

حسگر نوری نانوذره‌های نقره / نانوالیاف سلولز باکتریایی برای تعیین ۲-مرکاپتوبنزاکسازول

راضیه یوسفی، شهرام قاسمی میر*⁺، سید رضا حسینی
گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

چکیده: در این پژوهش، حسگر نوری بر پایه نانوکامپوزیت نانوذره‌های نقره/نانوالیاف سلولز باکتریایی ساخته و برای تعیین ۲-مرکاپتوبنزاکسازول (MBO) به عنوان ماده سمی و آلاینده آب استفاده شد. به منظور ساخت نانوکامپوزیت، عامل‌های مؤثر بر فرایند ساخت، همچون pH محلول، غلظت نقره نیترات و نسبت جرمی آن با نانوکاغذ، دما و مدت زمان واکنش، بهینه شدند. نتیجه‌های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، طیف بینی پراکنش انرژی پرتوی (EDS)X، آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف بینی فرابنفش-مرئی، به خوبی وجود نانوذره‌های نقره و تثبیت آن‌ها در بافت نانوالیاف سلولز باکتریایی را نشان دادند. تغییر در جذب قله پلاسمون سطحی موضعی نانوذره‌های نقره نسبت به افزایش غلظت آنالیت به عنوان علامت تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. حسگر تهیه شده دارای گستره خطی $25\text{ }\mu\text{g/mL}$ - $17/150$ و حد تشخیص $1/72\text{ }\mu\text{g/mL}$ برای اندازه‌گیری MBO می‌باشد. برای بررسی گزینش پذیری حسگر، عملکرد آن در حضور گونه‌های مزاحم مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین به منظور بررسی کارایی عملی حسگر مورد نظر در اندازه‌گیری MBO، نمونه حقیقی از آب رودخانه تجن مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به داده‌ها، حسگر مورد نظر در حضور بیش‌تر یون‌های احتمالی مزاحم گزینش‌پذیر و برای اندازه‌گیری نمونه‌های حقیقی مناسب است.

واژگان کلیدی: حسگر نوری، نانوذره‌های نقره، نانوالیاف سلولز باکتریایی، MBO.

KEYWORDS: Optical sensor, Silver nanoparticle, Bacterial cellulose nanofiber, 2-mercaptobenzoxazole.

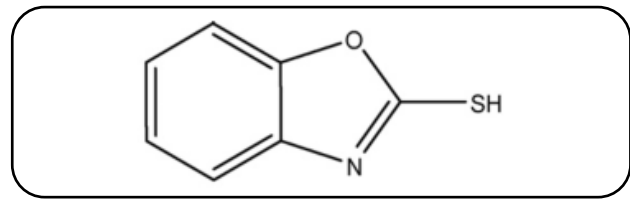
مقدمه

است که موجب ناخوشایند شدن بوی آب‌های سطحی و واحد تصفیه پساب می‌شود [۲]. این ترکیب سبب بیماری‌های گوناگون و مرگ آبزیان می‌شود و به همین علت، استفاده از روش‌های دقیق و مناسب برای اندازه‌گیری و تشخیص MBO در محیط و نمونه‌های آبی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۳]. ترکیب MBO یکی از مهم‌ترین مرکباتان‌های آلاینده محیط‌زیست است که در صنعت به عنوان عامل جلوگیری‌کننده خوردگی فلزها،

آلودگی‌های آب و محیط‌زیست به عنوان از مهم‌ترین چالش‌های زندگی بشر در چند دهه اخیر محسوب می‌شوند که به علت پیشرفت صنایع و تولید فراورده‌های بیش‌تر، جهان امروزی با گسترش روزافزون این بحران روبه‌رو است. تخلیه پساب‌های تصفیه نشده ممکن است باعث ایجاد بیماری‌های جدی و مشکل‌های اساسی در سلامتی بسیاری از کشورها شود [۱]. ۲-مرکاپتوبنزاکسازول (MBO) یکی از ترکیب‌های مهم آلی و جزء دسته ترکیب‌های بنزوهتروسیکل

* عهده‌دار مکاتبات

+Email: sghasemi@umz.ac.ir
(۱) 2-mercaptobenzoxazole (MBO)



شکل ۱ - فرمول ساختاری MBO

و نانوسلولز اصلاح شده [۱۲] به دلیل ویژگی‌های نوری یگانه‌ای که دارند، در نانوحسگرهای نوری استفاده می‌شوند.

نانوذره‌های فلزهای نجیبی همچون طلا و نقره به دلیل آن که پاسخ‌های طیفی‌شان به تغییرات جزئی رخ داده در سطح حساس است و منجر به طیف جذبی/پراکندگی شدید در ناحیه مرئی می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳]. این ویژگی یگانه از برانگیختگی هماهنگ و دسته‌جمعی الکترون‌های نوار رسانش نانوذره‌های پلاسمونی تحت عنوان رزونانس پلاسمون سطحی^۱ (SPR) ناشی می‌شود [۱۴]. با محصور شدن SPR در حجمی با اندازه کوچک‌تر (نانومتر) از طول موج تابش برخوردی، به آن رزونانس پلاسمون سطحی موضعی^۲ (LSPR) گفته می‌شود، به عبارت دیگر، پلاسمون سطحی ذره‌ای با اندازه کوچک‌تر از طول موج نور (نسبت شعاع به طول موج کم‌تر از ۰/۱)، همان LSPR است [۱۵].

در نانوذره‌های طلا و نقره دارای انتقال‌های سطوح d به d، طیف LSPR در ناحیه مرئی دیده می‌شود. طلا به دلیل پایداری شیمیایی و مقاومت در برابر اکسید شدن بیش‌تر استفاده می‌شود. تشدید پلاسمون‌های نانوذره‌های نقره طول موج کوتاه‌تر و شدت بیش‌تری در مقایسه با نانو ذره‌های طلا دارند. نانوذره‌های نقره نسبت به طلا قله‌های با پهنای کم‌تر، تیزتر و قویتری دارند و به ضریب شکست محیط پیرامون حساس‌تر هستند. بنابراین برای نانوذره‌های نقره طول موج قله و جابه جایی را می‌توان به میزان دقیق‌تری تعیین کرد [۱۶]. در حسگرهای نوری بر پایه نانوذره‌های پلاسمونی، می‌توان با استفاده از روش LSPR ویژگی‌های آنالیت‌هایی که قادر به تغییر طول موج یا شدت پیک نانوذره‌های پلاسمونی هستند را اندازه‌گیری نمود [۱۷، ۱۸]. کلوئیدهای طلا و نقره در نتیجه جذب پلاسمونی دارای رنگ‌های شدیدی در ناحیه مرئی هستند که این جذب با استفاده از طیف‌بینی فرابنفش-مرئی اندازه‌گیری می‌شود. روش‌های رنگ‌سنجی بر پایه نانوذره‌های پلاسمونی به‌طور معمول بر اساس تغییر ویژگی‌های نوری استوار هستند که به‌طور عمده این تغییرها به دلیل واکنش شیمیایی سطح، انباشتگی، تغییر شکل و اندازه منجر به تغییر رنگی روشن می‌شود [۱۹]. نانوذره‌های نقره به دلیل ویژگی‌های ویژه مغناطیسی، الکتریکی، زیستی، و نوری وابسته به شکل و اندازه، دارای کاربردهای گسترده حسگری برای اندازه‌گیری انواع گونه‌های شیمیایی و زیستی هستند. تثبیت نانوذره‌های نقره در بسترهای شفاف، مرحله‌ای کلیدی در استفاده از آن‌ها به عنوان حسگرهای نوری است، همچنین نانوذره‌های نقره تمایل زیادی به انباشتگی دارند

داروهای ضد قارچ در کاربردهای پزشکی، عامل پوششی سطوح فلزی و به‌طور عمده به عنوان تسریع‌کننده و ولکانیزاسیون در صنعت پلاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. برخی از گزارش‌ها نشان دادند که وجود این ترکیب در منابع آبی سبب ایجاد تومور، واکنش‌های حساسیتی و مرگ آبزیان می‌شود. شکل ۱ فرمول ساختاری MBO را نشان می‌دهد.

حسگرهای نوری از جمله نوپا ترین حسگرهای شیمیایی هستند که به شکل‌های گوناگون مانند اندازه‌گیری شدت جذب، فلورسانس و لومینسانس در گستره وسیعی از طول موج‌ها در زمینه‌هایی مانند پزشکی (کنترل داروها، اندازه‌گیری‌های درون بدن مانند اندازه‌گیری pH یا کلسترول) و زیست محیطی (کنترل مواد سمی در محیط‌زیست و در صنعت، کنترل آلودگی هوا) استفاده می‌شوند [۵].

این حسگرها دارای حساسیت بالا و حد تشخیص پایین هستند [۶]. از آن جا که در حسگرهای نوری علامت مورد اندازه‌گیری نور می‌باشد، مسئله مزاحمت‌های الکتریکی در آن‌ها به عنوان محدودیت تلقی نمی‌شود، به طوری که آن‌ها را می‌توان نزدیک منابع مزاحم الکتریکی (مانند موتورهای الکتریکی یا مولدهای نیرو) قرار داد. حسگرهای نوری به آسانی تهیه می‌شوند و قیمت مناسب دارند و برخلاف حسگرهای الکتروشیمیایی، به الکتروود استاندارد نیازی نیست. مهم‌ترین و جالب‌ترین برتری حسگرهای نوری نسبت به الکتروودها، استفاده از اطلاعات چند طول موجی و اندازه‌گیری همزمان دو یا چند آنالیت در طول موج‌های گوناگون است. به همین دلیل، حسگرهای نوری می‌توانند برای شناسایی و اندازه‌گیری ترکیب‌هایی به کار روند که از روش‌های الکتروشیمیایی قابل شناسایی و اندازه‌گیری نیستند.

حسگرهای نوری نوین بر پایه نانومواد به دلیل حساسیت، دقت، گزینش‌پذیری و پتانسیل بالا در اندازه‌گیری و تشخیص انواع گوناگونی از گونه‌های شیمیایی و زیستی به طور گسترده‌ای توسعه یافته‌اند. برخی از نانو موادها نانوذره‌های پلاسمونی (نانوذره‌های طلا و نقره) [۷، ۸]، نقطه‌های کوانتومی [۹]، نانولوله‌های کربنی [۱۰]، نانوذره‌های کربنی [۱۱]

(۱) Surface Plasmon Resonance (SPR)

(۲) Localized surface plasmon resonance (LSPR)

ولی با تثبیت آن‌ها در بسترهای مناسب می‌توان مانع از انباشتگی ناخواسته آن‌ها شد. از سوی دیگر، تثبیت نانوذره‌های نقره در بستر، موجب کاهش چشمگیری در میزان نانوذره‌های نقره مورد نیاز برای هدف‌های حسگری و سرانجام دورریز حجم‌های کم‌تری از آن‌ها پس از کاربرد مورد نظر تجزیه‌ای می‌شود.

