

رنگ‌سنجی تند و کارآمد یون جیوه (II) توسط نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده‌ی سبز با استفاده از عصاره‌ی میوه‌ی جم (*Syzygium cumini* L.)

عاطفه ابراهیمی، فائزه ثمری*

دانشکده علوم پایه، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، ایران

چکیده: حسگرهای رنگی سازگار با محیط زیست برای تشخیص ساده، آسان و تند آنالیت‌های گوناگون، کاربردهای گسترده‌ای در علوم محیطی دارند. در این کار، از یک حسگر رنگی بر پایه نانوذره‌های نقره/نقره کلرید ($Ag@AgCl$) (NPs) اصلاح نشده برای تشخیص ساده و سریع یون‌های جیوه (II) (Hg^{2+}) استفاده شد. عصاره‌ی آبی میوه‌ی جم به عنوان عامل کاهنده و محدودکننده برای سنتز زیستی نانوذره‌های $Ag@AgCl$ مورد استفاده قرار گرفت. مطالعه‌ی تولید، مورفولوژی، بلورینگی و ویژگی‌های سطحی نانوذره‌های سنتز شده با کمک طیف‌سنجی UV-Vis، میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان، پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ انجام شد. محلول قهوه‌ای-زرد رنگ نانوذره‌های سنتز شده، در حضور یون‌های Hg^{2+} بی‌رنگ می‌شود. در این روش، منحنی برسنجی دارای دو بازه‌ی خطی (بازه اول از غلظت ۱ تا ۵ μM و بازه‌ی دوم از غلظت ۷ تا ۱۱۱ μM) می‌باشد. همچنین گزینش‌پذیری نانوذره‌های $Ag@AgCl$ تهیه شده با روش سبز نسبت به یون‌های فلزهای واسطه، قلیایی و قلیایی خاکی مورد مطالعه قرار گرفت. روش پیشنهادی امکان تشخیص و اندازه‌گیری تند، ساده، حساس و انتخابی جیوه (II) را در نمونه‌های آب فراهم می‌آورد.

واژگان کلیدی: سنتز سبز، عصاره‌ی جم، نانوذره‌های نقره/نقره کلرید، حسگر رنگی، یون‌های جیوه.

KEYWORDS: Green synthesis, Silver/silver chloride nanoparticles, Fruit extract of *Syzygium cumini*, Colorimetric sensors, Mercury (II) ions.

مقدمه

و نیمه هادی‌های یونی [۶] هستند. از بین نانوذره‌های نقره هالید، نانوذره‌های نقره کلرید از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. روش‌های متنوعی برای سنتز نانوذره‌های نقره کلرید ارائه شده که می‌توان به روش‌های الکتروشیمیایی، کاهش شیمیایی، میکروتعلیق و تابش

امروزه نانوذره‌ها به دلیل ویژگی‌های با ارزششان در کاربردهای نوری، الکترونیکی، پزشکی، کاتالیستی و حسگرها توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱،۲]. نانوذره‌های نقره هالید موادی کاربردی در صنعت عکاسی [۳]، کاتالیست‌ها [۴]، ترکیب‌های فوتوکرومیک [۵]

* E-mail: fayezehsamari@gmail.com, fsamari@hormozgan.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

مانند طیف‌سنجی جذب اتمی بخار سرد، نشر اتمی و یا طیف‌سنجی فلورسانس وجود دارد [۲۱]. با وجود گزینش‌پذیری و حساسیت بالای این روش‌ها در اندازه‌گیری یون‌های جیوه (II)، این روش‌ها گران و زمان‌بر می‌باشند. بنابراین توسعه‌ی روش‌های نوین با هزینه‌ی کم‌تر، سادگی و سرعت بیشتر، یک هدف کلیدی در اندازه‌گیری یون‌های جیوه (II) می‌باشد.

با توجه به تنوع در محتوای متابولیت‌های گیاهان و امکان استفاده از آن‌ها در سنتز نانوذره‌ها، تهیه‌ی نانومواد گوناگون با توانایی‌های یگانه وجود دارد. در نتیجه، در این پژوهش برای اولین بار نانوذره‌های نقره/نقره کلرید ($Ag@AgCl$ NPs) از عصاره‌ی آبی میوه‌ی جم بدون افزودن ترکیب‌های کاهنده، پایدارکننده و منبع هالید سنتز شده و ذره‌های سنتز شده توسط طیف‌سنجی UV-Vis، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM)، پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) مشخصه‌یابی شدند. در ادامه، سنجش رنگ‌سنجی یون‌های Hg^{2+} با استفاده از تغییر رنگ محلول نانوذره‌های سنتز شده صورت گرفت.

بخش تجربی

مواد

نمک نقره (I) نیترات ($AgNO_3$)، جیوه (II) نیترات ($Hg(NO_3)_2$) و سایر نمک‌های فلزی مورد استفاده از شرکت Merck (آلمان)، و دارای خلوص بالا بوده و به‌طور مستقیم و بدون هیچ خلوص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

عصاره‌گیری

میوه‌های جم از شهر بندرعباس (استان هرمزگان) جمع‌آوری، پس از جداکردن هسته‌ی آن، به‌طور کامل چندین بار با آب شهر و سپس با آب مقطر برای حذف گرد و غبار و ناخالصی‌ها، شسته شدند. این میوه‌ها به مدت ۱۰ روز در دمای اتاق در سایه خشک و سپس با استفاده از آسیاب برقی پودر شدند. ۱۰/۰ گرم از میوه‌ی پودر شده توزین و با ۱۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی‌شده مخلوط شد. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه‌ی سلسیوس گرما و پس از خنک‌شدن در دمای اتاق، نخست از کاغذ صافی معمولی و سپس از کاغذ صافی واتمن شماره یک گذرانیده شد. محلول به دست آمده برای سنتزهای دیگر نانوذره‌های نقره/نقره کلرید مورد استفاده قرار گرفت.

