

Encapsulation Carbon Quantum Dots in Alginate Hydrogel for Use as Mercury Sensor

Roshani Sh.¹ MSc, Ehtesabi H.¹ PhD, Bagheri Z.¹ PhD

¹ Life Sciences & Biotechnology Faculty, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Abstract

Mercury is one of the most harmful pollutants in the environment, which in the event of ingestion into the human body is not metabolized and severe nervous, respiratory and metabolic disorders will occur due to the formation of stable complexes with biological molecules. Therefore, the development of precise, fast and inexpensive methods for mercury detection in the environment is very important. Carbon quantum dot is a new fluorescent substance with unique physical and chemical properties which is taken into consideration for diagnostic applications, especially for heavy metals detection at low concentrations. In the present study, carbon dots with blue fluorescent emission were synthesized using the pyrolysis method and characterized. Fluorescent emission intensity of synthesized carbon dots was decreased significantly in interacting with mercury. Then, for providing an easy-to-use mercury detection method, carbon dot was encapsulated in sodium alginate hydrogel. Quenching fluorescent intensity of encapsulated carbon dots in the hydrogel structure was evaluated in the presence of mercury and 3 micromolar detection limit was obtained. Encapsulating carbon dots in hydrogel structure not only extend the use of carbon dot as a mercury sensor but also can be used as an adsorbent for mercury pollutant from the environment.

Keywords

Carbon Quantum Dots [Not in MeSH];
Heavy Metal [<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68019216>];
Hydrogel [<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/mesh/68020100>];
Mercury Sensor [Not in MeSH]

* Corresponding Author

Tel: -

Fax: -

Post Address: Life Sciences & Biotechnology Faculty, Shahid Beheshti University, Daneshjou Boulevard, Velenjak, Tehran, Iran. Postal Code: 1983969411

ze_bagheri@sbu.ac.ir

Received: June 18, 2019

Accepted: September 7, 2019

ePublished: March 14, 2020

کپسوله کردن نقاط کوانتومی کربنی در هیدروژل آلژینات به منظور استفاده به عنوان حسگر جیوه

شبنم روشنی MSc

دانشکده علوم و فناوری زیستی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

حمیده احتسابی PhD

دانشکده علوم و فناوری زیستی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

زینب باقری* PhD

دانشکده علوم و فناوری زیستی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

چکیده

جیوه از خطرناک‌ترین آلاینده‌های زیست-محیطی است که در صورت ورود به بدن انسان متابولیزه نمی‌شود و با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با مولکول‌های زیستی اختلالات عصبی، تنفسی و متابولیسم متعددی را در پی خواهد داشت. بنابراین توسعه روش‌های دقیق، سریع و ارزان برای تشخیص جیوه در محیط زیست اهمیت زیادی دارد. نقطه کوانتومی کربنی یک ماده فلورسنت جدید با خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربه‌فردی است که برای کاربردهای تشخیصی به خصوص برای تشخیص فلزات سنگین در غلظت‌های کم مورد توجه قرار گرفته است. در مطالعه حاضر، نقاط کوانتومی کربنی با نشر فلورسنت آبی با استفاده از روش پیرولیز سنتز و مشخصه‌یابی شد. نشر فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در میان‌کنش با جیوه به میزان قابل توجهی کاهش یافت. در ادامه برای سهولت استفاده از این ماده برای تشخیص جیوه در هیدروژل آلژینات سدیم انکپسوله شد. امکان خاموش‌سازی توسط جیوه در ساختار هیدروژل ارزیابی شد و کمترین غلظت قابل شناسایی جیوه در ساختار جدید برابر ۳ میکرومولار به دست آمد. استفاده از ساختار هیدروژلی علاوه بر اینکه سبب گسترش کاربردهای حسگر جیوه می‌شود، می‌تواند برای حذف جیوه از محیط نیز به کار رود.

کلیدواژه‌ها: نقاط کوانتومی کربنی، فلزات سنگین، هیدروژل، حسگر جیوه

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۲۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۶/۱۶

*نویسنده مسئول: ze_bagheri@sbu.ac.ir

مقدمه

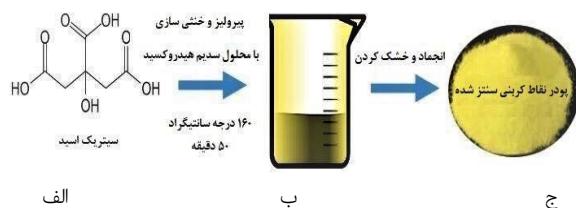
فلزات سنگین از جمله آلاینده‌های زیست‌محیطی هستند که مواجهه انسان با بعضی از آنها از طریق آب و مواد غذایی می‌تواند مسمومیت‌های خطرناکی را ایجاد کند [1, 2]. از اساسی‌ترین مسایل در ارتباط با فلزات سنگین عدم متابولیسم شدن و به دنبال آن تجمع در اندام‌های حساس نظیر کبد و کلیه‌ها است. همچنین فلزات سنگین جایگزین املاح و مواد معدنی مورد نیاز بدن و سبب اختلالات عصبی، تنفسی، غدد، کم‌خونی و غیره می‌شوند [3]. در این میان ارزیابی و تعیین دقیق میزان آلودگی با توجه به مکان و نمونه مورد بررسی نیازمند توسعه و ساخت ابزارهای دقیق اندازه‌گیری است. در حال حاضر فلزات سنگین با تکنیک‌های مختلفی نظیر ولت‌سنجی، اسپکترومتری جذبی اتمی، اسپکتروسکوپی جرمی پلاسما و اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس سنجیده می‌شوند [4, 5]. با اینکه این روش‌ها حساسیت بالایی نسبت به حضور فلزات سنگین در محیط دارند، معمولاً نیازمند ابزارهای دقیق