نانوسلولز از جمله نانومواد پلی‌ساکاریدی است که به عنوان یک نانوپلیمر زیست تخریب‌پذیر با منشأ طبیعی به شمار می‌رود. ضخامت فیبرهای نانوسلولز باکتریایی به طور متوسط بین ۳۰ تا ۶۰ نانومتر می‌باشد که قادر به جذب مقدار زیادی از آب (بیش از ۹۹ درصد) بوده و به همین دلیل سوپر جاذب هستند [۲۰]. فیلم نانو سلولز باکتریایی (نانو کاغذ)، صفحه‌ای متراکم از نانوالیاف سلولزی می‌باشد و دارای ویژگی‌هایی مانند شفافیت، زیست تخریب‌پذیری، تراوایی زیاد نسبت به آب، استحکام مکانیکی و کشسانی بسیار بالایی است.

با توجه به ساختار MBO، این ترکیب دارای اتم‌های دهنده گوگرد، نیتروژن و اکسیژن است [۳۲]. سهم زیادی از چگالی الکترونی اتم اکسیژن با حلقه آروماتیک در رزونانس است که موجب می‌شود این اتم، دهنده ضعیفی باشد. وجود اتم‌های دهنده نیتروژن و همچنین اتم دهنده گوگرد (گروه -SH) باعث شده است تا MBO تمایل زیادی برای جذب بر روی سطح فلز نقره داشته باشد [۲]. تیول به دلیل پیوند قوی Au-S و Ag-S یکی از گروه‌های عاملی اصلی برای اتصال به سطح نانوذره‌های پلاسمونی است. از این رو مشتق‌های مرکاپتو به عنوان گزینه‌های مناسب در یک سامانه نانوحسگر برای اتصال به سطح نانوذره‌های پلاسمونی به حساب می‌آید [۳۳].

نانوسلولز باکتریایی با نانومواد گوناگون اصلاح شده‌اند تا با ایجاد ویژگی‌های گوناگونی همچون مغناطیسی، الکتریکی و... بتوان آن‌ها را برای کاربردهای گوناگونی مورد استفاده قرار داد [۲۱، ۲۲]. از غشای ساخته شده با استفاده از نیکل هگزاسیانوفرات/نانوسلولز باکتریایی به عنوان جاذب مناسب برای خارج سازی یون سزیم استفاده شده است [۲۳].

با توجه به اهمیت MBO از نظر آلاینده‌گی محیط‌زیست، تاکنون تعداد محدودی حسگر برای تعیین این ترکیب پیشنهاد شده است و نیاز به پژوهش‌های بیش‌تر بروی ساخت حسگرهای با عملکرد مناسب احساس می‌شود. برای این منظور در این پژوهش، ساخت یک حسگر نوری بر مبنای نانوکامپوزیت زیستی شفاف دارای نانوذره‌های نقره مورد توجه قرار گرفته است. نانوذره‌های نقره بدون افزودن هر گونه ترکیب شیمیایی پایدار کننده، اتصال‌دهنده یا کاهنده دیگری و تنها با کاهش شیمیایی در محل یون‌های نقره جذب سطحی شده توسط گروه‌های هیدروکسیل مولکول سلولز، درون ساختار نانو کاغذ سلولزی باکتریایی سنتز و تثبیت شدند. به طور معمول، در بسیاری از موارد، نانوذره‌های معدنی و نانوسلولز هر یک به طور جداگانه سنتز شده، سپس برای تولید نانوکامپوزیت‌ها با یکدیگر ترکیب می‌شوند [۳۴].

از نانوسلولز باکتریایی برای ساخت انواع گوناگونی از حسگرها از جمله گازی، رنگ سنجی و... استفاده شده است. همچنین، از نانوسلولز باکتریایی دارای آنتوسیانین‌های هویج سیاه [۲۴] برای ساخت معرف‌های رنگ سنجی pH و از فیلم نازک نانوبلورهای سلولز باکتریایی-نانوذره‌های فلزی نقره/آلژینات-MoO₃ برای ساخت حسگر گازی حساس به گاز H₂S استفاده شده است [۲۵]. از نقطه‌های کربنی دوپ شده با نیتروژن متصل شده به سلولز باکتریایی برای تعیین یون Fe³⁺ در گستره غلظتی ۰/۵ تا ۶۰۰ μm استفاده شد [۲۶]. از ویژگی‌های نورتایی نقطه‌های کوانتومی CdTe با اندازه ذره‌های قابل کنترل متصل شده به نانوفیبرهای سلولزی باکتریایی، برای ساخت حسگرهای گلوکز و pH استفاده شد [۲۷]. از نانو کاغذ دارای نانوذره‌های نقره به عنوان حسگر برای تعیین رنگ سنجی مولکول‌های کایرال سیستئین استفاده شد. برای این منظور، نانوذره‌های نقره به صورت درجا در حضور نانوفیبرهای نانوسلولز باکتریایی تهیه شد. حسگر تهیه شده دارای نانوذره‌های نقره، پاسخ مناسبی به حضور D-سیستئین با حد تشخیص ۴/۸۸ μm فراهم می‌نماید [۲۸].

برای ساخت این نانوکامپوزیت با کارایی بالا و مؤثر به عنوان یک حسگر نوری، عامل‌های مؤثر بر فرایند ساخت آن مانند اثر pH محلول، حجم محلول نقره نیترات، نسبت جرمی نانو کاغذ/نقره نیترات، دما و مدت زمان واکنش بر ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت بررسی و بهینه شدند. سپس قابلیت کاربرد نانوکامپوزیت به عنوان یک حسگر شیمیایی نوری با بررسی تغییرات در طیف جذبی تشدید پلاسمون سطحی موضعی آن‌ها در حضور غلظت‌های گوناگون

تاکنون مطالعه‌های زیادی بروی کاربردهای پزشکی نانوسلولز باکتریایی گزارش شده است [۲۹]. بررسی‌ها نشان داده است که

این تغییر، نشان‌دهنده کاهش شیمیایی یون‌های نقره به نانوذره‌های نقره و بیانگر سنتز و تثبیت در محل^۱ نانوذره‌های نقره در ساختار نانوکاغذها است. در ادامه کار، ظرف واکنش تا دمای اتاق سرد شده و نانوکاغذهای دارای نانوذره‌های نقره از محلول خارج شده و چندین مرتبه با استفاده از آب مقطر شسته می‌شوند.

به منظور خارج ساختن آب فزونی دارای کاتیون‌های نقره واکنش نداده احتمالی و نیز نانوذره‌های نقره‌ای که به صورت فیزیکی در ساختار نانوکاغذ به دام افتاده‌اند و پایدار نشده‌اند، نخست دو کاغذ صافی در اندازه ۵cm×۵cm بریده و بر روی دو صفحه شیشه‌ای به اندازه ۵cm×۵cm×۶mm قرار داده شدند. سپس نانوکاغذ دارای نانوذره‌های نقره مرطوب به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از ۴ گیره کاغذی انبری بین صفحه‌های شیشه‌ای ساندویچ شده و تحت فشار قرار گرفتند. پس از گذشت زمان یاد شده، نانوکاغذهای دارای نانوذره‌های نقره از کاغذ صافی جدا شده و برای اطمینان از خروج کامل هر گونه نانوذره‌های نقره اکسید شده از سطح نانوکاغذ، چندین بار با آب مقطر شسته شدند. سرانجام، قطعه نانوکاغذهای یادشده در ظرف شیشه‌ای قهوه‌ای رنگ در دمای ۴ °C نگهداری شدند.

بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر ساخت نانوذره‌های نقره

برای رسیدن به شرایط بهینه طی فرایند ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوکاغذ به عنوان حسگر نوری، اثر عامل‌های گوناگونی از جمله pH محلول، غلظت نقره نیترات، نسبت جرمی نقره نیترات به نانوکاغذ، دما و مدت زمان واکنش بر روی ویژگی‌های نوری آن با استفاده از روش یک متغیر در زمان بررسی شدند. طی بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوکاغذ، شرایطی که سبب تولید نانوذره‌های نقره با قله‌های LSPR تیز با شدت بالا شدند به عنوان شرایط بهینه برای عامل مورد بررسی در نظر گرفته شدند.

برای بررسی تأثیر pH محیط واکنش بر فرایند ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوکاغذ و ویژگی‌های نوری آن، طیف فرابنفش-مرئی نانوکاغذهای دارای نانوذره‌های نقره در بازه pHهای ۱۳/۰-۶/۰ مورد ارزیابی قرار گرفت. pH محیط واکنش توسط محلول‌های سدیم هیدروکسید تنظیم شد.

تأثیر حجم محلول نقره نیترات (w/v) ۰/۱٪ در بازه حجمی ۱۰/۰ - ۰/۵ بر فرایند ساخت و ویژگی‌های نوری (قله LSPR) نانوذره‌های نقره در بستر سلولز باکتریایی بررسی شد. به منظور دستیابی به نسبت جرمی بهینه نانوکاغذ/ نیترات نقره، تأثیر نسبت‌های

MBO با روش طیف بینی مرئی- فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. تمایل MBO به نانوذره‌های نقره و متعاقباً تغییرات در اندازه، LSPR و رنگ نانوذره‌های نقره تثبیت شده در نانوکامپوزیت اساس حسگری و اندازه‌گیری در حسگر ساخته شده است. در این تحقیق، کاهش قله جذبی LSPR حسگر در حضور MBO به عنوان علامت تجزیه‌ای برای اندازه‌گیری استفاده شده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

همه مواد شیمیایی به کار رفته در این پژوهش دارای درجه خلوص تجزیه‌ای هستند. از نانوکاغذ سلولزی باکتریایی (طول ۳۵۰ mm، عرض ۲۵۰ mm و ضخامت ۳ mm) به صورت ورقه‌های ژله‌ای مرطوب (w/w) ۱٪ محتوای جامد و ۹۹٪ (w/w) آب یون‌زدایی‌شده، محصول شرکت نانو نوین پلیمر، ایران استفاده شد.

