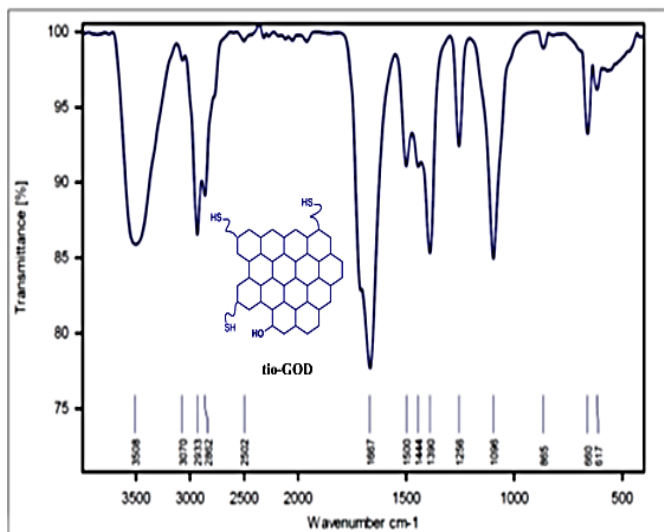
شکل ۱: مراحل مختلف سنتز thiol-GQDs

۳- نتایج و بحث

برخی یون‌های دیگر همانند Cu^{2+} و Ag^+ نیز ممکن است بر روی سطح GQD جذب شوند اما تشکیل پیوند یون در Hg^{2+} قوی‌تر است. از این رو انتقال الکترونی و فرونشانی نورتابی قوی‌تر خواهد بود. مکانیسم عمل در شکل ۲ نشان داده شده است.

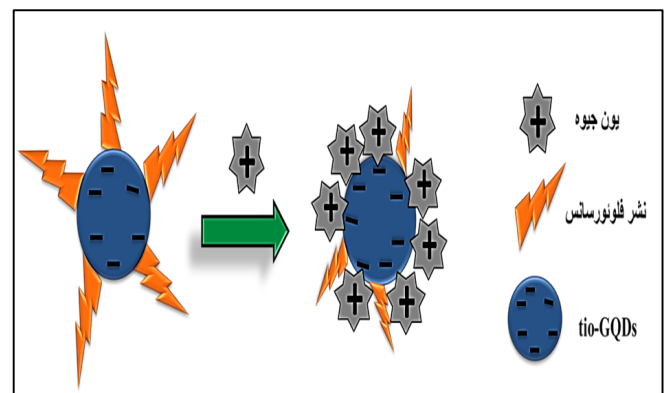
۳-۱- بررسی نقاط کوانتومی thio-GQDs سنتز شده

نقاط کوانتومی thio-GQDs سنتز شده با تکنیک‌های طیف-سنجی مادون قرمز (FT-IR) و میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مورد مطالعه قرار گرفت. در شکل ۳ طیف FT-IR نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۳ مشخص است، پیک ضعیف در عدد موجی 2500 cm^{-1} مربوط به گروه S-H است. پیک گروه عاملی روی سطح GQDs در ناحیه 3500 cm^{-1} ظاهر شده و پیک‌های 2862 cm^{-1} و 2933 cm^{-1} مربوط به CH_2 آلیفاتیکی می‌باشد. همچنین پیک مربوط به گروه کربونیلی در 1667 cm^{-1} ظاهر شده است. علاوه بر این مورفولوژی و اندازه ذرات thio-GQDs به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مورد مطالعه قرار گرفت. تصویر TEM از thio-GQDs نیز در شکل ۴ نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات کمتر از 50 nm بوده است.