فراصوت اشاره کرد [۷-۱۰]. این روش‌ها دارای عیب‌هایی مانند بازده کم تولید نانوذره و انرژی‌بری بالا بوده، از سویی به دلیل هزینه‌ی بالا، به صرفه نیستند. همچنین، به علت استفاده از مواد شیمیایی سمی در این روش‌ها، پساب خطرناک تولید شده یا برخی از واکنشگرهای واکنش نداده به‌طور مستقیم به محیط زیست تخلیه شده که باعث بروز آسیب‌های جدی زیست‌محیطی می‌شوند [۱۱]. بنابراین، نیاز مبرم به توسعه‌ی روش‌های سازگار با محیط زیست، بدون استفاده از مواد شیمیایی خطرناک وجود دارد [۱۲]. سنتز زیستی نانوذره‌ها با استفاده از عصاره‌ی گیاهان به‌عنوان یک روش جایگزین مناسب پیشنهاد شده است [۱۳، ۱۴]. در روش سنتز سبز با استفاده از ترکیب‌های گیاهی، نانوذره‌ها به‌طور معمول در طی یک واکنش تک‌مرحله‌ای و سریع بدون نیاز به سورفکتانت و سایر عامل‌های پایدارکننده تولید می‌شوند. مواد و ترکیب‌های فعال زیستی موجود در عصاره‌ی گیاهان مانند فلاونوئیدها، پلی‌فنول‌ها و سایر متابولیت‌های مؤثر فعال محلول در آب در احیای یون‌های فلزی به نانوذره‌ها نقش بازی می‌کنند [۱۵].

به تازگی، حسگرهای رنگی به‌طور گسترده‌ای در شناسایی یون‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اگر طول موج امواج الکترومغناطیسی که به یک نانوذره‌ی فلزی برخورد می‌کند، بسیار بزرگ‌تر از اندازه‌ی نانوذره باشد، الکترون‌های رسانا به صورت انباشتگی آغاز به نوسان می‌کنند. این پدیده به عنوان رزونانس پلاسمایی سطح^۱ (SPR) شناخته می‌شود. هر تغییری در اندازه، شکل و میزان تجمع نانوساختارها می‌تواند SPR آنها را تغییر داده که باعث تغییر رنگ محلول کلئیدی نانوساختارها می‌شود [۱۶]. بر پایه‌ی این اصل، حسگرهای رنگی برای تشخیص ساده، آسان، تند و سازگار با محیط زیست برای آنالیت‌های گوناگون ساخته شده‌اند که می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در علوم محیطی پیدا کنند [۱۷-۱۹].

فلزهای سنگین از جمله آلاینده‌هایی هستند که در زیست بوم آبی مشکل‌های بسیاری را برای آبزیان و سرانجام برای انسان ایجاد می‌کنند. از میان فلزهای سنگین، جیوه بزرگ‌ترین خطر زیست‌محیطی است زیرا قرار گرفتن در برابر آن می‌تواند بر سامانه عصبی انسان تأثیر گذاشته و به مغز، قلب، کلیه‌ها، ریه‌ها و سامانه ایمنی آسیب جدی وارد نماید [۲۰]. بنابراین، اندازه‌گیری منظم و مداوم سطح جیوه موجود در آب، با حساسیت و گزینش‌پذیری بالا و کمینه کردن سیگنال‌های مزاحم از یون‌ها و فلزهای دیگر بسیار مهم و مورد نیاز است [۱۹]. فناوری‌های متداول بسیاری برای تعیین یون‌های جیوه (II)

(۱) Surface Plasmon Resonance

اندازه‌گیری شد. اثر رقت نیز در طیف‌های مربوطه اصلاح شد.

سنتر سبز نانوذره‌های Ag@AgCl

در همه آزمایش‌ها، نقره (I) نیترات (AgNO_3) در آب یون‌زدایی شده به عنوان منبع نقره استفاده شد. $25/0$ میلی‌لیتر محلول نمک نقره (I) نیترات با غلظت $1/0$ میلی‌مولار تهیه و $2/0$ میلی‌لیتر عصاره‌ی میوه‌ی جم به آن افزوده شد. pH مخلوط به دست آمده به $7/0$ رسانده و با همزن مغناطیسی به مدت 40 دقیقه در دمای 60°C هم زده شد. ویژگی‌ها و مشخصه‌های نانوذره‌های سنتز شده با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis، FESEM، TEM، FT-IR و XRD مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

مشخصه‌یابی نانوذره‌های سنتز شده

برای بررسی و شناسایی ویژگی‌های بلوری نانوذره‌های سنتز شده از دستگاه پراش پرتو ایکس Xpert PRO شرکت PANalytical با به‌کارگیری یک منبع تابش $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج $1/5406 \text{ \AA}$ با سرعت اسکن $0/25$ درجه بر دقیقه در بازه (2θ) 20 تا 80 درجه استفاده شد. آنالیز FT-IR عصاره‌ی استخراجی میوه و نانوذره‌های سنتز شده توسط دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Bruker alpha مجهز به سامانه ATR از جنس الماس در بازه‌ی $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ در دمای اتاق انجام شد. ریخت‌شناسی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM-Zeiss-EM10C-100KV ساخت کشور آلمان بررسی شد. همچنین تصویرهای FESEM توسط دستگاه FESEM شرکت Zeiss آلمان مدل VP مجهز به آشکارساز EDS شرکت Instruments Oxford انگلستان تهیه و همه طیف‌های جذبی UV-Vis با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل S-3100 شرکت SCINCO، ساخت کشور کره و مجهز به سل 10 میلی‌متر کوارتز انجام شد. برای توزین نمونه‌ها از ترازوی الکتریکی با دقت $\pm 0/0001$ گرم شرکت Denver مدل SI-234 ساخت آلمان و برای تنظیم pH از pH متر Denver مدل UB-10 ساخت آلمان و مجهز به یک الکتروود شیشه‌ای استفاده شد.

تشخیص رنگ‌سنجی جیوه (II)

به منظور رسم منحنی برسنجی و تعیین رنج خطی برای اندازه‌گیری یون جیوه (II) با استفاده از حسگر سنتز شده، به $2/5$ میلی‌لیتر از محلول سنتزی رقیق شده با نسبت یک به پنج، مقدارهای میکرولیتری متفاوتی از محلول جیوه (II) با غلظت $0/1 \text{ M}$ تزریق و 1 دقیقه پس از هر تزریق، شدت جذب محلول

بررسی گزینش‌پذیری محلول نانوذره‌ی سنتزی

پس از سنتز نانوذره‌های نقره/نقره کلرید، $13/0$ میلی‌لیتر از آن با $65/0$ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده مخلوط شد (رقیق‌سازی به نسبت یک به پنج)، سپس در ظروف تمیز مجزا $2/5$ میلی‌لیتر از فراورده سنتز رقیق شده را ریخته و به هر کدام به طور جداگانه 10 میکرولیتر از محلول کاتیون‌های Al^{3+} ، Ba^{2+} ، Bi^{3+} ، Ca^{2+} ، Cd^{2+} ، Co^{2+} ، Cr^{3+} ، Cu^{2+} ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Hg^{2+} ، K^+ ، Li^+ ، Mg^{2+} ، Mn^{2+} ، Na^+ ، Ni^{2+} ، Sn^{2+} ، Zn^{2+} با غلظت $0/1$ مولار تزریق شد. مخلوط‌های به دست آمده از نظر تغییرهای رنگی و جذبی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند.