تهیه محلول‌ها

برای تهیه محلول نقره نیترات (w/v) ۰/۱٪، مقدار ۰/۱ گرم نقره نیترات در مقدار کمی آب حل شده و در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. برای تهیه محلول ذخیره ۵۰۰ μg/mL از MBO، مقدار ۵۰ میلی‌گرم در مقداری محلول (v/v) ۰/۵٪ از اتانول/آب حل شد و در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. محلول‌های رقیق‌تر از MBO با استفاده از این محلول ذخیره تهیه شدند. برای ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوکاغذ، نخست نانوکاغذ تر در اندازه ۲cm × ۱cm بریده شد. وزن هر نانوکاغذ مرطوب ۱۲۵ میلی‌گرم است و با احتساب ۱٪ محتوای جامد سلولزی آن، وزن نانوکاغذ خشک به اندازه ۲cm × ۱cm برابر با ۱/۲۵ میلی‌گرم است. ۵ تکه از نانوکاغذ به یک بالن ته‌گرد که حاوی ۲۰ mL آب با pH=۱۲ است منتقل شدند. ظرف واکنش در حمام آب با دمای ۶۰ °C و به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده‌شد در حالی که آب حمام با همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد. در ادامه، تحت همان شرایط دمایی و هم‌زدن، ۵ mL محلول نقره نیترات (w/v) ۰/۱٪ به صورت قطره قطره (حدود ۳۰ قطره در دقیقه) به مخلوط افزوده شد. در ادامه، مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت در همان شرایط دمایی هم‌زده شد. با افزودن محلول نقره نیترات، نانوکاغذها با گذشت زمان از بی‌رنگ به زرد و سپس به کهربایی تغییر رنگ دادند که

(۱) In-situ

متفاوتی از کاتیون‌ها و آنیون‌های احتمالی مزاحم که ممکن است در نمونه‌های حقیقی به همراه MBO حضور داشته باشند افزوده شد. برای تعیین گونه مزاحم، با انجام محاسبه‌های مربوطه، گونه‌ای که موجب بروز خطای نسبی بزرگتر یا برابر با ۵٪ \pm علامت تجزیه‌ای به دست آمده برای MBO با غلظت $50 \mu\text{g/mL}$ شود به عنوان گونه مزاحم در نظر گرفته می‌شود.

اندازه‌گیری MBO در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی کارایی عملی حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری MBO در نمونه‌های حقیقی، نمونه‌ای از آب رودخانه تجن مورد ارزیابی قرار گرفت. برای خارج کردن ذره‌های کلوییدی از نمونه‌های آب، از کاغذ صافی واتمن شماره یک استفاده شد. در ادامه، فرایند اندازه‌گیری MBO طبق روش بالا انجام شد. همچنین به منظور اطمینان از نتیجه‌ای که به دست آمد، به هر نمونه حقیقی به طور جداگانه محلول استاندارد MBO افزوده شد تا جایی که غلظت MBO اضافه شده در محلول‌های پایانی به غلظت‌های $25 \mu\text{g/mL}$ و $110 \mu\text{g/mL}$ برسد.

نتیجه‌ها و بحث

بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر ساخت نانوکامپوزیت

نشانند برخی از گونه‌ها به صورت شیمیایی بر روی بسترهای پلیمری دارای برتری‌های فراوانی می‌باشد. برای نمونه، امکان انحلال و یا پراکندگی به طور کامل یکنواخت شناساگر شیمیایی در بافت پلیمر مهیا می‌باشد و می‌توان میزان نشت واکنش‌گر را درون نمونه کاهش داد. همچنین پایداری مکانیکی پلیمرها منجر به ساخت نانوکامپوزیت‌هایی با پایداری بالا می‌شود و به همین دلیل از آن‌ها می‌توان در دراز مدت به عنوان حسگر بهره برد. افزون بر این، ساختار پلیمر در برخی موارد باعث بهبود ویژگی‌هایی مانند انتخاب‌گری و حساسیت حسگر می‌شود. البته باید خاطر نشان کرد که همه برتری‌های یاد شده در مورد بسترهای پلیمری در ساخت حسگرها مستلزم این است که فرایند تولید حسگر در شرایط بهینه صورت گیرد. در ادامه نتیجه‌های شرایط بهینه سازی ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوکاغذ را مورد بررسی قرار می‌گیرد.

اثر pH

همان گونه که در شکل ۲-الف می‌توان دید نخست در بازه pH $6.7-8.5$ طیف فرابنفش-مرئی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده دارای

جرمی گوناگونی از نانوکاغذ/نقره نیترات در بازه $2.0-0.1$ ، بر فرایند ساخت و ویژگی‌های نوری (قله LSPR) نانوذره‌های نقره در بستر سلولز باکتریایی بررسی شد.

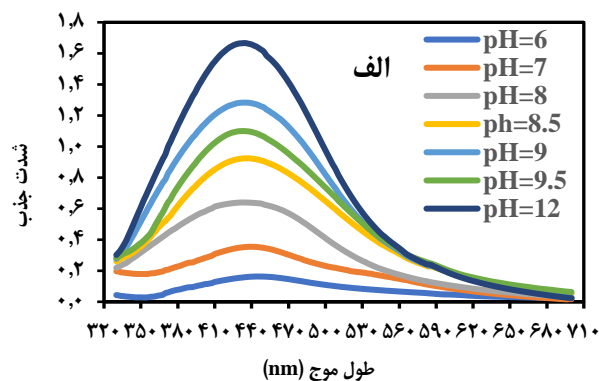
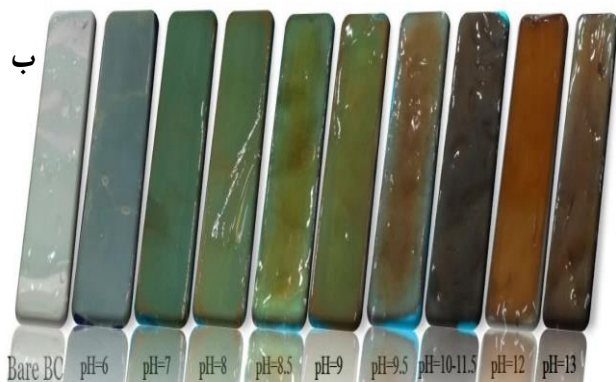
دما عامل مهمی در سنتز نانوذره‌های نقره است به همین دلیل برای بررسی دما و انتخاب دمای بهینه، فرایند ساخت و ویژگی‌های نوری (قله LSPR) نانوذره‌های نقره در بستر سلولز باکتریایی در بازه دمایی $45-65^\circ\text{C}$ بررسی شد. بررسی‌های اولیه نشان‌دهنده این است که ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوکاغذ وابسته به زمان است، بنابراین برای بررسی اثر زمان واکنش سنتز، فرایند ساخت و ویژگی‌های نوری نانوذره‌های نقره در بستر سلولز باکتریایی در بازه زمانی $15-180$ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت.

اندازه‌گیری MBO

برای اندازه‌گیری MBO توسط نانوذره‌های نقره به دام افتاده در بستر نانوکاغذ، ابتدا محلول‌های رقیق از محلول ذخیره در بازه $5-150 \mu\text{g/mL}$ تهیه شدند. در ادامه، یک قطعه نانوکاغذ دارای نانوذره‌های نقره و 3 میلی‌لیتر از محلول شاهد، برای رسم طیف فرابنفش-مرئی و اندازه‌گیری شدت جذب اولیه درون سل کوارتزی قرار داده شد. سپس محلول شاهد از سل خارج شد و محلول MBO با غلظت مشخص به سل افزوده شد. زمان انجام واکنش برای هر غلظت دو دقیقه در نظر گرفته شد. به برای کاهش خطا در اندازه‌گیری MBO، اثر عامل‌های گوناگونی مورد ارزیابی قرار گرفتند. از جمله این عامل‌ها، اثر محل قرار گیری نانوکاغذ در سل کوارتزی و جابه جایی نانوکاغذ در سل است. برای این منظور نانوکاغذ در دو محل فضای میانی سل (به طوری که نانوکاغذ به صورت آویزان قرار داده شود) و چسبیده به دیواره سل کوارتزی قرار داده شد. طبق بررسی‌های انجام شده طیف‌های جذبی نانوکاغذ در هر دو حالت همانند یکدیگر است، از این رو برای سادگی در انجام مرحله‌های آزمایشی، همه مرحله‌ها نانوکاغذ به صورت چسبیده به دیواره سل کوارتزی قرار گرفت و به همان صورت ثابت شد. البته باید گفت در اثر جابه جا شدن نانوکاغذ طیف‌های جذبی به مقدار اندک و ناچیز جابه جا می‌شوند.

بررسی اثر مزاحمت سایر گونه‌ها در اندازه‌گیری MBO

برای بررسی گزینش‌پذیری حسگر ساخته شده نسبت به MBO، اثر مزاحمت احتمالی گونه‌های گوناگون بر علامت تجزیه‌ای MBO در سامانه مخلوط دوتایی از گونه آنالیت و مزاحم مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار به محلول دارای $50 \mu\text{g/mL}$ از MBO، مقدارهای



شکل ۲- الف) بررسی اثر pH محلول بر فرایند ساخت و ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت، ب) تغییر رنگ نانوکامپوزیت در اثر تغییر pH

حجم کل محلول ۲۰ mL، وزن خشک نانوکاغذ ۰/۱۲۵ گرم معادل با ۵ قطعه نانوکاغذ مرطوب (۳cm × ۱cm)، حجم محلول نقره نیترات (w/v) ۰/۱٪، ۵mL، دمای محیط واکنش ۶۰°C، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه

یکسان، بسیار بزرگ‌تر از سرعت کاهش نقره نیترات به نانوذره‌های نقره است که این امر نشان‌دهنده سنتز نانوذره‌های نقره در محیط‌های قلیایی از طریق حدواسط‌های $Ag(OH)_x$ است. بنابراین بر این اساس می‌توان نبود شفافیت نوری نانوکامپوزیت سنتز شده در بازه pH ۱-۱۰ را به تولید ذره‌های Ag_2O نامحلول و پیرو آن پوشش سطح نانوسلولز با لایه‌ای از این ذره‌ها مرتبط دانست (شکل ۲-ب). حال آن‌که در مقدارهای pH کافی (مانند $pH=12/0$) نقره نیترات با افزایش دما به گونه‌های حدواسطی چون $Ag(OH)_x$ و سپس با کاهش شیمیایی این حدواسط‌ها به نانوذره‌های نقره تبدیل خواهد شد که این امر سرانجام منجر به سنتز نانوکامپوزیت شفاف نوری با پیک LSPR تیز و شدید می‌شود. در pH‌های بالاتر از ۱۲/۰ الیاف‌های سلولزی دچار هیدرولیز قلیایی شده و ساختار شبکه‌ای فیلم نانوسلولز تخریب می‌شود. به همین علت در این شرایط نمی‌توان از فیلم نانو سلولز به عنوان بستر مناسب استفاده کرد.