شکل ۳: طیف FT-IR از thio-GQD

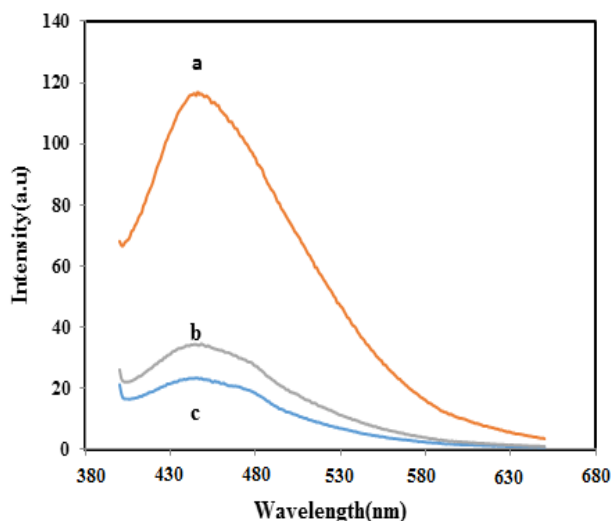
در این پروژه نقاط کوانتومی گرافن تیول‌دار، مطابق بخش قبل سنتز گردید. نورتابی این نقاط کوانتومی را می‌توان به گروه‌های عاملی نسبت داد هم چنین اندازه‌ی thio-GQD در گستره نانو می‌باشد و از این رو حرکت الکترون‌ها در تمام ابعاد محدود می‌باشد. علاوه بر این نوارهای الکترونی به وسیله سطوح گسسته جایگزین می‌شود و این امر منجر به تشکیل ویژگی‌های درخشانی می‌شود. این مولکول‌ها را می‌توان با جذب UV در 365 nm برانگیخته کرد. درجه اکسایش thio-GQD، نسبت گروه‌های عاملی مختلف روی سطح و اندازه نقطه کوانتوم ممکن است بر طول موج نشر اثر بگذارد. نورتابی thio-GQD در واکنش با نمک $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ فرونشانی می‌کند، به این دلیل که یون‌های Hg^{2+} با بار مثبت بر روی سطح thio-GQD دارای بار منفی جذب می‌شود که این امر به خاطر برهمکنش‌های الکترواستاتیک در طول فرآیند فرونشانی می‌باشد. فرونشانی به طور معمول به انتقال غیرتابشی انرژی اطلاق می‌شود که از گونه در حالت برانگیخته به سایر گونه‌های موجود در محیط اطرافش اتفاق می‌افتد. خاموشی به سرعت نفوذ، دما و ویسکوزیته محلول وابسته است. یون Hg^{2+} نورتابی نقاط کوانتومی گرافن را به خاطر تسهیل باز ترکیب الکترون/حفره و نابودی از طریق فرآیند موثر انتقال الکترون فرو می‌نشاند. الکترون‌های حالت برانگیخته GQD به LUMO کاتیون جیوه انتقال می‌یابد و سپس الکترون‌ها به حالت پایه GQD در انتقال بدون تابش باز می‌گردد.



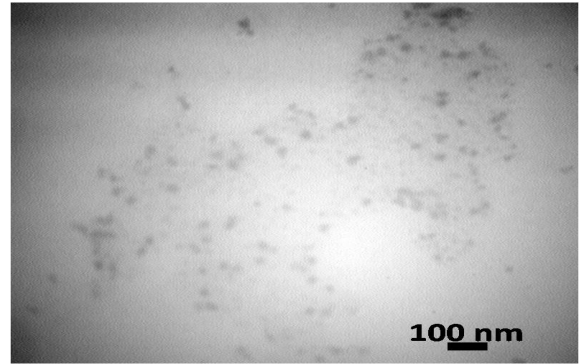
شکل ۲: مکانیسم خاموشی نورتابی thio-GQDs توسط یون جیوه