و اپراتورهایی آموزش دیده هستند. در حالی که "پایش به صورت لحظه به لحظه" و "در موقعیت لازم" با استفاده از این روش‌ها به‌سختی قابل دست‌یابی است. طراحی و ساخت حسگری که در عین داشتن حساسیت بالا برای آلودگی‌های فلزات سنگین (به‌خصوص فلز جیوه که در مقادیر کم نیز خطرناک است) دارای مزیت‌هایی نظیر به‌صرفه‌بودن و قابل حمل‌بودن باشد، گسترش کاربردهای آن را در پی خواهد داشت و می‌توان در مکان‌های فاقد امکانات آزمایشگاهی از آن استفاده کرد [6-8].

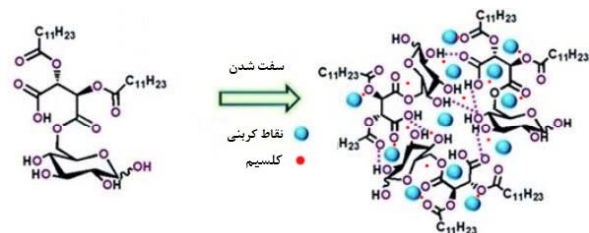
نقاط کوانتومی کربنی دسته‌ای از نانومواد کربنی صفر بعدی هستند که طولی کمتر از ۱۰ نانومتر دارند [9, 10]. این مواد دارای شبکه بلوری واضحی هستند که در آنها فاصله لایه‌های گرافیت از یکدیگر ۰/۳۴ نانومتر است [11-13]. سطح نقاط کوانتومی کربنی با گروه‌های عاملی مختلفی مانند اپوکسی، کربونیل، هیدروکسیل و کربوکسیل پوشیده شده است که باعث افزایش آب‌دوستی و آمادگی آنها برای عملکردی کردن با گونه‌های مختلف آلی، پلیمری و زیستی می‌شود [12, 14]. مهمتر از همه، نقاط کوانتومی کربنی خواص اپتیکی خاصی همچون فوتولومینسانس از محدوده فرابنفش دور تا مادون قرمز نزدیک دارند که از طریق کنترل اندازه، وارد کردن ناخالصی در آنها و اصلاح سطح و لبه‌های آنها قابل تنظیم است [1, 11, 15]. داشتن چنین ویژگی‌هایی نظیر حلالیت آبی خوب، سمیت کم و زیست‌سازگاری بالا [16, 17]، خواص فیزیکو شیمیایی منحصربه‌فردشان نظیر بازده کوانتومی بالا، پایداری نوری زیاد و غیره سبب شده است که نقاط کوانتومی کربنی برای کاربردهای تشخیصی به‌خصوص برای تشخیص فلزات سنگین در غلظت‌های کم مورد توجه قرار بگیرند. در حسگرهای جیوه‌ای که بر مبنای نقاط کوانتومی کربنی عمل می‌کنند، میان‌کنش یون جیوه با این نانوذرات کاهش شدت فلورسانس را در پی دارد. گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل سطحی نقاط کوانتومی کربنی با جیوه میان‌کنش می‌دهند و کمپلکسی از یون‌های جیوه و نقاط کوانتومی کربنی ایجاد می‌شود. در کمپلکس ایجاد شده تغییراتی در ساختار الکترونی نقاط کوانتومی کربنی ایجاد می‌شود که از طریق انتقالات الکترونی، نوترکیبی غیرتابشی اگزایتون‌ها تسهیل و به خاموشی فلورسانس این نانوذرات منجر می‌شود.

هیدروژل‌ها، شبکه‌های سه بعدی انعطاف‌پذیری از پلیمرهای حلال در آب هستند که برای انکپسوله کردن انواع مختلفی از مولکول‌های زیستی و نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرند. هیدروژل‌ها به‌طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند. دسته اول هیدروژل‌هایی هستند که به‌صورت دمایی غیربرگشت‌پذیر هستند و مولکول‌های ژل‌شونده با پیوندهای کوالانسی دارای اتصالات عرضی شده‌اند. دسته دوم هیدروژل‌هایی هستند که به‌صورت دمایی برگشت‌پذیر هستند و مولکول‌های ژل‌شونده آن با میان‌کنش‌های ضعیف فیزیکی کنار هم قرار گرفته‌اند [18-20]. هیدروژل‌ها کاربردهای متنوعی دارند که از آن جمله می‌توان به مهندسی بافت، انتقال دارو و ایمپلنت‌های درمانی اشاره کرد [20-25]. کامپوزیت‌های هیدروژل با نانوذرات در کاربردهای

ادامه مخلوط به دست آمده از فیلتر ۴/۰ عبور داده شد. ۵ میلی گرم از نقاط کوانتومی کربنی به مخلوط اضافه شد. در مرحله بعد یک میلی لیتر از مخلوط حاصل توسط سرنگ BD کشیده و سرنگ در دستگاه سرنگ پمپ ثابت شد. مخلوط توسط شلنگ تفلونی به ظرف حاوی کلرید کلسیم ۸٪ هدایت شد. سرعت تزریق سرنگ پمپ برای تولید ذرات با قطر مورد نظر بهینه شد. با این روش دانه‌هایی با قطر متوسط ۳ میلی متر در ظرف حاوی محلول کلرید کلسیم تشکیل می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، کلسیم با برقراری ارتباط بین گروه‌های کربوکسیل موجود در نقاط کوانتومی کربنی و آلژینات باعث به دام افتادن نقاط کوانتومی کربنی در آلژینات می‌شود.