ارزیابی جیوه (II) در نمونه واقعی

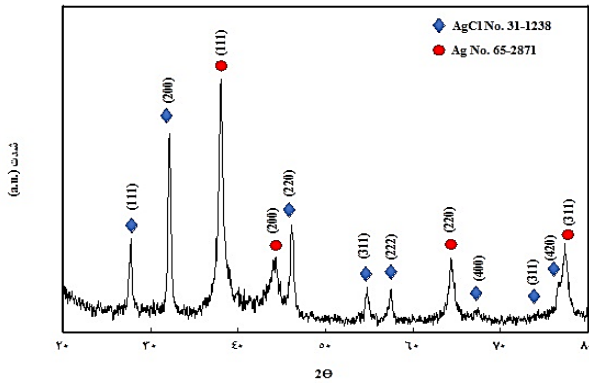
برای اندازه‌گیری کاتیون مورد نظر، دو نمونه آب، آب شهر (ساختمان معاونت تحقیقات و فن‌آوری، دانشگاه علوم پزشکی، شهر بندرعباس) و آب معدنی (شرکت ملس، رودان، ایران) به عنوان نمونه‌ی واقعی مورد آزمایش قرار گرفت. بدین منظور، $2/0$ میلی‌لیتر از سنتز تهیه شده با $1/0$ میلی‌لیتر از آب مورد نظر در بالن 10 میلی‌لیتری ریخته و با آب یون‌زدایی شده به حجم رسانده شد (برای هر یک از دو آب به صورت جداگانه انجام شد). سپس $2/5$ میلی‌لیتر از محلول به دست آمده در سل ریخته و مقدارهای مشخصی از محلول جیوه (II) با غلظت معین را با فاصله‌ی زمانی مشخص تزریق و طیف‌گیری انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

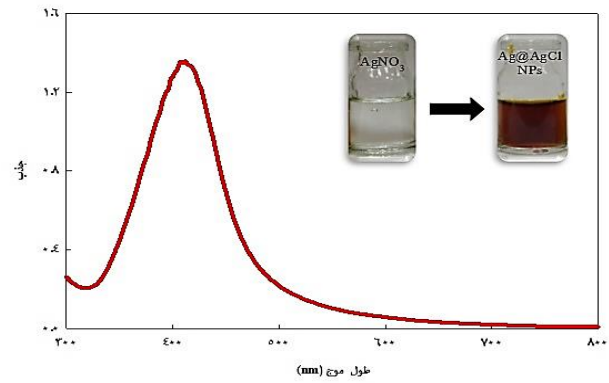
مشخصه‌یابی Ag@AgCl NPs سنتز سبز شده

آنالیز UV-Vis

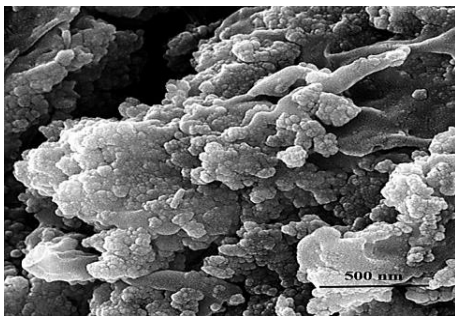
افزودن عصاره‌ی میوه‌ی جم به محلول نقره (I) نیترات و تغییر رنگ محلول از شفاف به قهوه‌ای (به علت SPR نانوذره‌های نقره/نقره کلرید) نشان‌دهنده‌ی تشکیل نانوذره‌های نقره/نقره کلرید است [۲۲]. طیف‌سنجی جذبی UV-Vis یکی از مهم‌ترین و ساده‌ترین دستگاه‌ها برای بررسی مقدار، شکل، اندازه و میزان تجمع نانوذره‌های فلزی می‌باشد [۱۱]. از مهم‌ترین شاهد‌های تشکیل نانوذره‌های نقره/نقره کلرید، وجود نوار جذبی پهنی در ناحیه $400-440$ نانومتر می‌باشد [۱۲]. در واقع، ذره‌ها در مقیاس نانو، ویژگی‌های نوری ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند که دلیل ایجاد این پیک، برانگیختگی دسته‌جمعی الکترون‌های آزاد در ذره‌های ریز است. طبق نظریه مای (Mie) از برهمکنش نور با الکترون‌های



شکل ۲ - الگوی XRD نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده با میوه گیاه جم



شکل ۱ - طیف UV-Vis نانوذره‌های Ag@AgCl سنتز شده با میوه گیاه جم



شکل ۳ - تصویر FESEM نانوذره‌های نقره/نقره کلرید با استفاده از میوه گیاه جم

ذره‌های ریز فلزی یک نوار جذبی به دست می‌آید که شکل و شدت آن به اندازه‌ی ذره‌ها، چگونگی یکنواختی آن‌ها و کلوخه‌ای شدن آن‌ها وابسته است [۲۳]. طبق شکل ۱ رزونانس پلاسمون سطحی نانوذره‌های نقره/نقره کلرید، تولید پیکی در حدود ۴۱۲ نانومتر می‌کند. بنابراین، از آنجا که هیچ منبع بیرونی یون کلرید در فرایند سنتز مورد استفاده قرار نگرفته است، عصاره‌ی میوه به عنوان ماده‌ی طبیعی تأمین‌کننده‌ی یون کلرید و همچنین به عنوان عامل کاهنده و پوشاننده در سنتز نانوذره‌های نقره/نقره کلرید عمل می‌کند.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

برای تأیید و تعیین ساختار بلوری نانوذره‌ها، تجزیه XRD در مقدار ۲θ در بازه ۲۰ تا ۸۰ درجه مورد استفاده قرار گرفت. الگوی XRD نانوذره‌های سنتز شده در شکل ۲ - نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل ۲ - دیده می‌شود طیف XRD نانوذره‌های سنتز شده نشان‌دهنده‌ی پیک‌هایی در ۳۸/۲، ۴۴/۶، ۶۴/۴ و ۷۷/۲ درجه بوده که به ترتیب مربوط به شبکه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) ساختار مکعبی با وجه‌های مرکزدار^۱ (FCC) نانوذره‌های نقره به شماره JCPDS file: 65-2871 هستند. پیک‌های باقیمانده در ۲۷/۸، ۳۲/۲، ۴۶/۲، ۵۴/۹، ۵۷/۶، ۶۷/۴، ۷۴/۹ و ۷۶/۷ به ترتیب به شبکه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۳۱۱) و (۴۲۰) تعلق داشته که مربوط به ساختار FCC نانوذره‌های نقره کلرید به شماره JCPDS file: 31-1238 می‌باشد [۲۴].