۳-۳- بررسی طیف نشری نورتابی thio-GQDs در حضور یون جیوه

برای نشان دادن اینکه یون جیوه نورتابی thio-GQDs را تحت تاثیر قرار می‌دهد، طیف نورتابی thio-GQDs در حضور و عدم حضور یون جیوه ثبت گردید. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، پیک نشری در ناحیه ۴۵۰nm مربوط به thio-GQDs است (طیف a). طیف‌های b و c به ترتیب مربوط به حضور Hg^{2+} در thio-GQDs در $50 \mu\text{L}$ و $100 \mu\text{L}$ می‌باشد. همانطور که در شکل نشان داده شده اضافه کردن یون جیوه به محیط منجر به فرونشانی سریع نورتابی thio-GQDs می‌شود که با افزایش غلظت یون جیوه، فرونشانی هم بیشتر شده و شدت نشر نورتابی thio-GQDs بیش‌تر فرو نشانده می‌شود. این پدیده به این دلیل است که یون‌های Hg^{2+} با بار مثبت بر روی سطح thio-GQDs دارای بار منفی جذب می‌شود که این امر به خاطر فعل و انفعال الکترواستاتیک در طول فرآیند فرونشانی می‌باشد. همانطور که گفته شد یون Hg^{2+} نورتابی thio-GQDs را به خاطر تسهیل باز ترکیب الکترون/حفره و نابودی از طریق فرآیند موثر انتقال الکترون فرو می‌نشانند. الکترون‌های حالت برانگیخته thio-GQDs به LUMO یون جیوه انتقال می‌یابد و سپس الکترون‌ها به حالت پایه thio-GQDs در انتقال بدون تابش باز می‌گردد.



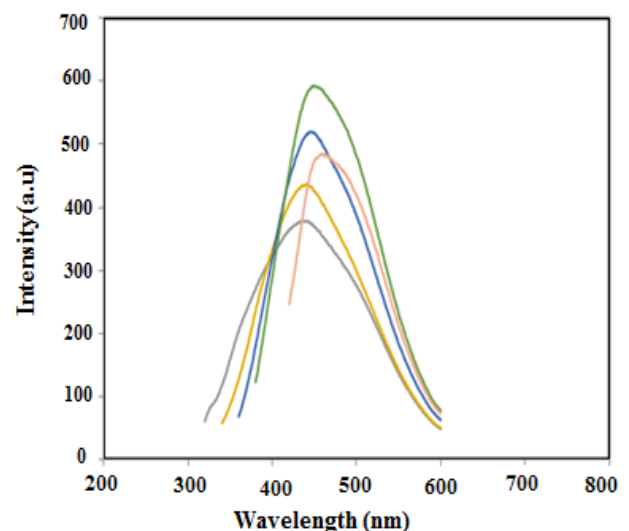
شکل ۶: طیف نورتابی از (a) thio-GQDs، (b) thio-GQDs + $50 \mu\text{L}$ Hg^{2+} و (c) thio-GQDs + $100 \mu\text{L}$ Hg^{2+}



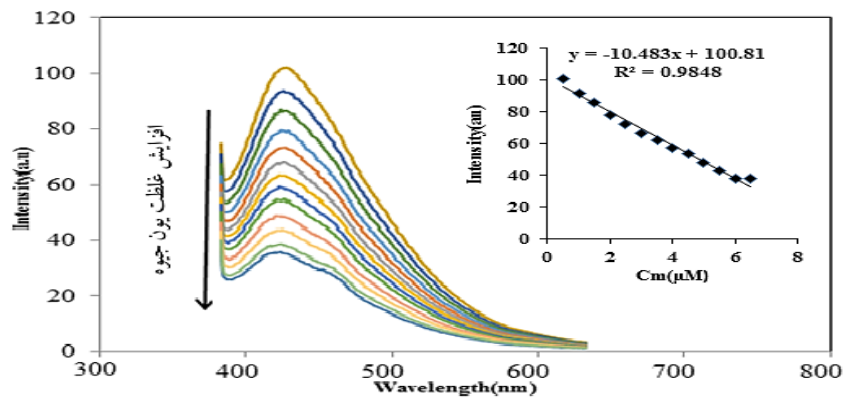
شکل ۴: تصاویر TEM مربوط به thio-GQD

۳-۲- بهینه کردن طول موج تحریکی

در مطالعات نورتابی یکی از مهم‌ترین عوامل موثر، انتخاب بهترین طول موج تحریک می‌باشد. در این پروژه به منظور بهینه کردن طول موج تحریک طیف نورتابی، 500 میکرولیتر از thio-GQDs در طول موج‌های تحریکی متفاوت با استفاده از دستگاه نورتابی ثبت گردید (شکل ۵). نتایج به دست آمده نشان داد که بیشترین شدت نشر در طول موج تحریک 420 nm حاصل می‌شود لذا در ادامه پروژه این طول موج برای تحریک انتخاب گردید.