شکل ۱ مراحل سنتز نقاط کوانتومی کربنی با روش پیرولیز سیتریک اسید؛ الف) پودر خشک سیتریک اسید؛ ب) سیتریک اسید پیرولیز شده؛ پ) پودر نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده



شکل ۲ شماتیکی از نحوه به دام افتادن نقاط کوانتومی کربنی در شبکه سه بعدی هیدروژل

تشخیص براساس گوشی هوشمند

به منظور دستیابی به یک ابزار اندازه‌گیری کمی ساده و ارزان برای تشخیص میزان فلورسانس، یک برنامه اندروید رایگان (IJ_Mobile) (2013; 1.1) به کار برده شد. برای تنظیم فلوریمتر گوشی هوشمند همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، یک دستگاه ژل‌داک به عنوان منبع تابش فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه به پنج لامپ فرابنفش ۸ واتی ۳۶۵ نانومتری مجهز است که توزیع شدت یکنواخت مناسبی را فراهم می‌کند. همچنین فیلتر با پهنای باند ۳۶۵ نانومتر و FWHM (پهنای کامل در نصف بیشینه) برابر ۲۰ نانومتر تنها به طول موج تحریک ماده فلورسانس اجازه عبور می‌دهد و پرتوهای دیگر را حذف می‌کند. بعد از قراردادن نمونه‌ها در اتاقک ژل‌داک، با استفاده از دوربین تلفن همراه با وضوح ۸ مگاپیکسل از نمونه‌ها عکس گرفته شد. به منظور حذف نور پس‌زمینه عینک آفتابی معمولی برای فیلتر کردن نور فرابنفش تا ۱۰ نانومتر به کار برده شد. سپس تصاویر گرفته شده با استفاده از

تشخیصی زیستی نیز به کار رفته‌اند. در بررسی انجام شده توسط پاچکو و همکاران، از هیدروژل اکریلاتی برای انکپسوله کردن نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده به روش شیمی سبز و از نانوکامپوزیت تهیه شده به عنوان بستر قابل حمل برای سنجش ترکیبات آروماتیک استفاده شده است [26].

در این مطالعه سنتز نانوکامپوزیت آلژینات- نقاط کوانتومی کربنی به هدف سنجش جیوه انجام شده است. به این منظور ابتدا نقاط کوانتومی کربنی با خاصیت فلورسنت بالا سنتز شده است. قطر و توزیع اندازه نقاط کوانتومی کربنی ساخته شده با استفاده از تست‌های روش تفرق دینامیک نور و میکروسکوپ الکترونی عبوری انجام شد. با استفاده از روش اسپکتروفلوریمتری، نشر فلورسانس نانوذرات سنتز شده ارزیابی و بازده کوانتومی محاسبه شد. سپس نقاط کوانتومی کربنی در هیدروژل آلژینات انکپسوله شدند و برای تشخیص جیوه مورد استفاده قرار گرفتند. با بررسی میزان تغییرات شدت فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی انکپسوله شده، مقدار جیوه نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نقاط کوانتومی کربنی انکپسوله شده پتانسیل بالایی در تشخیص جیوه از خود نشان داد و می‌توان به آسانی مقادیر بسیار جزئی جیوه را با استفاده از ساختار تهیه شده تشخیص داد.

مواد و روش‌ها

مواد

سیتریک اسید، سدیم هیدروکسید و کلسیم کلرید (مرک؛ آلمان) و سدیم آلژینات، جیوه کلرید و کوئینین سولفات (سیگما آلدريج؛ ایالات متحده) تهیه و به همان شکل اولیه استفاده شدند.

سنتز نقاط کوانتومی کربنی و بهینه‌سازی شرایط سنتز

تکنیک‌های مختلفی برای ساخت نقاط کوانتومی کربنی فلورسانسی گزارش شده است که در این میان پیرولیز سیتریک اسید به عنوان یک روش پایین به بالای آسان توانایی تولید نقاط کوانتومی کربنی با توزیع یکسان اندازه و ساختار را دارد. در این روش می‌توان با تنظیم دما و زمان حرارت‌دهی محتوای کربنی شدن نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده را کنترل کرد و علاوه بر این به علت استفاده از یک پیش‌ماده، بازده محصول نهایی زیاد است [1]. با توجه به مزایای بیان شده در این مطالعه از روش پیرولیز سیتریک اسید برای سنتز نقاط کوانتومی کربنی استفاده شد. به طور کلی یک گرم سیتریک اسید بدون آب به عنوان ماده در دمای ۱۶۰°C به مدت ۵۰ دقیقه حرارت داده شد. مایع به دست آمده با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید ۰/۰۵ مولار تا رسیدن به pH برابر هفت خنثی سازی شد. در ادامه با انجام فرآیند انجماد سرد، محصول به دست آمده به صورت پودر درآمد. شکل ۱ مراحل پیرولیز سیتریک اسید به منظور تولید نقاط کوانتومی کربنی را نشان می‌دهد.