اثر حجم نقره نیترات

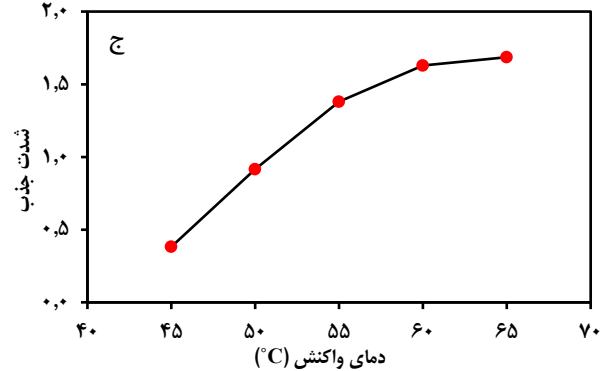
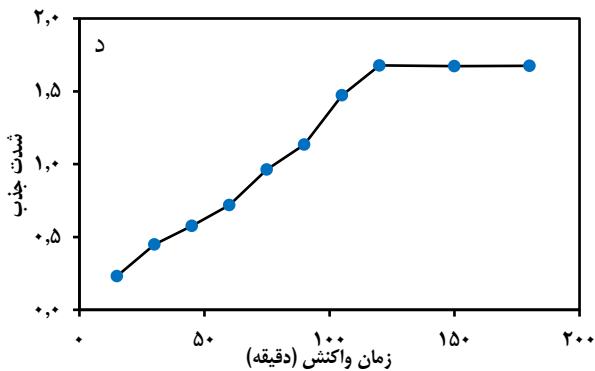
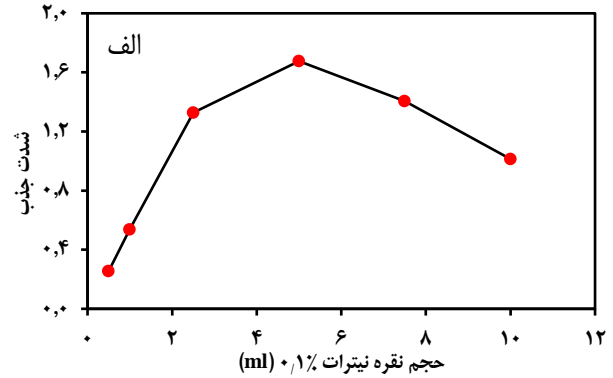
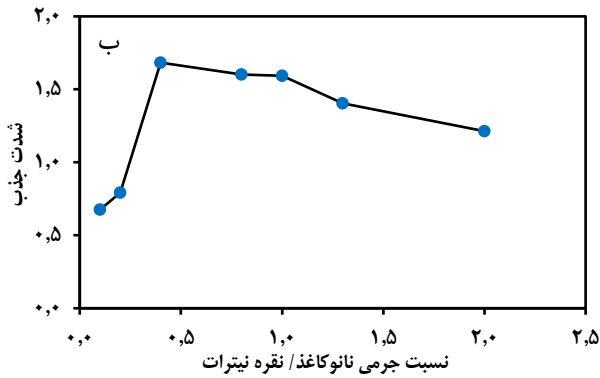
نتیجه‌های مربوط به اثر حجم نقره نیترات بر فرایند تهیه حسگر و ویژگی‌های نوری آن در شکل ۳-الف آورده شده است. طبق داده‌های موجود شرایط بهینه برای این عامل زمانی رخ خواهد داد که از ۵ میلی‌لیتر محلول نقره نیترات ۰/۱٪ استفاده شود. با افزایش حجم محلول نقره نیترات از ۰/۵ میلی‌لیتر تا ۵ میلی‌لیتر، افزایش شدت جذب قله LSPR نانوذره‌های نقره رخ می‌دهد، ولی با افزایش حجم بیش‌تر از ۵ میلی‌لیتر شدت جذب کاهش می‌یابد. در حقیقت افزایش حجم محلول نقره نیترات موجب می‌شود اندازه نانوذره‌های نقره افزایش یافته و در پی آن شدت جذب کاهش یابد.

قله‌های LSPR پهن با مقدارهای جذب کم هستند ولی با افزایش pH تا ۹/۰، ضمن تغییر رنگ نانوکامپوزیت سنتز شده از زرد روشن به زرد تیره، پهن‌شدگی قله‌ها کاهش یافته و شدت جذب LSPR آن‌ها افزایش پیدا می‌کند که این امر نشان‌دهنده کاهش شیمیایی بهتر یون‌های نقره به نانوذره‌های نقره توسط گروه‌های هیدروکسیل نانوسلولز با افزایش pH محیط واکنش است (شکل ۲-ب).

در $pH=9/5$ شدت جذب نانوکامپوزیت سنتز شده کاهش پیدا می‌کند. در بازه $pH=11/5-9/0$ به دلیل تغییر رنگ نانوکامپوزیت سنتز شده به قهوه‌ای تیره و کاهش شدید شفافیت نوری آن‌ها، قله LSPR برای آن‌ها دیده نمی‌شود، اما در $pH=12/0$ ، نانوکامپوزیت سنتز شده دارای رنگ کهربایی با یک قله LSPR تیز و شدید در طول موج ۴۳۶ nm است. بنابراین، $pH=12/0$ به عنوان مقدار بهینه برای ساخت نانوکامپوزیت انتخاب شد و بهینه‌سازی سایر عامل‌های مؤثر بر فرایند ساخت نانوکامپوزیت در این pH انجام گرفت.

یون‌های نقره در شرایط بازی ($pH > 10/4$) ناپایدار بوده و به ذره‌های Ag_2O نامحلول تبدیل می‌شوند. نیشیمورا^۱ و همکاران، تأثیر سدیم هیدروکسید بر سینتیک و مکانیسم تشکیل نانوذره‌های نقره سنتز شده با استفاده از سدیم آکریلات به عنوان عامل کاهنده و پوشش‌دهنده را مورد بررسی قرار دادند [۳۵]. بر اساس این پژوهش، ذره‌های Ag_2O که در محیط قلیایی تشکیل می‌شوند در اثر افزایش دما به گونه‌های دیگر Ag^+ مانند حدواسط‌های $Ag(OH)_x$ تبدیل می‌شوند و سرانجام این حدواسط‌ها طی فرایند هسته‌زایی به نانوذره‌های نقره تبدیل خواهند شد. سرعت هر دو مرحله کاهش Ag^+ و تشکیل هسته‌زایی نانوذره‌های نقره با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید افزایش پیدا می‌کند. ثابت سرعت کاهش $Ag(OH)_x$ حتی در شرایط

(۱) Nishimura



شکل ۳ - الف) اثر حجم نقره نیترات، ب) نسبت جرمی نانو کاغذ/ نقره نیترات، ج) دما و د) زمان واکنش بر فرایند ساخت نانوکامپوزیت
حجم محلول واکنش ۲۰ mL، pH محلول واکنش ۱۲، تعداد قطعه‌های نانو کاغذ مرطوب (۲cm × ۱cm) ۵ قطعه

اثر زمان واکنش

نتیجه‌های آزمایش‌های اثر زمان واکنش سنتز در شکل ۳-د-ارایه شده است. نتیجه‌ها، وابستگی به زمان فرایند ساخت نانوذره‌های نقره در بستر نانوسلولز باکتریایی را تایید می‌کند به طوری که تا زمان ۱۲۰ دقیقه شدت جذب زیاد می‌شود ولی پس از ۱۲۰ دقیقه ثابت می‌ماند. به نظر می‌رسد که ظرفیت جذب فیلم برای پذیرش یون‌های نقره و کاهش آن‌ها به نانوذره‌های نقره، به بیشینه مقدار خود رسیده است. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، شرایط بهینه در فرایند ساخت نانوکامپوزیت را می‌توان بدین صورت بیان نمود:

دمای محیط واکنش: ۶۵ °C، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، pH محیط واکنش ۱۲، حجم محلول نیترات نقره (w/v) ۰/۱٪ اضافه شده ۵ mL، نسبت جرمی نانو کاغذ/ نیترات نقره ۰/۴ که معادل با افزودن ۵ mL از محلول نقره نیترات (w/v) ۰/۱٪ به ۲۰ mL محلول با pH=۱۲ حاوی ۱۰ قطعه نانو کاغذ (۲cm × ۱cm) است.

سازوکار ساخت نانوکامپوزیت

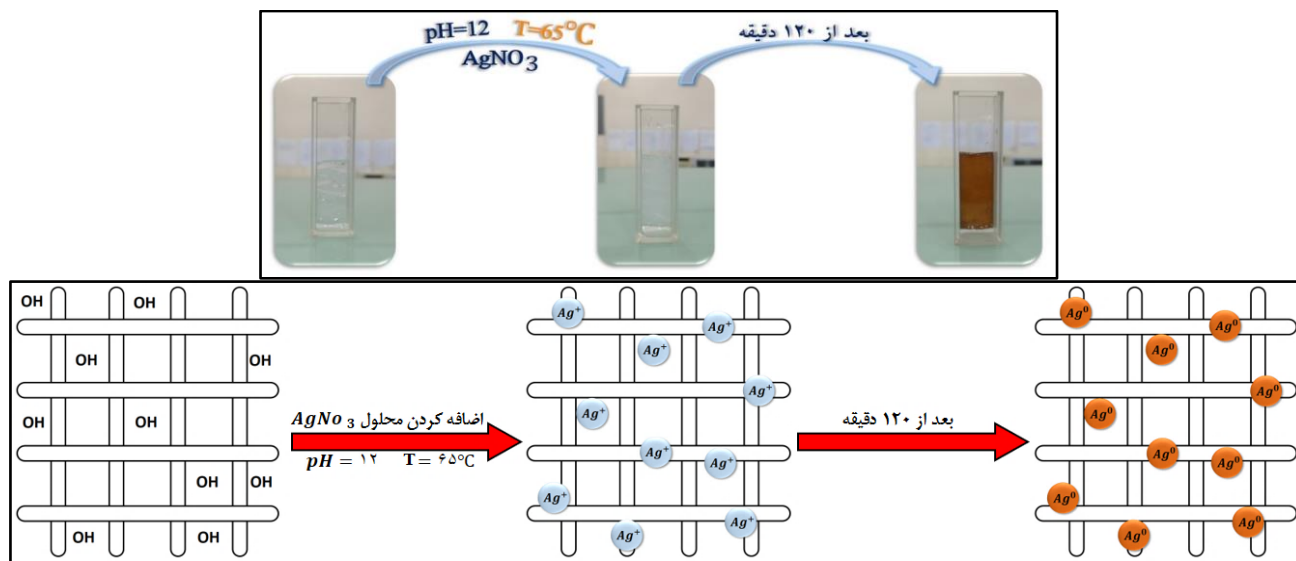
نانو کاغذ دارای ساختار سه بعدی شبکه‌ای بوده به طوری که در ساختار آن تعداد زیادی روزنه در اندازه نانو وجود دارد. از این رو نانو کاغذ می‌تواند

اثر نسبت جرمی نانو کاغذ/ نقره نیترات

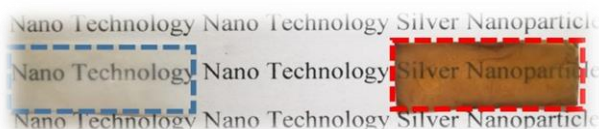
نسبت جرمی نانو کاغذ/ نقره نیترات در بازه ۰/۱-۲/۰ و در شرایط حجم محلول نقره نیترات (w/v) ۰/۱٪ افزوده شده ۵ mL، دمای محیط واکنش ۶۰ °C و زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده که در شکل ۳-ب آورده شده است، برای شرایط موجود نسبت ۰/۴ نانو کاغذ/ نقره نیترات به عنوان شرط بهینه در نظر گرفته شد.