شکل ۵: طیف نشری thio-GQDs در محدوده طول موج $400-700$ nm برای طول موج‌های تحریک متفاوت ($350-560$ nm)



شکل ۷: طیف نشری نورتابی thio-GQD در حضور غلظت های متفاوتی از یون جیوه: به ترتیب از ۰/۵، تا ۶/۵ μM

می شود. معادله مربوط به ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون به صورت زیر می باشد:

$$FL \text{ (a.u.)} = -10.483[Hg^{2+}] \text{ (}\mu\text{M)} + 100.81 \text{ (a.u.)}$$

$$R^2=0.9848 \quad \text{معادله (۱)}$$

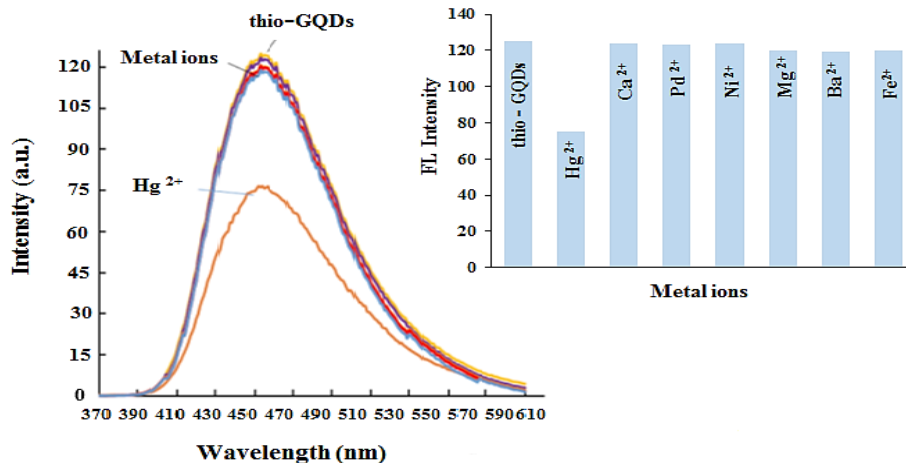
حد تشخیص روش ۰/۱۶ μM و محدوده خطی غلظت ۰/۵ μM تا ۱/۰mM محاسبه شد. این نتایج نشان می دهد که روش پیشنهادی به خوبی قادر است، غلظت های خیلی کمی از یون جیوه را شناسایی کند.

۳-۵- بررسی اثر مزاحمت سایر یون ها

یکی از پارامترهای خیلی مهم در اندازه گیری، بحث گزینش-پذیری می باشد. برای این منظور نشر فلورئورسانی thio-GQDs در حضور غلظت ۱۰۰ برابر یون های مزاحم نسبت به غلظت یون جیوه بررسی گردید. یون های مزاحمی که مورد بررسی قرار گرفتند عبارت بودند از: Fe^{2+} ، Ba^{2+} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} و Ni^{2+}