کپسوله کردن نقاط کوانتومی کربنی در هیدروژل آلژینات

برای تهیه هیدروژل آلژینات- نقاط کوانتومی کربنی، محلول ۲٪ آلژینات تهیه شد و به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۰°C همزده شد. در

دور از گرد و غبار نگهداری و بعد از آن تصویربرداری انجام شد. با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس، نشر فلورسانت مواد سنتز شده ارزیابی شد. طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر در نظر گرفته و از ماده کوئینین سولفات برای محاسبه بازده کوانتومی استفاده شد.

تست‌های تشخیص جیوه با استفاده از سیستم هیبرید هیدروژل- نقاط کوانتومی کربنی

محلول کلرید جیوه با غلظت‌های ۱، ۱۰ و ۱۰۰ میکرومولار و ۱۰ میلی‌مولار تهیه شد. میزان نشر در طول موج ۴۱۰ نانومتر دانه‌های هیدروژل حاوی نقاط کوانتومی کربن در غلظت‌های مختلف محلول کلرید جیوه با استفاده از سیستم تصویربرداری ثبت شد. به این صورت که دانه‌های هیدروژل‌های حاوی نقاط کوانتومی کربنی به مدت ۲ ساعت در محلول‌های جیوه با غلظت‌های مختلف و سپس روی صفحه دستگاه UV قرار گرفتند و پس از تحریک با طول موج ۳۶۰ نانومتر شدت نور فلورسنت هر یک از غلظت‌های جیوه اندازه‌گیری شد. در این مطالعه هیبرید هیدروژل- نقاط کوانتومی کربنی در آب به‌عنوان شاهد در نظر گرفته و اثر غلظت‌های مختلف جیوه بر نقاط کوانتومی کربنی نسبت به آن سنجیده شد.

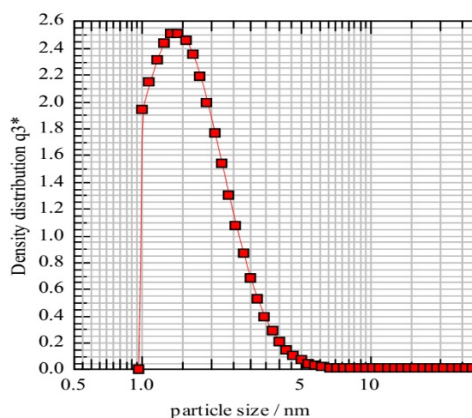
یافته‌ها و بحث

سنتز هیبرید هیدروژل- نقاط کوانتومی کربنی

نمودار توزیع اندازه ذرات سنتز شده در نمودار ۱ و اندازه ذرات کربنی سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. اندازه متوسط ذرات نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده ۳ نانومتر است. توزیع اندازه ذرات ۲ تا ۵ نانومتر به دست آمد.

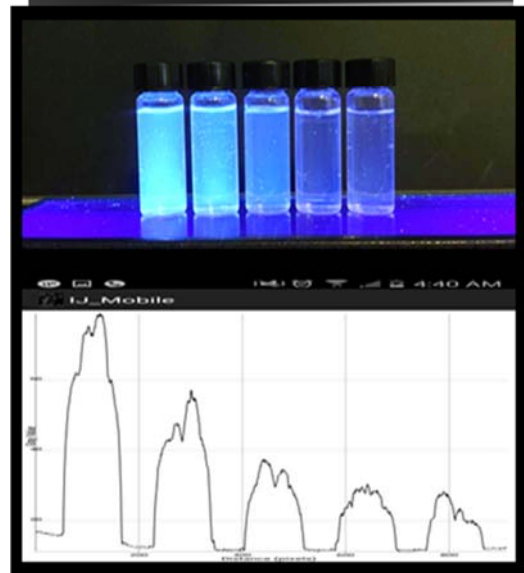
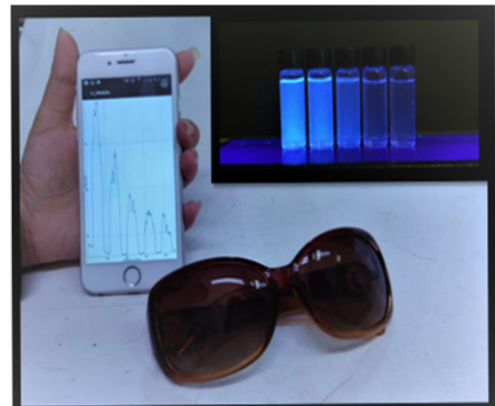
همان‌طور که در نمودار ۲ مشاهده می‌شود با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس طیف نشر نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده در طول موج ۴۶۰ نانومتر با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر به دست آمد. بازده کوانتومی نقاط کربنی با استفاده از روش مقایسه‌ای و فرمول زیر تعیین شد:

$$Q_{CDs} = Q_R \frac{I_{CDs} A_R n_{CDs}^2}{I_R A_{CDs} n_R^2}$$



نمودار ۱) نمودار توزیع اندازه ذرات

گزینه نمودار (plot) در برنامه IJ_Mobile پردازش شد که می‌تواند برای مقایسه شدت نشر نمونه‌های مختلف به‌صورت همزمان استفاده شود. شکل ۲ نمونه‌ای از تصویر گرفته شده توسط تلفن همراه و نمودار مربوط به آن در برنامه IJ_Mobile را نشان می‌دهد.