مطالعه‌های FESEM

به منظور بررسی شکل، ریخت‌شناسی و اندازه‌ی نانوذره‌های سنتز شده

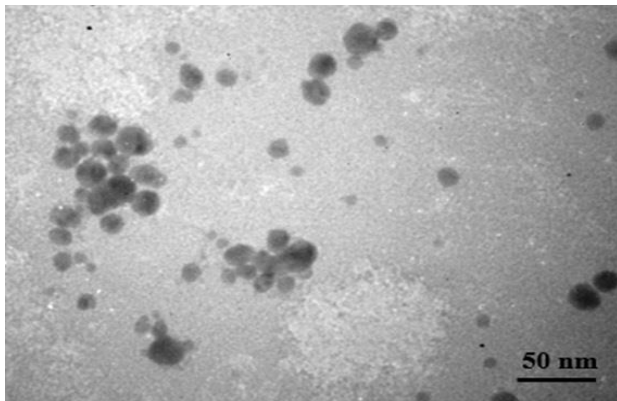
از نمونه‌ی سنتز شده تصویر FESEM گرفته شد. در شکل ۳ - تصویر FESEM فرآورده پودری نانوذره‌های نقره/نقره کلرید نمایش داده شده است. با توجه به شکل ۳، ریخت‌شناسی نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده کروی بوده و اندازه آن‌ها در حدود ۲۰ نانومتر می‌باشد.

شکل ۴ - نتیجه‌های EDS نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود بیش‌ترین عناصر موجود در نمونه نقره، کربن و نیتروژن بوده که بلندترین پیک مربوط به عنصر نقره با ۷۹/۱۱ درصد وزنی است.

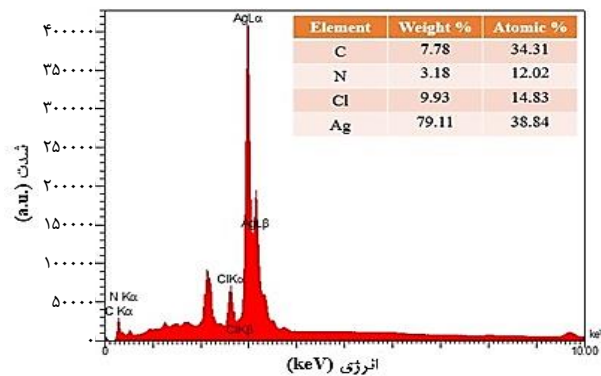
مطالعه‌های TEM

ریخت‌شناسی و اندازه‌ی نانوذره‌های سنتز شده با استفاده از تصویرهای TEM نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. شکل ۵ - تصویر TEM از نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده را نشان می‌دهد. این تصویر نشان می‌دهد که این نانوذره‌ها به تقریب کروی شکل با اندازه متوسط ۱۶/۹ نانومتر می‌باشند که همخوانی نزدیکی با نتیجه‌های به دست آمده از FESEM دارد.

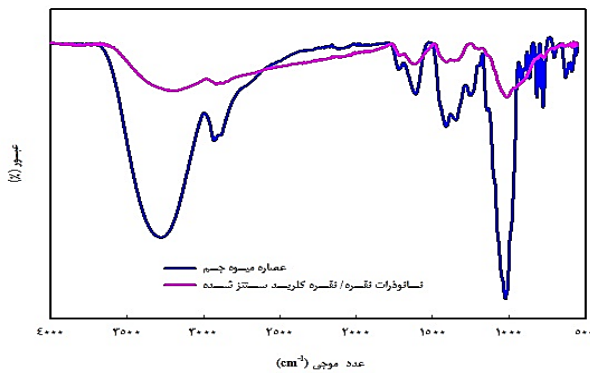
(۱) Face Centered Cubic



شکل ۵ - تصویرهای TEM نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده با میوه جم



شکل ۴ - الگوی EDS مربوط به نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده با استفاده از میوه جم



شکل ۶ - طیف FT-IR عصاره‌ی میوه‌ی جم و نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده

FT-IR تأیید می‌کند که ترکیب‌های موجود در عصاره‌ی میوه‌ی جم مسئول کاهش یون‌های نقره به نانوذرها و همچنین تثبیت آن‌ها هستند [۱۲، ۲۵، ۲۶].

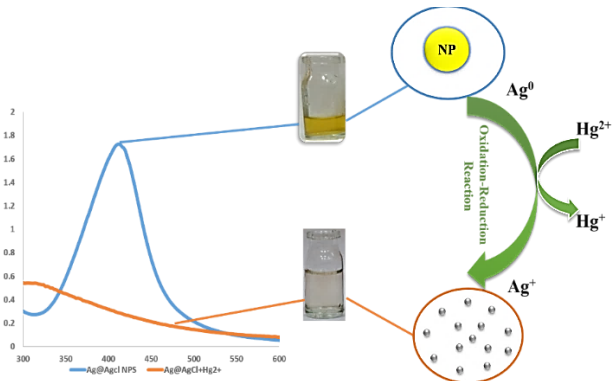
رسم منحنی برسنجی برای اندازه‌گیری جیوه

حساسیت نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده، پیش و پس از افزودن یون‌های Hg^{2+} در محیط آبی با استفاده از اندازه‌گیری جذب مورد بررسی قرار گرفت. به طور معمول، محلول کلونیدی رقیق شده‌ی نانوذره‌های نقره/نقره کلرید با توجه به باند جذب SPR خود به رنگ زرد بوده، پس از افزودن محلول یون‌های Hg^{2+} به آن، رنگ محلول کاهش یافته و هنگامی که مقدار بیشتری از Hg^{2+} مورد استفاده قرار گیرد، بی‌رنگ می‌شود. تغییرهای طیف جذبی نانوذره‌های نقره/نقره کلرید در حضور غلظت‌های گوناگون یون Hg^{2+} در شکل ۷ - نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش غلظت یون‌های Hg^{2+} ، شدت جذب در ۴۱۲ نانومتر