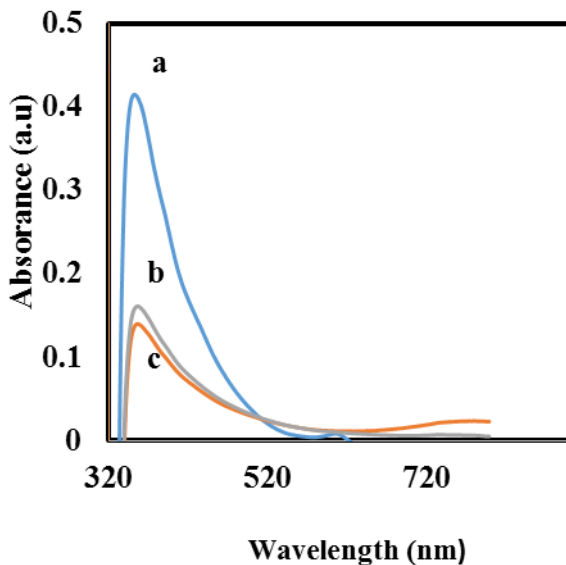
۳-۴- اندازه گیری غلظت یون جیوه با استفاده از پروب نقاط کوانتومی گرافن تیول دار شده

بعد از اینکه عوامل موثر بر نشر نورتابی thio-GQDs بهینه شد، حد تشخیص و محدوده خطی پاسخ روش مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار طیف نشر نورتابی thio-GQDs در حضور غلظت های متفاوتی از یون جیوه ثبت گردید. غلظت های متفاوتی از یون جیوه به سل حاوی thio-GQDs اضافه کرده و نشر نورتابی ساطع شده ثبت گردید. همانطور که در شکل ۷ دیده می شود، متناسب با افزایش غلظت یون جیوه شدت نشر نورتابی کاهش می یابد یا به عبارتی فرونشانی زیاد می شود. برای این فرآیند در غلظت های پایین رابطه $F=K^nPC$ برقرار می باشد. پس می توان این نتیجه را گرفت که با افزایش غلظت یون جیوه، یون های جیوه بیش تری به سطح thio-GQDs چسبیده و باعث افزایش فرونشانی نشر نورتابی نقاط کوانتومی گرافن تیول دار



شکل ۸: بررسی طیف نورتابی thio-GQDs در حضور یون های مزاحم

می‌شود شدت جذب که در واقع ناشی از همان گروه‌های عاملی موجود در سطح می‌باشد، کاهش یابد.



شکل ۱۰: طیف جذبی UV-Vis از thio-GQDs (a)، thio-GQDs (b) در حضور غلظت پایینی از Hg^{2+} (c)، thio-GQDs در حضور غلظت بالایی از Hg^{2+}

۳-۸- اندازه‌گیری یون جیوه در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی کارایی پروب سنتز شده در تعیین مقدار یون جیوه، از آب رودخانه به عنوان نمونه‌ی حقیقی استفاده شد. با روش افزایش استاندارد غلظت یون جیوه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل برای دو نمونه با غلظت‌های متفاوت از یون جیوه، در جدول ۱ آورده شده است. درصد بازیابی برای نمونه‌ها نشان داد که روش ارائه شده قادر است غلظت یون جیوه را در بافت‌های پیچیده با صحت بسیار خوبی اندازه‌گیری کند.

جدول ۱: اندازه‌گیری جیوه در نمونه حقیقی

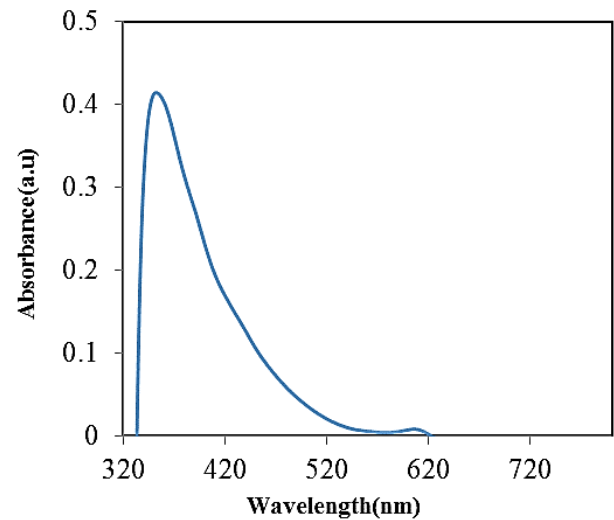
نمونه	مقدار اضافه شده (μM)	مقدار به دست آمده (μM)	انحراف استاندارد نسبی (%)	درصد بازیابی
نمونه ۱	۱۰	۱۰/۶۲	۲/۱۱	۱۰۶/۲
نمونه ۲	۲۵	۲۵/۴۹	۲/۹۲	۱۰۳/۷