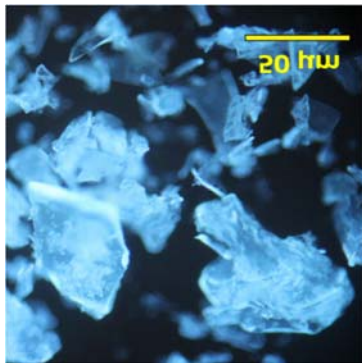
شکل ۲) تصویر گرفته شده توسط تلفن همراه و نمودار مربوط به آن در برنامه IJ_Mobile

مشخصه‌یابی نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده

تفرق دینامیک نور با استفاده از دستگاه Nanophox (Sympatec GmbH؛ آلمان) برای تعیین توزیع سایز نقاط کوانتومی کربنی در حالت خودکار با زاویه پراکندگی ۹۰ درجه و منبع نور لیزر هلیوم-نئون با حداکثر شدت ۱۰ میلی‌وات و طول موج ۶۳۲/۸ نانومتر مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین برای تایید ویژگی‌های مورفولوژیکی نقاط کوانتومی کربنی ساخته شده، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM10C (Zeiss؛ آلمان) در ۸۰ کیلووات استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها، محلول نقاط کوانتومی کربنی به مدت ۲۰ دقیقه توسط دستگاه سونیکاتور مدل S3000 (Misonix؛ ایالات متحده) تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت و سپس روی یک شبکه مسی مخصوص میکروسکوپ که پوشیده از کربن است، با احتیاط قرار داده شد. سپس نمونه برای مدتی به‌منظور خشک شدن در مکانی به

کپسوله کردن نقاط کوانتومی کربنی در هیدروژل آلینات به منظور استفاده به عنوان حسگر جیوه (۸) در شکل ۵- ب نشان داده شده است و رنگ آبی درخشان نشان می‌دهد که خاصیت اپتیکی نقاط کربنی، در حالت جامد و پودر نیز حفظ شده است.

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپی دانه‌های هیدروژل- نقاط کوانتومی کربنی نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است اندازه دانه‌ها تقریباً یکنواخت است.



الف



ب

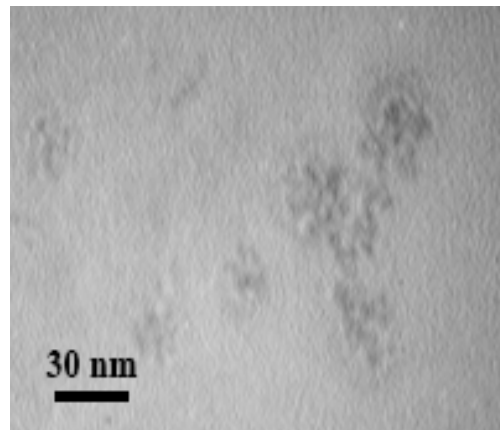
شکل ۵ (الف) محلول نقاط کوانتومی کربنی در زیر نورهای فرابنفش و سفید؛ (ب) تصویر میکروسکوپ فلورسانس پودر نقاط کوانتومی کربنی



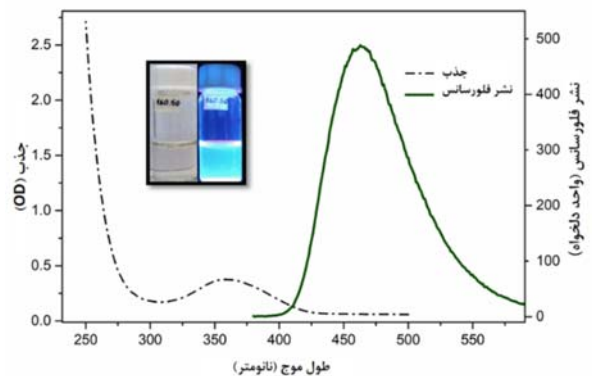
شکل ۶ دانه های هیدروژل- نقاط کوانتومی کربنی

تست‌های تشخیص جیوه با استفاده از سیستم هیبرید هیدروژل- نقاط کوانتومی کربنی

شکل ۷ تغییر رنگ هیبرید نقاط کوانتومی کربنی تحت پرتو فرابنفش قبل و بعد از تیمار با محلول جیوه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است جیوه باعث از بین رفتن نور درخشان فلورسنت نقاط



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نقاط کوانتومی کربنی سنتز شده



نمودار ۲) طیفسنجی فلورسانس نقاط کوانتومی کربنی با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر و طول موج نشر ۴۶۰ نانومتر

در این فرمول، I شدت تحریک در ۳۶۰ نانومتر و A مقدار جذب در این طول موج است. کوئینین سولفات در ۱/۱ مولار سولفوریک اسید (H₂SO₄) با بازده کوانتوم برابر ۵۴٪ به عنوان نمونه مرجع برای محاسبه بازده کوانتومی استفاده شد. nR و nCDs به ترتیب ضریب شکست محلول استاندارد و کربن دات هستند که مقدار آنها برابر یک در نظر گرفته شده است. مقادیر جذب در طول موج تحریک با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد و طیف‌های نشر فلورسانس در طول موج ۴۷۰ نانومتر برای طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر ثبت شد که مقادیر اندازه‌گیری شده در جدول ۱ آورده شده است.