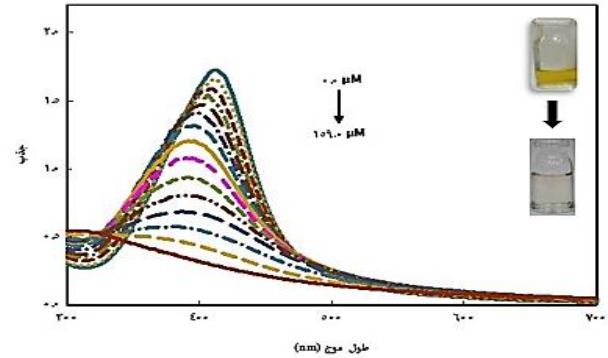
آنالیز طیف FT-IR

آنالیز FT-IR تبدیل به یک ابزار مهم در شناسایی گروه‌های عاملی مسئول سنتز سبز نانوذرها شده است [۱۲]. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی عصاره‌ی گیاهی درگیر در کاهش یون‌های نقره و تثبیت نانوذره‌های سنتز شده، طیف FT-IR عصاره‌ی میوه و نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که نتیجه‌های آن در شکل ۶ نشان داده شده است. پیک‌های دیده شده در طیف FT-IR عصاره‌ی میوه در ۳۲۸۳، ۱۴۱۰، ۱۰۲۳، ۸۱۶ و 776 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه OH الکل‌ها یا فنول‌ها، پیک مشخصه CN کششی آمین‌های آلیفانیک، ارتعاش‌های کششی کربوکسیلیک اسیدها و دو پیک 776 cm^{-1} و 816 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی آلکیل هالیدها می‌باشد [۱۲]. این پیک‌ها نشان‌دهنده‌ی وجود ترکیب‌های فنولی درون عصاره است که می‌تواند مسئول کاهش یون‌های نقره و تثبیت نانوذرها باشند [۱۲].

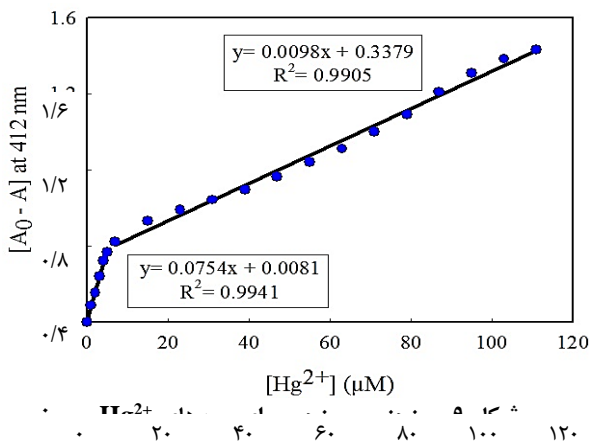
طیف FT-IR نانوذره‌های سنتز شده تفاوت‌های ظاهری را در شکل، شدت و محل سیگنال نسبت به طیف عصاره نشان می‌دهد که بیانگر برهمکنش بین یون‌های نقره و ترکیب‌های گیاهی موجود در عصاره برای تولید و تثبیت نانوذرها است. طیف FT-IR نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده با استفاده از میوه‌ی گیاه جم پیک‌هایی در 3203 ، 1621 ، 1409 و 1013 cm^{-1} نشان می‌دهد که قله‌ی 3203 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه OH الکل‌ها یا فنول‌ها، قله‌ی 1621 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-OH، قله‌ی 1409 cm^{-1} مشخصه CN کششی آمین‌های آلیفانیک و همچنین پیک 1013 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی کربوکسیلیک اسیدها و گروه آمین می‌باشد. تجزیه و تحلیل طیف



شکل ۸ - تصویر شماتیک سازوکار احتمالی تغییرهای طیفی حسگر رنگی ارایه شده در حضور یون های Hg^{2+}



شکل ۷ - طیف جذبی UV-Vis نانوذره های نقره/نقره کلرید رقیق شده به عنوان حسگر رنگی در غلظت های گوناگون یون های Hg^{2+}



اول و $5/4 \mu M$ برای بازه خطی دوم می باشد.

مطالعه های گزینش پذیری حسگر رنگی

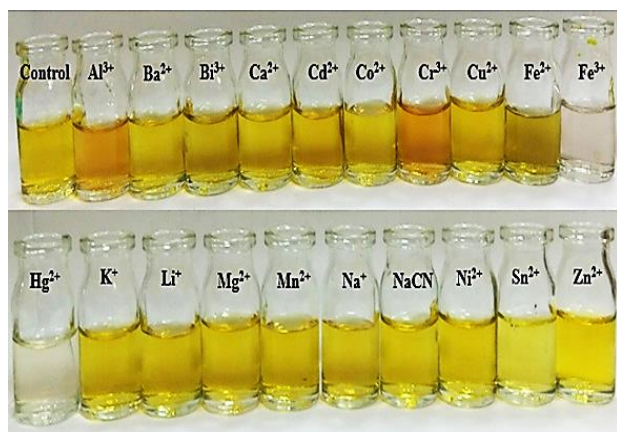
برای ارزیابی گزینش پذیری روش رنگ سنجی پیشنهادی، غلظت یکنواخت ($400 \mu M$) از محلول های گوناگون فلزی ($Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{3+}$) به محلول نانوذره های نقره/نقره کلرید رقیق شده و تازه تهیه شده افزوده شد. در شکل ۱۰ طیف جذبی محلول نانوذره های سنتزی رقیق شده و عکس های رنگی متناظر آن (شکل ۸-) در حضور این یون های فلزی نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود از میان یون های فلزی، رنگ محلول نانوذره های نقره/نقره کلرید سنتزی در حضور یون های Fe^{3+} و Hg^{2+} از زرد به بی رنگ تبدیل شده است که نشان دهنده ی پاسخگویی حسگر پیشنهادی به یون های Fe^{3+} و Hg^{2+} می باشد. طبق گزارش های پیشین می توان برای رفع مزاحمت آهن در اندازه گیری جیوه