۴- نتیجه‌گیری

Pd^{2+} . نتایج به دست آمده نشان داد که نشر نورتایی ساطع شده از thio-GQDs در حضور عوامل مزاحم به مقدار قابل توجهی فرو نشانده نمی‌شود و این نشان‌دهنده انتخاب‌گری بالای روش پیشنهادی نسبت به یون‌های جیوه می‌باشد. یعنی گروه عاملی نشانده شده در سطح نقاط کوانتومی گرافن منحصر با یون جیوه پیوند برقرار می‌کند و در اثر ایجاد این پیوند شدت نشر نورتایی کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده در شکل ۸ نشان داده شده است.

۳-۶- طیف جذبی از thio-GQDs در DMF

شکل ۹ مربوط به طیف جذبی thio-GQDs در DMF می‌باشد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود حداکثر جذب نشان داده شده در طول موج ۳۶۰ نانومتر می‌باشد که از برانگیخته شدن $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوندهای π گروه‌های عاملی روی سطح نقاط کوانتومی گرافن می‌باشد. نورتایی گذارهای $\pi \rightarrow \pi^*$ نتیجه ضریب جذب مولی زیاد، طول عمر کوتاه (10^{-9} تا 10^{-7}) و بازده کوانتومی بیشتر می‌باشد.



شکل ۹: طیف جذبی thio-GQDs

۳-۷- طیف جذبی نقاط کوانتومی گرافن در حضور غلظت‌های متفاوتی از یون جیوه

مطابق شکل ۱۰، افزایش غلظت یون جیوه باعث می‌شود جذب thio-GQDs کم شود. به عبارتی یون جیوه با گروه‌های عاملی موجود در سطح نقاط کوانتومی گرافن برهمکنش کرده و باعث

- [4] A.M.A. Nascimento, E. Chartone Souza, "Operon mer: bacterial resistance to mercury and potential for bioremediation of contaminated environments", *Genet. Mol. Res.* 2, 92-101, 2003.
- [5] F. Berglund, M. Bertin. Chemical fallout. Springfield: Thomas Publishers, 1969.
- [6] C.R. Krishnamoorthi, P. Vishwanathan, Toxic metal in the Indian environment. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Co Ltd, 1991.
- [7] M.F. Yardim, T. Budinova, E. Ekinici, N. Petrov, M. Razvigorova, V. Minkova, "Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural", *Chemosphere*, 52, 835-841, 2003.
- [8] M. Hadavifar, N. Bahramifar, H. Younesi, Qin Li, "Adsorption of mercury ions from synthetic and real wastewater aqueous solution by functionalized multi-walled carbon nanotube with both amino and thiolated groups. The Chemical Engineering Journal, 237, 217- 228, 2014.
- [9] S.M. Park, H.S. Choi, "Sensitized spectrophotometric determination of trace Hg (II) in benzalkonium chloride media", *Anal. Chim. Acta.* 459, 75-81, 2002.
- [10] D. Karunasagar, J. Arunachalam, S. Gangadharan, "Development of a 'collect and punch' cold vapor inductively coupled plasma mass spectrometric method for the direct determination of mercury at nanograms per litre levels", *J. Anal. Atom., Spectrom.* 13, 679-682, 1998.
- [11] I. Touridom, A.K. Sakira, D. Mertens, S. N. Ronkart, J. M. Kauffmann, "Determination of ground water mercury (II) content using a