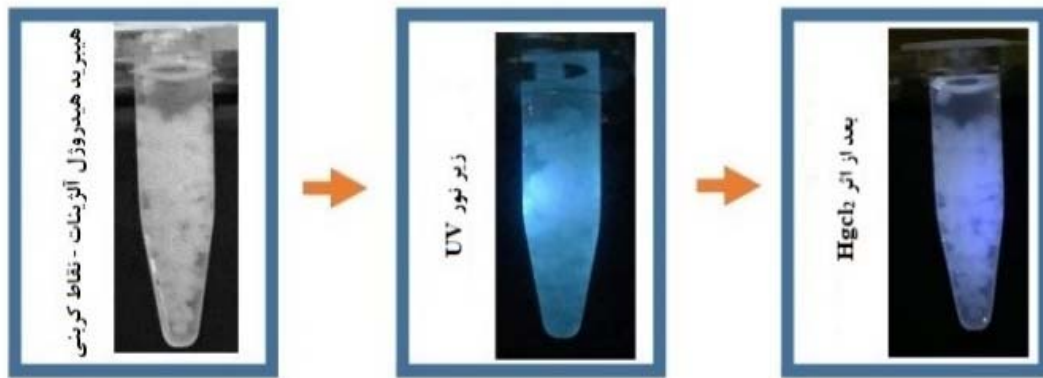
جدول ۱) بازده کوانتومی نقاط کربنی نسبت به کوئینین سولفات

نقاط کربنی (CDs)	کوئینین سولفات به عنوان مرجع (R)	شدت نشر در ۴۷۰ نانومتر (I)
50409.94811	27743.15541	جذب در ۳۶۰ نانومتر (A)
0.10	0.03	بازده کوانتومی (درصد)
29.45	54.00	

شکل ۵- الف محلول نقاط کوانتومی کربنی در زیر نورهای فرابنفش و سفید را نشان می‌دهد. برای اطمینان از خاصیت فلورسانس نقاط کوانتومی کربنی بعد از فرآیند انجماد سرد، پودر به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ فلورسانس مورد مطالعه قرار گرفت که نتیجه

شیب خط رگرسیون هستند، حد پایین غلظت تشخیص Hg^{+2} برابر $3 \mu M$ میکرومولار به دست آمد [27]. لازم به ذکر است که برای استخراج نتایج از گزینه Data در برنامه IJ_Mobile استفاده شد. نمودار ۴ منحنی پاسخ خطی اثر غلظت جیوه بر میزان نشر فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی است.

شکل ۸ هیبرید هیدروژل نقاط کوانتومی کربنی شده است. شکل ۸ هیبرید هیدروژل نقاط کوانتومی کربنی در حضور غلظت‌های مختلف جیوه را نشان می‌دهد و نمودار ۳ توسط برنامه IJ_Mobile ثبت شده است. محدوده پاسخ خطی بین ۱ تا $30 \mu M$ میکرومولار به دست آمد. با استفاده از رابطه $LOD=3.3\sigma/s$ که در آن به ترتیب σ و s انحراف استاندارد و