اثر دما

همچنین، نتیجه‌های آرایه شده در شکل ۳-ج نشان‌دهنده آن است که با افزایش دما تا ۶۵ °C، ضمن تغییر رنگ نانوکامپوزیت از زرد روشن به کهربایی، پهنای قله‌ی جذبی کاهش و مقدارهای شدت جذب آن افزایش می‌یابد ولی در آزمایش‌های مربوط به دماهای بالاتر از ۶۵ °C، رنگ نانوذره‌های نقره سنتز شده به دلیل اکسید شدن آن‌ها در دماهای بالا تیره می‌شود بنابراین هیچ قله‌ی جذبی در این شرایط دیده نمی‌شود. از این رو در مطالعه‌های پیش‌رو برای بهینه‌سازی سایر عامل‌های مؤثر بر ساخت نانوکامپوزیت، دمای ۶۵ °C به عنوان دمای بهینه در نظر گرفته شد.



شکل ۴ - تصویرهای مربوط به تهیه نانو نانوذره‌های نقره در بستر نانو کاغذ و مکانیزم پیشنهادی

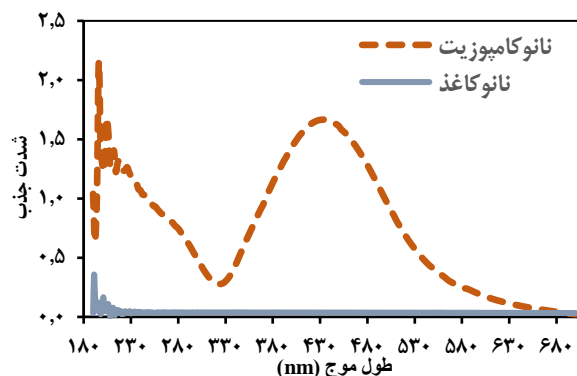


شکل ۶ - تصویر نشان‌دهنده شفافیت نوری فیلم های خشک شده نانو کاغذ (سمت چپ) و نانوکامپوزیت سنتز شده (سمت راست)

به منظور بررسی اثر طیف فرابنفش-مرئی نانو کاغذ بر قله پلاسمونی نانوذره‌های نقره در ساختار نانو کاغذ، طیف جذبی نانو کاغذ و نانوکامپوزیت ساخته شده در شرایط بهینه، مورد ارزیابی قرار گرفت. همان گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، در طیف فرابنفش-مرئی نانو کاغذ در طول موج ۴۰۰-۷۰۰nm قله‌ی جذب دیده نمی‌شود. بر اساس این نتیجه، می‌توان گفت قله‌ای که در طیف فرابنفش-مرئی نانوکامپوزیت در بازه ۴۰۰-۷۰۰nm دیده می‌شود، تنها ناشی از جذب LSPR نانوذره‌های نقره سنتز شده در ساختار نانو کاغذ است.

ویژگی‌های نانوکامپوزیت سنتز شده

در این پژوهش، یون‌های نقره جذب سطحی شده درون ساختار نانو کاغذهای سلولزی باکتریایی با استفاده از گروه‌های هیدروکسیل نانو کاغذها به عنوان عامل‌های کاهنده شیمیایی به اتم‌های نقره فلزی (نانوذره‌های نقره) کاهش می‌یابند. پیامد این فرایند، سنتز و تثبیت در محل نانوذره‌های نقره در ساختار نانو کاغذ سلولزی باکتریایی و تولید یک نانوکامپوزیت زیستی شفاف نوری با پتانسیل بالا در کاربردهای حس‌گری نوری است. شفافیت نوری نانوفیبرهای سلولز شکل ۶ را



شکل ۵ - مقایسه طیف فرابنفش-مرئی نانو کاغذ با نانوکامپوزیت

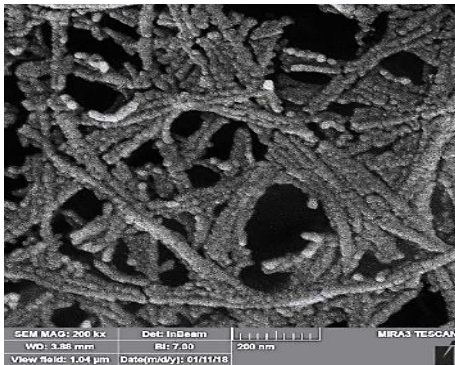
به عنوان نانوراکتور برای هسته زایی عمل کرده و منجر به رشد نانوذره‌های فلزی با توزیع یکنواخت شود. از طرفی فرایند تبدیل یون‌های نقره به نانوذره‌های نقره نیاز به یک عامل احیا کننده دارد. در این پژوهش، گروه‌های هیدروکسیل (-OH) موجود در سطح الیاف نانو سلولز باکتریایی نقش عامل احیا کننده را ایفا می‌کند. مطابق شکل ۴، با قرار دادن نانو کاغذ در محلول نقره‌نیترات، یون‌های نقره به درون روزنه‌های نانو کاغذ نفوذ می‌کنند. در واقع یون‌های نقره به دلیل برهمکنش الکترواستاتیکی با اتم‌های اکسیژن گروه‌های هیدروکسیل و اتری، درون روزنه‌های نانو کاغذ جای گرفته و به دام می‌افتند. یون نقره به دام افتاده در ساختار نانو کاغذ تحت شرایط بهینه، توسط گروه‌های هیدروکسیل به نانوذرات نقره (Ag^0) کاهش می‌یابند. در مقابل گروه‌های هیدروکسیل نانو کاغذ به گروه‌های سنگین‌تر آلدهید و کربوکسیل، اکسید می‌شوند [۳۶، ۳۵].

جدول ۱ - مقادیر EDS برای نانوکاغذ

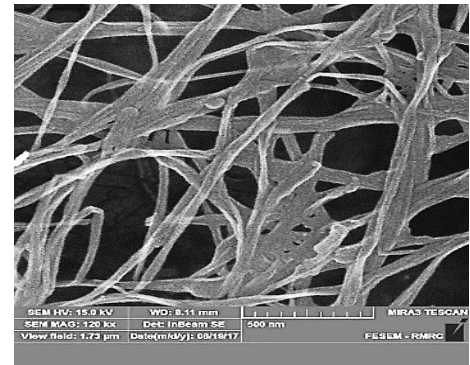
عنصر	سری	درصد وزنی	درصد اتمی
C	K α	۶۸٫۰۵	۷۳٫۹۶
O	K α	۳۱٫۹۵	۲۶٫۰۴
Ag	-	-	-
مجموع		۱۰۰	۱۰۰

جدول ۲ - مقادیر EDS برای نانوکامپوزیت

عنصر	سری	درصد وزنی	درصد اتمی
C	K α	۷۵٫۶۴	۸۵٫۴۷
O	K α	۱۵٫۸۲	۱۳٫۴۳
Ag	L α	۸٫۷۴	۱٫۱
مجموع		۱۰۰	۱۰۰



ب



الف

شکل ۷ - تصویرهای FESEM، الف- نانوکاغذ ب- نانوکامپوزیت ساخته شده

می‌توان به کاهش نور پراکنده شده در وجوه داخلی و سطحی نسبت داد. سه عامل ضخامت الیاف کوچک (در حد چند ده نانومتر)، کاهش فضاهای بینایی الیاف و کاهش ناهمواری سطوح در نانوالیاف سلولزی را می‌توان از جمله عامل‌های وقوع چنین پدیده‌ای برشمرد. ضخامت نانوالیاف حدود یک دهم طول موج نور مرئی (۳۵۰-۷۰۰ نانومتر) است بنابراین مانعی در برابر عبور نور ایجاد نمی‌کند. همچنین نانوالیاف سلولز به صورت کاملاً متراکم بوده و فضای بین الیاف به اندازه کافی کوچک است که باعث پراکندگی نور نشود زیرا وجود روزنه‌هایی با اندازه و

مقدار بالا سبب پخش شونددگی و بی‌نظمی در برای پرتوهای نور و در نتیجه کاهش شفافیت نوری خواهد شد. از سوی دیگر، ناهمواری سطح در نانوالیاف سلولزی در حد نانومتر است و هر چه ناهمواری سطوح کم‌تر باشد میزان پراکندگی و پخش شونددگی پرتوهای نوری کاهش یافته و در نتیجه شفافیت نوری افزایش خواهد یافت [۳۷]. بنابراین در کل اندازه نانوالیاف و وجود شبکه یکنواخت در ساختار لایه نازک نانوالیاف سلولزی سبب تکرار نشدن زیاد شکست نور به‌هنگام عبور پرتوهای نور از ضخامت آن می‌شود و به این ترتیب، فیلم نانوالیاف سلولزی دارای ضریب شکست نور پایین‌تر و انحراف پرتو کم‌تری بوده و با عبور قسمت اعظم پرتوهای موازی نور، شفاف به نظر می‌رسد [۳۸، ۳۹]. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ (FE-SEM) نانوکاغذ سلولزی باکتریایی و نانوکامپوزیت سنتز شده در شکل ۷ الف و ب