کاهش یافته و طول موج بیشینه به میزان کمی به سمت طول موج های کوتاه تر^۱ جابه جا می شود که این پدیده شاید به علت اکسایش نانوذره های نقره به یون نقره (Ag^+) در حضور یون های Hg^{2+} می باشد. پتانسیل کاهش نقره $E_0 = +0.80V$ ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(s)$) بوده در حالی که Hg^{2+} دارای پتانسیل کاهش $E_0 = +0.92V$ ($2Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_2^{2+}$) می باشد. با توجه به سری الکتروشیمیایی، فلزها با پتانسیل کاهش بیشتر به عنوان عامل های اکسیدکننده ی بهتری عمل می کنند. اکسایش نانوذره های نقره به دلیل اختلاف پتانسیل کاهش الکتروشیمیایی آن با جیوه می باشد که با افزایش Hg^{2+} بیشتر کاهش می یابد [۲۷، ۲۸]. نتیجه ی اکسایش نانوذره های نقره در حضور یون های Hg^{2+} کاهش اندازه ی نانوذره ها و همچنین کاهش شدت جذب پیک پلاسمون رزونانس سطح و تغییر رنگ محلول نانوذره های نقره/نقره کلرید می باشد [۲۹]. سازوکار پیشنهادی در شکل ۱۰ قابل مشاهده است. کاهش باند SPR در 412 نانومتر و تغییر رنگ قابل تشخیص بوده که می تواند به سادگی با استفاده از تشخیص بصری با چشم غیر مسلح دیده شود، که حساسیت بالای نانوذره های سنتز شده با عصاره ی آبی میوه ی جم را نسبت به یون های Hg^{2+} نشان می دهد. در شکل منحنی برسنجی بین مقدار جذب ($A_0 - A$) و غلظت یون های Hg^{2+} نشان داده شده است که در آن، A_0 و A به ترتیب نشان دهنده ی شدت جذب نانوذره های اصلاح نشده در نبود یون های Hg^{2+} و شدت جذب نانوذره ها پس از واکنش با غلظت های گوناگون Hg^{2+} در 412 نانومتر می باشد. همان گونه که از شکل بر می آید که منحنی برسنجی دارای دو بازه خطی از غلظت $1/0 \mu M$ تا $5/0 \mu M$ و $7/0 \mu M$ تا $111/0 \mu M$ با حد تشخیص $0/7 \mu M$ برای بازه خطی

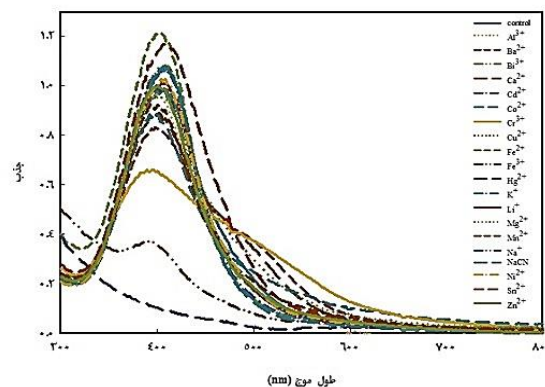
(۱) Blue Shift

جدول ۱ - مقایسه‌ی نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده به عنوان حسگر رنگی برای تشخیص Hg^{2+} با روش‌های گزارش شده‌ی پیشین

مرجع	LOD (μM)	بازه‌ی خطی (μM)	نانوساختار
[۳۰]	۱/۸	۲/۹ - ۱۷۶/۷	سنتز سبز نانوذره‌های نقره
[۳۱]	۲/۲	۱۰ - ۱۰۰	سنتز سبز نانوذره‌های نقره
[۱۷]	۳/۶	۰/۱ - ۲۵/۷	سنتز شیمیایی نانوذره‌های نقره
[۳۲]	۰/۳ ۱/۱	۱ - ۶۰ ۲۵۰ - ۶۰	سنتز شیمیایی هسته-لایه نانولوله‌ی طلا/نقره اصلاح شده با سیستین
[۳۳]	$۰/۲ \times 10^{-3}$	۰ - ۷۲/۰۰۷	سنتز شیمیایی هسته-لایه طلا/نقره
کار حاضر	۰/۷ ۵/۴	۵ - ۱ ۱۱۱ - ۷	سنتز سبز نانوذره‌های نقره/نقره کلرید



شکل ۸ - تصویر نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتزی رقیق شده در حضور یون‌های فلزی



شکل ۱۰ - طیف جذبی محلول نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتزی رقیق شده در حضور یون‌های فلزی

یون جیوه در آب استفاده شده است. این روش تشخیص ساده، آسان، تند و سازگار با محیط زیست بود و می‌تواند کاربردهای گسترده‌ای در علوم محیطی داشته باشد.

تعیین یون‌های Hg^{2+} در نمونه‌های واقعی

از دو نمونه آب (آب معدنی و آب لوله‌کشی) برای بررسی توانایی روش پیشنهادی در تشخیص یون Hg^{2+} در نمونه‌های آب استفاده شد. پیش از افزودن یون‌های جیوه در آب، هیچ تغییر رنگی در $Ag@AgCl$ NPs سنتز شده در نمونه آب واقعی دیده نشد، که نشان می‌دهد Hg^{2+} در این نمونه‌ها وجود نداشته یا میزان آن کمتر از حد تشخیص روش پیشنهادی بوده و قابل تشخیص و اندازه‌گیری نیست. با افزایش غلظت یون Hg^{2+} ، شدت جذب در ۴۱۲ نانومتر کاهش می‌یابد. نتیجه‌های تحلیلی در جدول ۲ ارائه شده است که بیانگر بازه خطی بزرگ با بازده خوب، قابلیت اطمینان و دقت بالای روش مبتنی بر توانایی روش در کاربرد عملی است.

از اگزالیک اسید استفاده کرد. سازوکار این واکنش به این صورت است که اگزالیک اسید با آهن وارد واکنش شده و مانع از واکنش نانوذره‌ها با آهن شده پس با این روش می‌توان غلظت جیوه بدون مزاحمت یون‌های Fe^{3+} را اندازه‌گیری کرد [۲۹].

جدول ۱ مقایسه‌ی حسگر رنگی ارائه شده در این کار با سایر حسگرهای رنگی بر پایه نانوذره‌ها ارائه شده برای اندازه‌گیری یون جیوه را نشان می‌دهد. مقایسه نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حسگر کنونی دارای حد تشخیص و بازه‌ی خطی بهتر یا در حد حسگرهای ارائه شده‌ی پیشین می‌باشد. با این حال، در روش سنجش یون جیوه مبتنی بر نانوذره‌ها که پیش‌تر گزارش شده است، نانوذره‌های مورد استفاده به روش شیمیایی سنتز شده یا از پیش‌سازها و واکنش‌های اضافی استفاده می‌شود که این حسگرها را گران و پیچیده می‌کند و یا از نانوذره‌های اصلاح‌شده استفاده شده که به‌طور معمول کار ساده‌ای نیست [۳۰]. ولی در پژوهش حاضر، از نانوذره‌های نقره/نقره کلرید سنتز شده سبز بدون هیچ اصلاحی به عنوان حسگر رنگی در تشخیص