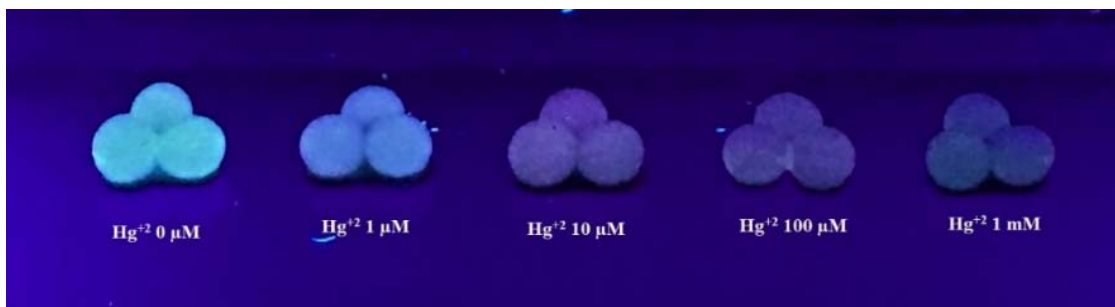


الف

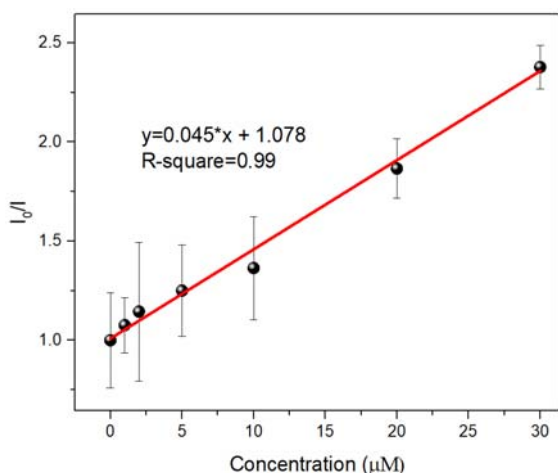
ب

پ

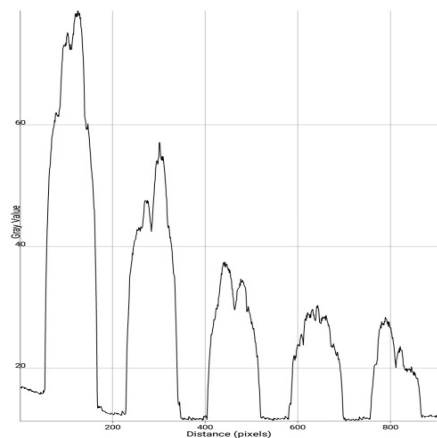
شکل ۷ هیبریدهای سنتز شده؛ الف) زیر نور مرئی؛ ب) تحت پرتو فرابنفش؛ پ) بعد از اثر جیوه کلرید



شکل ۸ اثر غلظت‌های مختلف جیوه بر میزان نشر فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی کپسوله شده در هیدروژل (از چپ به راست: غلظت صفر، ۱، ۱۰ و $100 \mu M$ میکرومولار و میلی‌مولار جیوه)



نمودار ۴) منحنی پاسخ خطی اثر غلظت جیوه بر میزان نشر فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی



نمودار ۳) نمودار به دست آمده توسط برنامه IJ Mobile مربوط به اثر غلظت‌های مختلف جیوه بر میزان نشر فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی کپسوله شده در هیدروژل

colorimetric aptamer sensor. *Anal Lett.* 2017;50(3):544-53.

5- Zhou Z, Wang Q, Wang J, Zhang CC. Imaging two targets in live cells based on rational design of lanthanide organic structure appended carbon dots. *Carbon.* 2015;93:671-80.

6- Li J, Ma J, Chen Sh, Huang Y, He J. Adsorption of lysozyme by alginate/graphene oxide composite beads with enhanced stability and mechanical property. *Mater Sci Eng C.* 2018;89:25-32.

7- Udalova AY, Dmitrienko SG, Apyari VV. Methods for the separation, preconcentration, and determination of tetracycline antibiotics. *J Anal Chem.* 2015;70(6):661-76.

8- Feng W, Ueda E, Levkin PA. Droplet microarrays: From surface patterning to high-throughput applications. *Adv Mater.* 2018;30(20):1706111.

9- Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv Mater.* 2010;22(6):734-8.

10- Zhou Ch, He X, Ya D, Zhong J, Deng B. One step hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphitic quantum dots as a fluorescent sensing strategy for highly sensitive detection of metacycline in mice plasma. *Sens Actuators B Chem.* 2017;249:256-64.

11- Ge J, Lan M, Zhou B, Liu W, Guo L, Wang H, et al. A graphene quantum dot photodynamic therapy agent with high singlet oxygen generation. *Nat Commun.* 2014;5(1):4596.

12- Suryawanshi A, Biswal M, Mhamane D, Gokhale R, Patil Sh, Guin D, et al. Large scale synthesis of graphene quantum dots (GQDs) from waste biomass and their use as an efficient and selective photoluminescence on-off-on probe for Ag^+ ions. *Nanoscale.* 2014;6(20):11664-70.

13- Kozak O, Sudolska M, Pramanik G, Cigler P, Otyepka M, Zboril R. Photoluminescent carbon nanostructures. *Chem Mater.* 2016;28(12):4085-128.

14- Zhu Z, Ma J, Wang Z, Mu Ch, Fan Z, Du L, et al. Efficiency enhancement of perovskite solar cells through fast electron extraction: The role of graphene quantum dots. *J Am Chem Soc.* 2014;136(10):3760-3.

15- Ananthanarayanan A, Wang X, Routh P, Sana B, Lim S, Kim DH, et al. Facile synthesis of graphene quantum dots from 3D graphene and their application for Fe^{3+} sensing. *Adv Funct Mater.* 2014;24(20):3021-6.

16- Bagheri Z, Ehtesabi H, Hallaji Z, Latifi H, Behroodi E. Investigation the cytotoxicity and photo-induced toxicity of carbon dot on yeast cell. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018;161:245-50.

17- Bagheri Z, Ehtesabi H, Hallaji Z, Aminoroaya N, Tavana H, Behroodi E, et al. On-chip analysis of carbon dots effect on yeast replicative lifespan. *Analytica Chimica Acta.* 2018;1033:119-27.

18- Hunt NC, Hallam D, Karimi A, Mellough CB, Chen J, Steel DH, et al. 3D culture of human pluripotent stem cells in RGD-alginate hydrogel improves retinal tissue development. *Acta Biomater.* 2017;49:329-43.

19- Vinson BT, Phamduy TB, Shipman J, Riggs B, Strong AL, Sklare SC, et al. Laser direct-write based fabrication of a spatially-defined, biomimetic construct as a potential model for breast cancer cell invasion into adipose tissue. *Biofabrication.* 2017;9(2):025013.