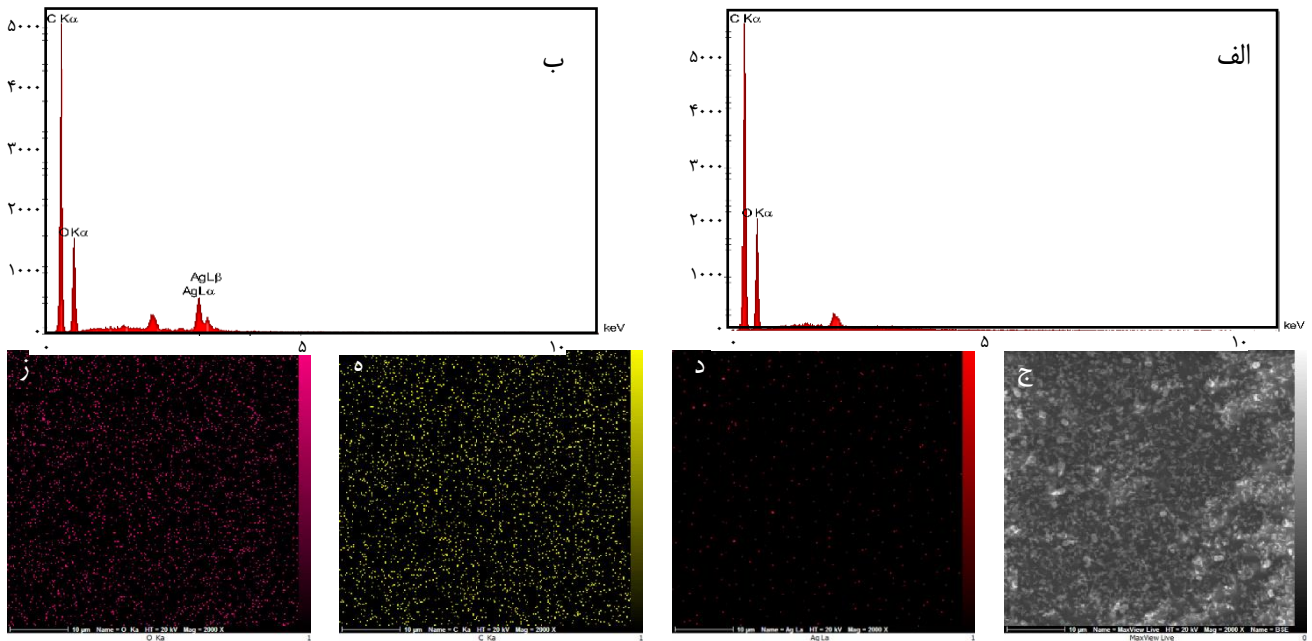
به ترتیب نشان داده شده است. با مقایسه FE-SEM، می‌توان دید که نانوذره‌های نقره به تقریب کروی با اندازه‌ای در بازه نانومتری بروی الیاف‌های بستر نانوکاغذ تشکیل شده‌اند.

همچنین، با مقایسه طیف‌های پراکنش انرژی پرتو EDS X نانوکاغذ و نانوکامپوزیت سنتز شده، می‌توان قله‌های مشخصه نقره را دید که شاهدهی بر حضور نانوذره‌های نقره در ساختار نانوکامپوزیت سنتزی است. (شکل ۸- الف و ب).

مقدارهای درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نانوکاغذ و نانوکامپوزیت به ترتیب در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است. نتیجه‌های مربوط به آنالیز نقشه برداری پرتو X عنصری (EDS-MAP) در شکل ۸- تا ز آورده شده است. در کنار توزیع به‌نسبت یکنواخت عنصرهای کربن و اکسیژن در بافت نمونه، نشر پرتوهای X مشخصه عنصر نقره نیز در سرتاسر سطح بافت نانوفیبر سلولز باکتریایی مشاهده می‌شود که تأیید کننده حضور نانوذره‌های نقره در کامپوزیت می‌باشد.

منحنی‌های TGA نانوکاغذ و نانوکامپوزیت سنتز شده در بازه دمایی C ۶۰۰-۷۰ که در شکل ۹ آورده شده‌اند، نشان‌دهنده اتلاف وزن ۹۰٪ نانوکاغذ در دمای پایین‌تر از C ۷۰۰ است در حالی که در شرایط دمایی همانند، نزدیک به ۸۰٪ اتلاف وزن برای نانوکامپوزیت دیده می‌شود. این تفاوت در اتلاف وزن (۱۰٪) به حضور نانوذره‌های نقره در ساختار نانوکامپوزیت نسبت داده می‌شود.

(۱) Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

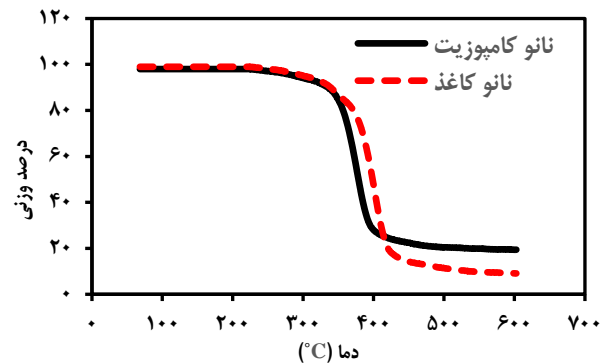


شکل ۸ - آنالیز EDS، الف) نانو کاغذ، ب) نانوکامپوزیت، آنالیز نقشه برداری عنصری (EDS-MAP) تصویر FE-SEM ناحیه مورد آنالیز، د) نقره، ه) کربن و ز) اکسیژن.

قله جذب دیده نمی‌شود (شکل ۱۰-ب). این موضوع نشان می‌دهد که تغییرهای به وجود آمده در طیف فرابنفش-مرئی نانوکامپوزیت بر اثر افزایش غلظت MBO، نمی‌تواند ناشی از تداخل قله LSPR نانوذره‌های نقره ساخته شده در نانو کاغذ با طیف MBO در بازه طول موج ۴۰۰-۷۰۰ nm باشد.

تصویر FE-SEM مربوط به نانوکامپوزیت در حضور MBO در شکل ۱۰-ج نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصویر FE-SEM می‌توان دید در اثر حضور MBO به دلیل برهم‌کنش بین نانوذره‌های نقره و آلاینده، اندازه نانوذره‌های نقره در نانوکامپوزیت به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده است.

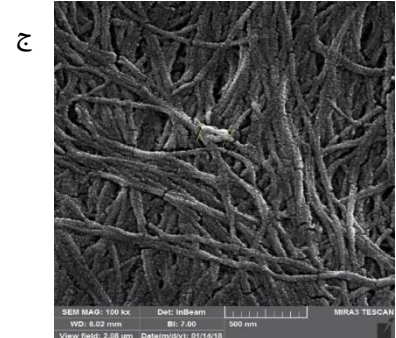
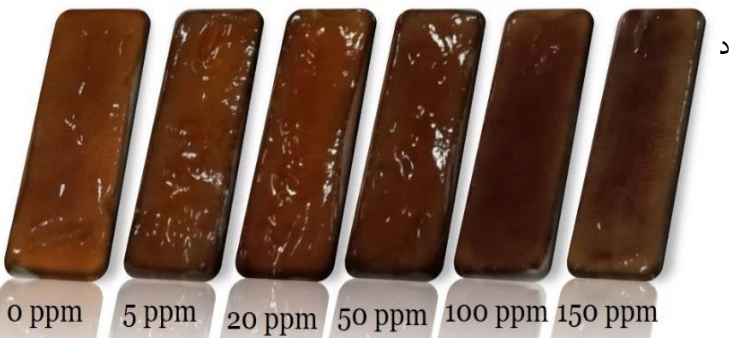
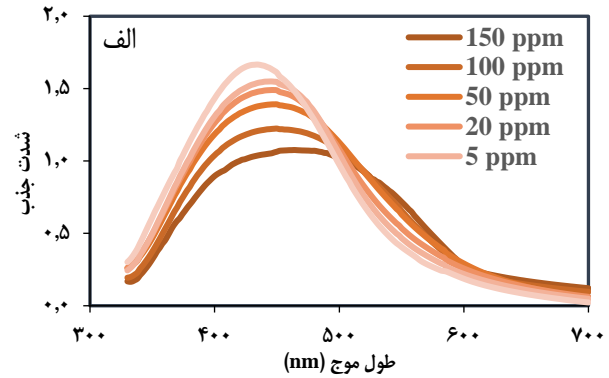
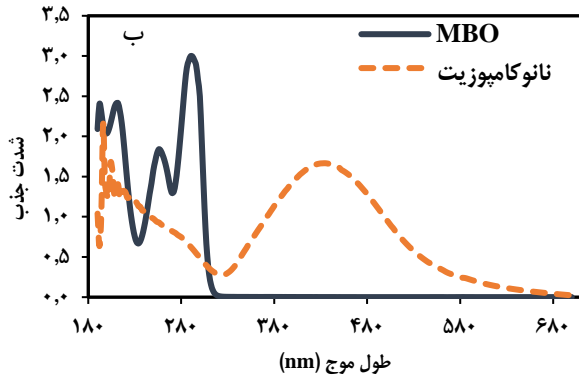
هنگامی که نانوذره‌های پلاسمونی به دلیل جفت شدن پلاسمونی بین ذره‌ای انباشته می‌شوند بسیاری از ویژگی‌های یاد شده برای آن‌ها به طور چشمگیری در مقایسه با حالت غیرتجمعی تغییر می‌یابد. منظور از جفت شدن SPR، نزدیک شدن دو یا چند نانوذره پلاسمونی به یکدیگر است. ویژگی‌های پلاسمون نوری نانوذره‌های فلزی در توده‌های کوچک و بزرگ در مقایسه با نانوذره‌های جدا از هم و تکی، به شدت به فاصله بین ذره‌ای جفت‌های نانوذره‌ها بستگی دارد. با کاهش فاصله بین ذره‌ای، برآیند میدان‌های پلاسمونی ذره‌های مجاور افزایش می‌یابد و منجر به جابه‌جایی نوار LSPR به قرمز شده و در نتیجه تغییر محسوسی در رنگ محلول دیده می‌شود. بنابراین یک طراحی هوشمندانه در استفاده از نانوذره‌های پلاسمونی می‌تواند شامل



شکل ۹- منحنی‌های TGA نانو کاغذ و نانوکامپوزیت ساخته شده

به منظور انتخاب طول موج ماکزیمم، طیف جذبی LSPR مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده، در گستره ۳۳۰-۷۰۰ nm رسم شد. با توجه به بررسی‌های طیفی، طول موج ۴۳۶ nm به عنوان طول موج جذبی بیشینه در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۱۰-الف دیده می‌شود با افزایش غلظت، کاهش شدت جذب قله LSPR در طول موج بیشینه و جابه‌جایی طول موج رخ می‌دهد. این بدان معنی است، افزایش غلظت MBO، هم‌زمان با انتقال طول موج بیشینه به طول موج‌های بزرگ‌تر (انتقال به قرمز)، موجب کاهش چشم‌گیری در شدت جذب قله LSPR مربوط به نانوکامپوزیت در طول موج ۴۳۶ nm می‌شود.