جدول ۲ - مقادیرهای بازیافت یون Hg^{2+} تزریق شده در نمونه‌های آب لوله‌کشی و آب معدنی

نمونه	توزیع شده (μM)	پیداشده (mean, μM)	بازیابی (%)	انحراف استاندارد (%)	
آب معدنی	Hg^{2+} ($1/0 - 5/0$) μM	۰	ND*	-	-
		۲	۲/۰	۱۰۰/۰	۵/۸
		۳	۲/۹	۹۶/۷	۳/۸
		۴	۴/۱	۱۰۲/۵	۳/۷
		۵	۴/۹	۹۸/۰	۲/۶
	Hg^{2+} ($7/0 - 111/0$) μM	۳۲/۳	۳۳/۴	۱۰۳/۴	۰/۶
		۴۳/۹	۴۳/۷	۹۹/۵	۱/۷
		۵۵/۶	۵۵/۹	۱۰۰/۵	۱/۵
		۶۷/۲	۶۵/۹	۹۸/۱	۱/۲
		۷۸/۸	۷۸/۰	۹۹/۰	۲/۵
آب لوله‌کشی	Hg^{2+} ($1/0 - 5/0$) μM	۰	ND*	-	-
		۲	۲/۲	۱۱۰/۰	۲/۷
		۳	۳/۲	۱۰۶/۷	۳/۸
		۴	۴/۱	۱۰۲/۵	۴/۶
		۵	۵/۰	۱۰۰/۰	۵/۳
	Hg^{2+} ($7/0 - 111/0$) μM	۳۲/۳	۳۴/۱	۱۰۵/۶	۱/۹
		۴۳/۹	۴۴/۱	۱۰۰/۵	۳/۰
		۵۵/۶	۵۳/۸	۹۶/۸	۳/۵
		۶۷/۲	۶۳/۸	۹۴/۹	۲/۸
		۷۸/۸	۷۴/۶	۹۴/۷	۴/۳

* غیر قابل تشخیص

نتیجه‌گیری

یون جیوه دارای دو بازه خطی از غلظت $1/0 \mu M$ تا $5/0 \mu M$ و $7/0 \mu M$ تا $111/0 \mu M$ با حد تشخیص $0/7 \mu M$ برای بازه خطی اول و $5/4 \mu M$ برای بازه خطی دوم می‌باشد. پایداری بالا و آماده‌سازی آسان سنتز سبز $Ag@AgCl$ NPs اجازه می‌دهد که این روش قابل اجرا برای نمونه‌های واقعی باشد.

قدردانی

از حوزه معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه هرمزگان برای تأمین هزینه‌های پژوهش سپاس‌گزاری می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸ / ۰۶ / ۲۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸ / ۱۰ / ۲۳

$Ag@AgCl$ با تغییر رنگ محلول واکنش، سپس توسط مطالعه‌های طیفی UV-Vis تأیید شد. تجزیه و تحلیل FT-IR نشان داد که ترکیب‌های گیاهی موجود در عصاره‌ی میوه مسئول تولید و تثبیت نانوذره‌های $Ag@AgCl$ می‌باشند. همچنین، مشخصه‌یابی نانوذره‌های سنتز شده توسط XRD، TEM، FESEM و EDS انجام شد. سرانجام، از نانوذره‌های سنتز شده (بدون انجام هیچ اصلاحی) به عنوان حسگر رنگی ساده، به صرفه، قابل حمل، حساس و گزینش‌پذیر برای تشخیص و اندازه‌گیری یون‌های Hg^{2+} استفاده شد. تغییر رنگ نانوذره‌ها در حضور Hg^{2+} با استفاده از چشم غیرمسلح قابل تشخیص بوده که این نشان از حساسیت خوب روش دارد. منحنی برسنجی

مراجع

- [1] Samari F., Baluchi L., Salehipoor H., Yousefinejad S., [Controllable Phyto-Synthesis of Cupric Oxide Nanoparticles by Aqueous Extract of Capparis Spinosa \(Caper\) Leaves and Application in Iron Sensing](#), *Microchem. J.*, **150**: 104158 (2019).

- [2] Kamali M., Samari F., Sedaghati F., [Low-Temperature Phyto-Synthesis of Copper Oxide Nanosheets: Its Catalytic Effect and Application for Colorimetric Sensing](#), *Mater. Sci. Eng. C.*, **103**: 109744 (2019).
- [3] de Boer P.K., de Groot R.A., [Conduction Band of the Photographic Compound AgCl](#), *J. Phys. Chem. A.*, **103(26)**: 5113–5115 (1999).
- [4] Ruan Z., Liu G., Shu J., Ren C., Wang Z., [Green Synthesis of a AgCl@AgI Nanocomposite Using Laminaria Japonica Extract and Its Application as a Visible-Light-Driven Photocatalyst](#), *RSC Adv*, **9**: 5858-5864 (2019).
- [5] Feizi S., Taghipour E., Ghadam P., Mohammadi P., [Antifungal, Antibacterial, Antibiofilm and Colorimetric Sensing of Toxic Metals Activities of Eco Friendly, Economical Synthesized Ag/AgCl Nanoparticles Using Malva Sylvestris Leaf Extracts](#), *Microbial Pathogenesis.*, **125**: 33-42 (2018).
- [6] Glaus S., Calzaferri G., Hoffmann R., [Electronic Properties of the Silver–Silver Chloride Cluster Interface](#), *Chem. - A Eur. J.*, **8(8)**: 1785-1794 (2002).
- [7] Abbasi A.R., Morsali A., [Synthesis and Characterization of AgCl Nanoparticles under Various Solvents by Ultrasound Method](#), *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **23**: 286–292 (2013).
- [8] Khan Z., Al-Thabaiti S.A., Obaid A.Y., Al-Youbi A.O., [Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method](#), *Colloids Surfaces B Biointerfaces.*, **82**: 513–517 (2011).
- [9] Zhang W., Qiao X., Chen J., [Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles in AOT Microemulsion System](#), *Chem. Phys.*, **330**: 495–500 (2006).
- [10] Kuntzy O.I., Kytsya A.R., Mertsalo I.P., Mazur A.S., Zozula G.I., Bazylyak L.I., Topchak R.V., [Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles by Reversible Current in Solutions of Sodium Polyacrylate](#), *Colloid Polym. Sci.*, **207**: 689–695 (2019).
- [11] Vijayaraghavan K., Ashokkumar T., [Plant-Mediated Biosynthesis of Metallic Nanoparticles: A Review of Literature, Factors Affecting Synthesis, Characterization Techniques and Applications](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **5(5)**: 4866–4883 (2017).
- [12] Awwad A.M., Salem N.M., Ibrahim Q.M., Abdeen A.O., [Phytochemical Fabrication and Characterization of Silver/ Silver Chloride Nanoparticles using Albizia Julibrissin Flowers Extract](#), *Adv. Mater. Lett.*, **6**: 726–730 (2015).
- [13] Ghaemi M., Gholamipour S., [Controllable Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles using Sargassum Angostifolium](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(1)**: 1–10 (2017).
- [14] Hamed S., Shojaosadati S.A., Shokrollahzadeh S., Hashemi-Najaf Abadi S., [Controlled Biosynthesis of Silver Nanoparticles using Culture Supernatant of Filamentous Fungus](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **36(5)**: 33–42 (2017).
- [15] Mittal A.K., Chisti Y., Banerjee U.C., [Synthesis of Metallic Nanoparticles using Plant Extracts](#), *Biotechnol. Adv.*, **31**: 346–356 (2013).
- [16] Amirjani A., Haghshenas D.F., [Ag Nanostructures as the Surface Plasmon Resonance \(SPR\)- based Sensors: A Mechanistic Study with an Emphasis on Heavy Metallic Ions Detection](#), *Sensors Actuators B Chem.*, **273**: 1768–1779 (2018).