نقاط کوانتومی گرافن تیول دار سنتز شده و با تکنیک‌های FT-IR و TEM مورد بررسی قرار گرفته و به عنوان نانوذرات جدید و کارآمد برای تعیین یون جیوه (II) استفاده شد. نقاط کوانتومی گرافن به اندازه‌ی کافی به وسیله نانولوله‌های کربن اکسید شده و با کمک مولکول‌های سیستامین جداسازی شدند. از جمله مزایای نقاط کوانتومی به کار رفته به عنوان جاذب، روش آسان، کم هزینه، سمیت کمتر و غیر مضر بودن برای انسان و محیط زیست می‌باشد. به منظور بررسی میزان جذب انجام گرفته از روش بررسی میزان خاموشی نورتایی بهره گرفته شد. حد تشخیص روش $0.16 \mu\text{M}$ و دامنه خطی $0.5 \mu\text{M}$ تا 1.0 mM تعیین شد. نتایج حاصل از بررسی نمونه حقیقی نیز نشان داد که tio-GQDs قابلیت خوبی برای حذف یون جیوه (II) از محیط‌های آبی دارد و روش ارائه شده به خوبی قادر است که غلظت یون جیوه را در بافت‌های پیچیده با صحت بسیار خوبی اندازه‌گیری کند. بررسی‌ها نشان داد که نشر نورتایی ساطع شده از GQDs در حضور عوامل مزاحم به مقدار قابل توجهی فرو نشانده نمی‌شود و این نشان-دهنده انتخاب‌گری بالای حسگر ساخته شده نسبت به یون‌های جیوه می‌باشد.

مراجع

- [1] X. Zhu, S.D. Alexandratos, "Determination of trace levels of mercury in aqueous solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: elimination of the memory effect", *Microchem. J.*, 86, 37-41, 2007.
- [2] N.L.D. Filho, D.R.D. Carmo, "Study of an organically modified clay: selective adsorption of heavy metal ions and voltammetric determination of mercury(II)", *Talanta*, 68, 919-927, 2006.
- [3] X. Li, Z. Wang, "Determination of mercury by intermittent flow electrochemical cold vapor generation coupled to atomic fluorescence spectrometry", *Anal. Chim. Acta*, 588, 179-183, 2007.

- [19] H. Razmi, R. Mohammad-Rezaei. "Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: Application to sensitive glucose determination". *Biosene. Bioelectron*, 41, 498-504, 2013.
- [20] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, and L. E. Brus, "Nucleation and Growth of CdSe on ZnS Quantum Crystallite Seeds, and Vice Versa, in Inverse Micelle Media", *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1327-1332, 1990.
- [21] K.P. Loh, Q.L. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications". *Nat. Chem.* 2, 1015-1024, 2010.
- [22] J. Peng, W. Gao, B.K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, L. Song, L.B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, S.A. Vithayathil, B.A. Kaiparettu, A.A. Marti, T. Hayashi, J.J. Zhu, P.M. Ajayan, "Graphene quantum dots derived from carbon fibers". *Nano Lett.*, 12, 844-849, 2012.
- [23] X. Gao, J. Wu, X. Wei, C. He, X. Wang, G. Guo, Q. Pu, "Facile one-step photochemical synthesis of water soluble CdTe(S) nanocrystals with high quantum yields", *J. Mater. Chem. A*, 22, 6367-6373, 2012.
- [24] L. Li, H. Qian, N. Fang, and J. Ren, "Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions", *J. Lumin.*, 116, 56- 59, 2006.
- [25] H. R. Rajabi, M. Shamsipur, S. M. Pourmortazavi. "Preparation of a novel potassium ion imprinted polymeric nanoparticles based on dicyclohexyl 18C6 for selective determination of K disposable gold modified screen printed carbon electrode, *Talanta*, 152, 335-340, 2016.
- [12] N. Pourreza, K.Ghanemi, "Determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on agar modified with 2-mercaptobenzimidazole, *J. Hazard. Mater.*, 161, 982-987, 2009.
- [13] V. Chandraa, K.S. Kim, "Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrole reduced graphene oxide composite, *Chem. Commun*, 47, 3942-3944, 2011.
- [14] X. Niu, Y. Ding, C. Chena, H. Zhao, M. Lan, "A novel electrochemical biosensor for Hg^{+2} determination based on Hg^{+2} induced DNA hybridization", *Sens. Actuators B*, 158, 383-387, 2011.
- [15] T. Zhang, Z. Cheng, Y. Wang, Z. Li, C. Wang, Y. Li, Y. Fang, "Self-Assembled 1-Octadecanethiol Monolayers on Graphene for Mercury Detection", *Nano Lett.*, 10, 4738- 4741, 2010.
- [16] H. Chen, J. Chen, X. Jin, D. Wei, "Determination of trace mercury species by thiolated groups", *Chem. Engin. J.*, 237, 217- 228, 2014.
- [17] Z. Gan, H. Xu, Y. Hao, "Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: Consensus, debates and challenges". *Nanoscale*, 14, 7794-7807, 2016.
- [18] M. Roushani, M. Mavaei, "Synthesis of CdTe quantum dot with high photocatalytic activity for degradation and photocatalytic decolorization of organic pollutants under visible light". *J. Color. Sci. Tech*, 10, 117-127, 2015.