همچنین بررسی طیف فرابنفش-مرئی محلول ۵۰۰ μg/mL MBO نشان می‌دهد که برای MBO در بازه طول موج ۴۰۰-۷۰۰ nm



شکل ۱۰ - الف) تغییر شدت جذب قله LSPR نانوجندسازه نسبت به افزایش غلظت MBO، ب) مقایسه طیف فرابنفش مرئی نانوکامپوزیت با MBO (ج) تصویر FE-SEM مربوط به نانوکامپوزیت در حضور MBO، د) تغییر رنگ نانوکامپوزیت در اثر افزایش غلظت MBO

نانوذره‌ها دستخوش تغییراتی شده و در نتیجه سبب افزایش میل نانوذره‌ها به انباشته شدن و در پی آن افزایش اندازه نانوذره‌ها خواهد شد. بر طبق تئوری مای^۲، ذره‌های با اندازه‌های بزرگ‌تر تمایل بیش تری به پراکنده کردن نور دارند، بنابراین با افزایش اندازه نانوذره‌ها انتظار داریم که شدت جذب قله LSPR کاهش یابد و جابه جایی به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر رخ دهد [۴۱]. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی میکروسکوپی (افزایش اندازه نانوذره‌های نقره) و نتیجه‌های به دست آمده از بررسی طیفی (انتقال به قرمز و کاهش شدت پیک جذب LSPR) نانوذره‌های نقره مؤید یک‌دیگر هستند. افزایش اندازه نانوذره‌های نقره در اثر افزایش غلظت MBO به صورت تغییر رنگ ظاهری در نانوکامپوزیت نیز ظاهر می‌شود. به طوری که با افزایش غلظت MBO رنگ نانوجندسازه از کهربایی به قهوه‌ای تیره تغییر می‌کند (شکل ۱۰-د).

ارقام شایستگی

ارقام شایستگی روش پیشنهاد شده برای اندازه‌گیری MBO مورد ارزیابی قرار گرفت. شدت جذب نانوکامپوزیت ساخته شده

برهم‌کنش‌های شیمیایی بین آنالیت هدف و سطح نانوذره‌ها و در نتیجه انباشتگی نانوذره‌ها باشد. تغییر ویژگی‌های نوری نانوذره‌های پلاسمونی که در پی تجمع آن‌ها رخ می‌دهد، به سادگی قابل اندازه‌گیری بوده و سرانجام با مرتبط ساختن این تغییرات نوری به غلظت آنالیت می‌توان از آن به منظور اندازه‌گیری آنالیت هدف استفاده نمود. تیول به دلیل پیوند قوی Au-S و Ag-S یکی از گروه‌های عاملی اصلی برای اتصال به سطح نانوذره‌های پلاسمونی است. از این رو مشق‌های مرکابتو لیگاندها به عنوان گزینه‌های مناسب در یک سیستم نانوحسگر برای اتصال به سطح نانوذره‌های پلاسمونی محسوب می‌شوند [۱۴، ۱۳]. MBO یک لیگاند دو دندانه با اتم‌های دهنده (S) و (N) است. بیگوتو^۱ و همکاران با بررسی شباهت بین طیف طیف سنجی تقویت شده سطحی رامان MBO جذب شده روی سطح نانوذره‌های نقره و طیف رامان کمپلکس Ag-MBO نشان دادند که MBO به صورت شیمیایی روی سطح نانوذره‌های نقره جذب سطحی می‌شود. در حقیقت MBO از روش جفت الکترون‌های اتم گوگرد، نیتروژن و تا حدی سامانه π -حلقه روی سطح نانوذره‌های نقره جذب می‌شود [۴۰]. پیش‌بینی می‌شود، با جذب MBO روی سطح نانوذره‌های نقره، انرژی سطح

(۱) Bigotto

(۲) Mie theory

جدول ۳ - بررسی اثر مزاحمت گونه‌های گوناگون در اندازه‌گیری MBO ۵۰ µg/mL با استفاده از حسگر سنتز شده

گونه مورد بررسی	غلظت (µg/mL)
NO ₃ ⁻ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻	۱۰۰۰
CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	۵۰۰
NH ₄ ⁺ , citrate, borate	۱۰۰
NO ₂ ⁻ , SCN ⁻ , F ⁻	۵۰
Cr ³⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺	۱۰
Cu ²⁺ , Zn ²⁺	۵

برای بررسی پایداری حسگر، نانوکامپوزیت در یک ظرف شیشه‌ای قهوه‌ای در دمای ۴ درجه سلسیوس به مدت چهار ماه قرار داده شد. در طول این مدت، ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت توسط دستگاه طیف‌بینی فرابنفش-مرئی در بازه‌های زمانی گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از طیف‌های فرابنفش-مرئی بیانگر آن است که ویژگی‌های نوری نانوکامپوزیت در طول سه ماه تغییرهای محسوسی ندارد. این نتیجه نشان می‌دهد، که نانوکامپوزیت ساخته‌شده طول عمر به نسبت طولانی برای کاربردهای عملی دارد.

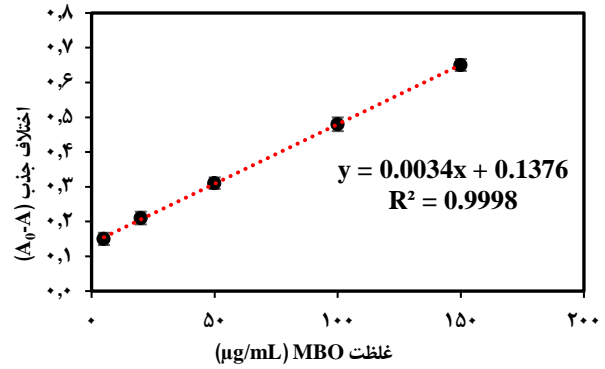
بررسی اثر مزاحمت سایر گونه‌ها در اندازه‌گیری MBO

برای بررسی حضور گونه‌های گوناگون بروی اندازه‌گیری آنالیت، تأثیر حضور گونه‌های آلاینده گوناگون همچون کاتیون‌ها و آنیون‌ها بروی عملکرد حسگر تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۳).

نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد حضور بیشتر یون‌های موجود در نمونه‌های آبی به جز Zn²⁺ و Cu²⁺ تأثیری چشمگیر بر علامت تجزیه‌ای MBO ندارند. MBO به عنوان یک لیگاند دودندانه تمایل دارد تا با یون‌های فلزهای واسطه تشکیل کمپلکس دهد [۴۴، ۴۳، ۲]. به نظر می‌رسد این عامل سبب شده است تا در غلظت‌های پایین از یون‌های فلزهای واسطه اثرهای مزاحمت در اندازه‌گیری MBO توسط نانوکامپوزیت ساخته‌شده ظاهر شود.

اندازه‌گیری MBO در نمونه حقیقی

برای بررسی عملکرد حسگر در اندازه‌گیری MBO در نمونه حقیقی، آب رودخانه تجن مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور مقدارهایی از آلاینده به آب رودخانه اضافه شد و با استفاده از حسگر تهیه شده مقدار آنالیت اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده



شکل ۱۱ - منحنی برسنجی اندازه‌گیری MBO با استفاده از نانوکامپوزیت ساخته شده

در حضور غلظت‌های گوناگونی از MBO بررسی شد و منحنی برسنجی برای مقادیرهای ΔA نسبت به تغییرات غلظت MBO در بازه ۵-۱۵۰ µg/mL رسم شد (شکل ۱۱). بر اساس نتیجه‌های گزارش شده، روش ارایه شده برای اندازه‌گیری MBO با ضریب همبستگی ۰٫۹۹۹۸ خطی است و معادله خط آن به صورت $\Delta A = 0.0034 C + 0.1376$ است که در آن ΔA اختلاف شدت جذب LSPR مربوط به نانوکامپوزیت در غیاب و حضور آنالیت (MBO) و C غلظت آنالیت بر حسب µg/mL است. مقدار حد تشخیص در اندازه‌گیری MBO توسط نانوکامپوزیت ساخته شده، براساس معادله (۱) برابر با ۱٫۷۲ µg/mL به دست آمد [۴۲]:

$$LOD = \frac{3S_b}{m} \quad (1)$$

در این معادله، S_b انحراف استاندارد شاهد و m شیب منحنی برسنجی هستند. در جدول ۳ نتیجه‌های مربوط به منحنی برسنجی ارایه شده است.

مقدار انحراف استاندارد نسبی بر اساس ۱۰ بار اندازه‌گیری برای نمونه شاهد و نمونه دارای MBO با غلظت ۵۰ µg/mL، به ترتیب ۰٫۰۰۲ و ۱٫۶۶٪ محاسبه شد. براساس نتیجه‌های به دست آمده از منحنی برسنجی در اندازه‌گیری غلظت‌های گوناگون MBO توسط نانوکامپوزیت ساخته شده، می‌توان گفت نانوکامپوزیت از مقدارهای انحراف استاندارد قابل پذیرشی برخوردار است.

تکثیرپذیری نانوکامپوزیت‌های ساخته شده بر اساس ارزیابی طیف فرابنفش-مرئی نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده در یک ظرف واکنش و نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده در ظرف‌های گوناگون که به طور تصادفی انتخاب شدند، مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتیجه‌های به دست آمده از بررسی طیف فرابنفش-مرئی، مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر دو گروه زیر ۵٪ محاسبه شد.