- [17] Meelapsom R., Jarujamrus P., Amatongchai M., Chairam S., Kulsing C., Shen W., [Chromatic Analysis by Monitoring Unmodified Silver Nanoparticles Reduction on Double Layer Microfluidic Paper-based Analytical Devices for Selective and Sensitive Determination of Mercury\(II\)](#), *Talanta*, **155**: 193–201 (2016).
- [18] Xie Y., [Colorimetric Determination of Hg\(II\) via the Gold Amalgam Induced Deaggregation of Gold Nanoparticles](#), *Microchim Acta.*, **185**: 351–356 (2018).
- [19] Kailasa S.K., Chandel M., Mehta V.N., Park T.J., [Influence of Ligand Chemistry on Silver Nanoparticles for Colorimetric Detection of Cr³⁺ and Hg²⁺ Ions](#), *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **195**: 120–127 (2018).
- [20] Puchum S., Meelapsom R., Muniandy S.S., Lee H.L., Pencharee S., Amatongchai M., [Use of Unmodified Silver Nanoparticles \(Agnps \) as Colorimetric Hg \(II\) Sensor: A New Approach to Sensitive and High Sample throughput Determination of Hg \(II\) under High Influence of Ionic Suppression](#), *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **99**: 139–156 (2019).
- [21] Nolan E.M., Lippard S.J., [Tools and Tactics for the Optical Detection of Mercuric Ion](#), *Chem. Rev.*, **108**: 3443–3480 (2008).
- [22] Sathishkumar M., Sneha K., Won S.W., Cho C.-W., Kim S., Yun Y.-S., [Cinnamon Zeylanicum Bark Extract and Powder Mediated Green Synthesis of Nano-Crystalline Silver Particles and Its Bactericidal Activity](#), *Colloids Surf. B*, **73(2)**: 332–338 (2009).
- [23] Kumar N., Upadhyay L.S.B., [Facile and Green Synthesis of Highly Stable L-Cysteine Functionalized Copper Nanoparticles](#), *Appl. Surf. Sci.*, **385**: 225–233 (2016).
- [24] Zhao X., Zhang J., Wang B., Zada A., Humayun M., [Biochemical Synthesis of Ag/AgCl Nanoparticles for Visible-Light-Driven Photocatalytic Removal of Colored Dyes](#), *Materials (Basel)*, **8(5)**: 2043–2053 (2015).
- [25] Rehan M., Khattab T.A., Barohum A., Gätjen L., Wilken R., [Development of Ag/AgX \(X = Cl, I\) Nanoparticles Toward Antimicrobial, UV-Protected and Self-Cleanable Viscose Fibers](#), *Carbohydr. Polym.*, **197**: 227–236 (2018).
- [26] Konvičková Z., Holišová V., Kolenčík M., Niide T., Kratošová G., Umetsu M., Seidlerová J., [Phytosynthesis of Colloidal Ag-AgCl Nanoparticles Mediated by Tilia Sp. Leachate, Evaluation of their Behaviour in Liquid Phase and Catalytic Properties](#), *Colloid Polym. Sci.*, **296**: 677–687 (2018).
- [27] Ravi S.S., Christena L.R., Saisubramanian N., Anthony S.P., [Green Synthesized Silver Nanoparticles for Selective Colorimetric Sensing of Hg²⁺ in Aqueous Solution at Wide pH Range](#), *Analyst.*, **138**: 4370–4377 (2013).
- [28] Farhadi K., Forough M., Molaei R., Hajizadeh S., Rafipour A., [Chemical Highly Selective Hg²⁺ Colorimetric Sensor using Green Synthesized and Unmodified Silver Nanoparticles](#), *Sens. Actuators B. Chem.*, **161**: 880–885 (2012).
- [29] Azimpanah R., Solati Z., Hashemi M., [Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Applications as Colorimetric Probe for Determination of Fe³⁺ and Hg²⁺ Ions](#), *IET Nanobiotechnology.*, **12**: 673–677 (2018).

- [30] Samari F., Salehipoor H., Eftekhari E., Yousefinejad S., [Low-Temperature Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Mango Leaf Extract: Catalytic Effect, Antioxidant Properties, Anticancer Activity and Application for Colorimetric Sensing](#), *New J. Chem.*, **42**: 15905-15916 (2018).
- [31] Farhadi K., Forough M., Molaei R., Hajizadeh S., Rafipour A., [Highly Selective Hg²⁺ Colorimetric Sensor using Green Synthesized and Unmodified Silver Nanoparticles](#), *Sens. Actuators B. Chem.*, **161**: 880–885 (2012).
- [32] Zhu J., Zhao B.-Z., Qi Y., Li J.-J., Li X., Zhao J.-W., [Colorimetric Determination of Hg\(II\) by Combining the Etching and Aggregation Effect of Cysteine-Modified Au-Ag Core-Shell Nanorods](#), *Sens. Actuators B Chem.*, **255**: 2927–2935 (2018).
- [33] Zhao Y., Xie X., [A Novel Electrochemical Aptamer Biosensor Based on Dnazyme Decorated Au@Ag Core-Shell Nanoparticles For Hg²⁺ Determination](#), *J. Braz. Chem. Soc.*, **29**: 232–239 (2017).