"ion in different water samples", *Mater. Sci. Eng. C.*, 33, 3374- 3381, 2013.

[26] M. Roushani, M. Shamsipur, H.R. Rajabi, "Highly selective detection of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using thioglycolic acid capped CdTe quantum dots modified electrode", *Electro. Anal. Chem.* 712, 19-24, 2014.

[27] H. R. Rajabi, M. Shamsipur, A. A. Khosravi, O. Khani, M. H. Yousefi. "Selective spectrofluorimetric determination of sulfide ion using manganese doped ZnS quantum dots as luminescent probe". *Spectro. Chim. Acta. A.* 107, 256-262, 2013.

[28] Y. Li, R. Guo, S. Zhou, X. Li, L. Fan, N. H. Voelcker, "Rhodamine-Functionalized Graphene Quantum Dots for Detection of Fe³⁺ in Cancer Stem Cells". *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7, 23958- 23966, 2015.

[29] J. Zhao, L. Zhao, C. Lan, Sh. Zhao, Graphene quantum dots as effective probes for label-free fluorescence detection of dopamine, *Sens. Actuators B.* 223, 246-251, 2016.

[30] L. Minati, S. Torrenco, D. Maniglio, C. Migliaresi, G. Speranza. "Luminescent graphene quantum dots from oxidized multi-walled carbon Nanotubes. *Mater. Chem. Phys.* 137, 12-16, 2012.



Synthesis of Thiolated Graphene Quantum Dots and Their Application in the Measurement of Mercury Ions

M. roushani^{*,1}, M. Shokri², S. Farokhi³

^{1,2} Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam

³ Department of Chemical Industry, Applied Science University Center Dehloran, Ilam

Abstract: In this work, at first thiolated graphene quantum dots (tio-GQDs) was synthesized. Characterization of the synthesized compound was carried out by the use of infrared spectroscopy. The obtained results confirmed that the tio-GQDs were successfully synthesized. The size of these quantum dots was investigated by TEM. On the base of achieved images, the average dimeters of nanoparticles were estimated about 50 nm. The oxidized GQDs were thiol functionalized with cysteamine. In the following the prepared nanoparticles were applied for the determination of trace amount of mercury. To this end, the fluorescent quenching process of tio-GQDs was investigated. Fluorescent quenching process was very fast that was an important advantage of this nanosensor. The limit of detection was obtained 0.160 μM and linear concentration rang 0.5 μM to 1 mM. Interference effects of other ions on mercury determination by thio-GQDs were studied in the presence of other species. The usage of tio-GQDs for determination of mercury is an easy, effective, fast, inexpensive, low toxicity and environmentally friendly method. Finally, the synthesized thiolated graphene quantum dots were applied for the determination of mercury in the real samples and selectivity with satisfactory results.

Keywords: Mercury, Thiolated graphene quantum dots, Fluorescence emission, Excitation wavelength