20- Gothard D, Smith EL, Kanczler JM, Black CR, Wells JA, Roberts CA, et al. In vivo assessment of bone regeneration in alginate/bone ECM hydrogels with incorporated skeletal stem cells and single growth factors. *PLoS One.* 2015;10(12):e0145080.

غلظت جیوه بر میزان نشر فلورسنت نقاط کوانتومی کربنی

هیبرید هیدروژل- نقاط کربن ساختار سه بعدی مناسبی برای تشخیص جیوه است. Hg^{2+} با اتصال به گروه‌های کربوکسیل نقاط کوانتومی کربنی سبب کاهش نشر و خاموشی این نانوذرات می‌شود. توسعه هیدروژل فلورسانس جامد ارزان قیمت می‌تواند گزینه مناسبی به‌عنوان پروب فلورسنت برای تعیین انتخابی و حساس یون‌های جیوه در محیط آبی باشد. از آنجایی که جداسازی این مواد هیبریدی ساده و بدون هزینه است می‌تواند مورد بازیابی قرار گیرند و تعداد دفعات بیشتری استفاده شوند که کاهش هزینه‌های تولید را به همراه خواهد داشت.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، با معرفی یک نانو ساختارهای هیبریدی جدید، تشخیص و حذف فلز سنگین به‌صورت همزمان نشان داده شده است. ابتدا نقاط کوانتومی کربنی با استفاده از یک روش ساده و ارزان سنتز و مشخصه‌یابی شدند. سپس هیبرید نقاط کوانتومی کربنی با سدیم آلژینات ساخته شد و قابلیت هیبرید ساخته‌شده برای تشخیص جیوه مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که وجود مقادیر بسیار جزئی جیوه می‌تواند میزان نشر فلورسانس را کاهش دهد. توسعه این هیدروژل فلورسانس جامد ارزان قیمت می‌تواند گزینه مناسبی به‌عنوان پروب فلورسنت برای تعیین انتخابی و حساس یون‌های جیوه در محیط آبی باشد.

تشکر و قدردانی: مطالعه حاضر در دانشگاه شهید بهشتی انجام شده است. از معاونت پژوهشی این دانشگاه برای حمایت مالی این پروژه کمال تشکر و قدردانی می‌شود.

تاییدیه اخلاقی: موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

تعارض منافع: موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

سهم نویسندگان: شبنم روشنی (نویسنده اول)، نگارنده مقدمه/پژوهشگر اصلی (۴۰٪)؛ حمیده احتسایی (نویسنده دوم)، روش‌شناس/تحلیلگر آماری (۳۰٪)؛ زینب باقری (نویسنده سوم)، نگارنده بحث (۳۰٪)؛

منابع مالی: موردی توسط نویسندگان گزارش نشده است.

منابع

1- Bagheri Z, Ehtesabi H, Rahmandoust M, Ahadian MM, Hallaji Z, Eskandari F, et al. New insight into the concept of carbonization degree in synthesis of carbon dots to achieve facile smartphone based sensing platform. *Sci Rep.* 2017;7(1):11013.

2- Ding C, Zhu A, Tian Y. Functional surface engineering of C-dots for fluorescent biosensing and in vivo bioimaging. *Acc Chem Res.* 2014;47(1):20-30.

3- Sarreshtehdar Emrani A, Danesh NM, Lavaee P, Ramezani M, Abnous K, Taghdisi SM. Colorimetric and fluorescence quenching aptasensors for detection of streptomycin in blood serum and milk based on double-stranded DNA and gold nanoparticles. *Food Chem.* 2016;190:115-21.

4- Yuan F, Zhao H, Wang X, Quan X. Determination of oxytetracycline by a grapheme-gold nanoparticle-based

2018;193:119-28.

25- Javanbakht S, Nazari N, Rakhshaei R, Namazi H. Cu-crosslinked carboxymethylcellulose/naproxen/graphene quantum dot nanocomposite hydrogel beads for naproxen oral delivery. *Carbohydr Polym.* 2018;195:453-9.

26- Martín-Pacheco A, Del Río Castillo AE, Martín C, Herrero MA, Merino S, García Fierro JL, et al. Graphene quantum dot-aerogel: From nanoscopic to macroscopic fluorescent materials. Sensing polyaromatic compounds in water. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(21):18192-201.

27- Picard M, Thakur S, Misra M, Mohanty AK. Miscanthus grass-derived carbon dots to selectively detect Fe³⁺ ions. *RSC Adv.* 2019;9(15):8628-37.

21- Longo GS, Szleifer I. Adsorption and protonation of peptides and proteins in pH responsive gels. *J Phys D Appl Phys.* 2016;49(32):323001.

22- Hu Y, Chen T, Dong X, Mei Z. Preparation and characterization of composite hydrogel beads based on sodium alginate. *Polym Bull.* 2015;72(11):2857-69.

23- Alizadehgiashi M, Khoo N, Khabibullin A, Henry A, Tebbe M, Suzuki T, et al. Nanocolloidal hydrogel for heavy metal scavenging. *ACS Nano.* 2018;12(8):8160-8.

24- Maity S, Parshi N, Prodhan Ch, Chaudhuri K, Ganguly J. Characterization of a fluorescent hydrogel synthesized using chitosan, polyvinyl alcohol and 9-anthraldehyde for the selective detection and discrimination of trace Fe³⁺ and Fe²⁺ in water for live-cell imaging. *Carbohydr Polym.*