جدول ۵ - مقایسه روش حاضر با برخی روش‌های گزارش شده برای اندازه‌گیری MBO

مرجع	حد تشخیص	بازه خطی	روش اندازه‌گیری
[۱]	۰/۰۰۲۷ μg/mL	۱۰-۰/۰۱ μg/mL	استخراج فاز جامد- نانوذره‌های اکسید مس
[۳]	۰/۷۷۷ μg/mL	۴۰-۷ μg/mL	ولتامتری موج مربعی
روش حاضر	۱/۷۲ μg/mL	۱۷/۱۵۰-۲۵ μg/mL	حسگر نانوکاغذی- نانوذره‌های نقره

سنتری همچون دما، pH، نسبت جرمی نانوکاغذ/نقره نیترا و زمان بروی عملکرد کامپوزیت مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از FESEM، حضور لیاف نانوسلولز را در کنار نانوذره‌های نقره تشکیل شده بر روی آن‌ها نشان داد. نتیجه‌های EDS، حضور قله‌های مشخصه نقره را تأیید نمود. همچنین حضور نقره فلزی در ساختار نانوکامپوزیت به دست آمده، منجر به ظاهر شدن یک قله LSPR تیز و شدید در طول موج ۴۳۶nm در طیف جذبی ماده شد. نانوکامپوزیت تهیه شده به عنوان حسگر برای تعیین و تشخیص MBO به عنوان ماده سمی و آلاینده آب استفاده شد. دیده شد که در حضور آلاینده، شدت جذب قله LSPR نانوذره‌های نقره با افزایش غلظت آنالیت کاهش می‌یابد و می‌تواند به عنوان علامت تجزیه ای برای تعیین غلظت MBO مورد استفاده قرار گیرد. حسگر نقره/نانوالیاف سلولز عملکرد خوبی برای اندازه‌گیری آنالیت MBO در حضور گونه‌های مزاحم احتمالی دارد. همچنین حسگر تهیه شده با موفقیت برای اندازه‌گیری MBO در نمونه‌ی آبی زیست محیطی مورد استفاده قرار گرفت و نتیجه‌های به نسبت قابل پذیرشی برای اندازه‌گیری MBO به دست آمد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۸

جدول ۴ - نتیجه‌های اندازه‌گیری MBO در نمونه آب حقیقی با استفاده از حسگر سنتز شده

نمونه	MBO اضافه شده (μg/mL)	MBO یافت شده* (μg/mL)	درصد بازبازی
	-	یافت نشد	-
آب رودخانه تجن	۲۵	۲۵/۶۳ ± ۱/۴۳	۱۰۲/۵۲
	۱۱۰	۱۱۴/۲۴ ± ۲/۲۵	۱۰۳/۸۵

*x ± ts/√n at 95 % confidence level (n=3)

از سه بار تکرار آزمایش اندازه‌گیری مقدار MBO در نمونه حقیقی در جدول ۴ آورده شده است. مشاهده شد که با افزودن آلاینده به آب رودخانه، حسگر ساخته شده مقدار یافت شده و درصد بازبازی قابل پذیرشی برای آنالیت از خود نشان می‌دهد که تأییدکننده عملکرد خوب حسگر برای اندازه‌گیری آلاینده در نمونه‌های آبی می‌باشد. در جدول ۵ روش حاضر با برخی روش‌های گزارش شده برای اندازه‌گیری MBO مقایسه شده است. با توجه به داده‌های موجود در جدول می‌توان گفت استفاده از این روش برای اندازه‌گیری آلاینده MBO قابل پذیرش است.

نتیجه‌گیری

مواد پلیمری زیستی و سنتزی در سال‌های گذشته به میزان بسیار وسیعی در زمینه فناوری ساخت حسگرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، نانوذره‌های نقره به صورت سبز در بستر فیلم نانوالیاف سلولز باکتریایی ساخته شد و ریخت شناسی و ساختار آن مورد بررسی قرار گرفت. اغلب روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوسلولز، فرایندهای تثبیت و جاگذاری نانوذره‌ها درون چارچوب پیچیده و زمان‌بر بوده و نیازمند ترکیب‌های شیمیایی دیگری به عنوان مولکول‌های اتصال‌دهنده، ترکیب‌های کاهنده و یا اصلاح شیمیایی گروه‌های عاملی نانوسلولز هستند در حالی که در روش سبز پیشنهادی، نیاز به استفاده از هیچ ترکیب احیا کننده و پایدار کننده‌ای نمی‌باشد. تأثیر پارامترهای گوناگون

مراجع

- [1] Parham H., Khoshnam F., Solid Phase Extraction-Preconcentration and High Performance Liquid Chromatographic Determination of 2-Mercapto-(Benzothiazole, Benzoxazole and Benzimidazole) using Copper Oxide Nanoparticles, *Talanta*, **114**: 90-94 (2013).

- [2] Bussolotti F., D'Addato S., Allegretti F., Dhanak V., Mariani C., [Molecular Orientation of 2-Mercaptobenzoxazole Adsorbed on Cu \(100\) Surface](#), *Surf. Sci.*, **578**: 136–141 (2005).
- [3] Parham H., Aibaghi B., Ghasemi J., [Simultaneous Square Wave Voltammetric Determination of 2-Mercaptobenzothiazole and 2-Mercaptobenzoxazole by Partial Least Squares Method in Water Samples](#), *J. Hazard. Mater.*, **151**: 636-641 (2008).
- [4] Kermannezhad K., Chermahini A.N., Momeni M.M., Rezaei B., [Application of Amine-Functionalized MCM-41 as pH-Sensitive Nano Container for Controlled Release of 2-Mercaptobenzoxazole Corrosion Inhibitor](#), *Chem. Eng. J.*, **306**: 849-857 (2016).
- [5] Fukuhara G., [Analytical Supramolecular Chemistry: Colorimetric and Fluorimetric Chemosensors](#), *J. Photoch. Photobio C: Photoch. Rev.*, **42**: 100340 (2020).
- [۶] وحید ب.، اندازه‌گیری حساس آفلاتوکسین B1 با استفاده از فلئورسانس کامپوزیت نقطه‌های کوتومی روی اکسید - پلیمر قالب مولکولی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۳۷: ۲۱۱ تا ۲۲۲ (۱۳۹۸).
- [7] Wang N., Liu Y., Li Y., Xie M., [Fluorescent and Colorimetric Sensor for Cu²⁺ Ion based on Formaldehyde Modified Hyperbranched Polyethylenimine Capped Gold Nanoparticles](#), *Sensor Actuat. B: Chem.*, **255**: 78-86 (2019).
- [۸] شقاقی م.، رشتبری س.، دهقان غ.ر.، سید مهدوی اقدم س.ه.، اندازه‌گیری حساس، ساده و مستقیم داروی بتا- بلوکر کارودیلول در مقادیرهای بسیار کم در نمونه‌های زیستی با استفاده از میله سنجش نانو حسگر لومینسنت تریبوم- فنانتروپلین- نانو ذره‌های نقره، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴)۳۹: ۱۳۷ تا ۱۵۱ (۱۳۹۹).
- [9] Wang X., Hou J., Lan S., Shen C., Huo D., Ji Z., Ma Y., Liu H., Zhang S., He Q., Hou C., [MoS₂ QDs-based Sensor for Measurement of Fluazinam with Triple Signal Output](#), *Anal. Chim. Acta.*, **1108**: 152-159 (2020).
- [10] Farrera C., Torres Andón F., Feliu N., [Carbon Nanotubes as Optical Sensors in Biomedicine](#), *ACS Nano*, **11(11)**: 10637-10643 (2017).
- [11] Sun X., Lei Y., [Fluorescent Carbon Dots and their Sensing Applications](#), *TrAC Trend. Anal. Chem.*, **89**: 163-180 (2017).
- [12] GK M.S., Rounaghi G.H., Chamsaz M., [A Selective and Sensitive Optode for Determination of Hg²⁺ Ion based on Covalent Immobilization of Thiazole Yellow on Triacetyl Cellulose Films](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **256**: 968-975 (2018).
- [13] Sabela M., Balme S., Bechelany M., Janot J.M., Bisetty K., [A Review of Gold and Silver Nanoparticle-based Colorimetric Sensing Assays](#), *Adv. Eng. Mater.*, **19(12)**: 1700270 (2017).
- [14] Oliveira L.C., Lima A.M.N., Thirstrup C., Neff H.F., ["Surface Plasmon Resonance Sensors: A Materials Guide to Design, Characterization, Optimization, and Usage"](#), **70**: Springer (2019).
- [15] Špačková B., Wrobel P., Bocková M., Homola J., [Optical Biosensors Based on Plasmonic Nanostructures: A Review](#), *Proc. IEEE*, **104(12)**: 2380-2408 (2016).
- [16] Hong Y., Huh Y. M., Yoon D.S., Yang J., [Nanobiosensors based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection](#), *J. Nanomater.*, **2012**: 111 (2012).

- [17] Sun J., Lu Y., He L., Pang J., Yang F., Liu, Y., [Colorimetric Sensor Array based on Gold Nanoparticles: Design Principles and Recent Advances](#), *TrAC Trend. Anal. Chem.*, **112**: 115754 (2019).
- [18] Zhou J., Yang T., Chen J., Wang C., Zhang H., Shao Y., [Two-Dimensional Nanomaterial-based Plasmonic Sensing Applications: Advances and Challenges](#), *Coord. Chem. Rev.*, **410**: 213218 (2020).
- [19] Kedem O., Vaskevich A., Rubinstein I., [Critical Issues in Localized Plasmon Sensing](#), *The J. Phys. Chem. C*, **118(16)**: 8227-8244 (2014).
- [20] Barhoum A., Li H., Chen M., Cheng L., Yang W., Dufresne A., [“Emerging Applications of Cellulose Nanofibers”](#), *Handbook of Nanofibers*, Springer, 1131-1156 (2019).
- [21] Li Y., Zho H., Gu H., Dai H., Fang Z., Weadock N.J., Guo Z., Hu L., [Strong Transparent Magnetic Nanopaper Prepared by Immobilization of Fe₃O₄ Nanoparticles in a Nanofibrillated Cellulose Network](#), *J. Mater. Chem. A*, **1**: 15278-15283 (2013).
- [22] Wang X., Yao C., Wang F., Li Z., [Cellulose-Based Nanomaterials for Energy Applications](#), *Small*, **13(42)**: 1702240 (2017).
- [23] Zhuang S., Wang J., [Removal of Cesium Ions using Nickel Hexacyanoferrates-Loaded Bacterial Cellulose Membrane as an Effective Adsorbent](#), *J. Mol. Liq.*, **294**: 111682 (2019).
- [24] Moradi M., Tajik H., Almasi H., Forough M., Ezati P., [A Novel pH-Sensing Indicator Based on Bacterial Cellulose Nanofibers and Black Carrot Anthocyanins for Monitoring Fish Freshness](#), *Carbohydrate Polymers*, **222**: 115030 (2019).
- [25] Sukhavattanakul P., Manuspiya H., [Fabrication of Hybrid Thin Film based on Bacterial Cellulose Nanocrystals and Metal Nanoparticles with Hydrogen Sulfide Gas Sensor Ability](#), *Carbohydrate Polymers.*, **230**: 115566 (2020).
- [26] Lv P., Yao Y., Li D., Zhou H., Naeem M. A., Feng Q., Huang J., Cai Y., Wei Q., [Self-Assembly of Nitrogen-Doped Carbon Dots Anchored on Bacterial Cellulose and their Application in Iron Ion Detection](#), *Carbohydrate Polymers*, **172**: 93-101 (2017).
- [27] Yao J., Ji P., Wang B., Wang H., Chen S., [Color-Tunable Luminescent Macrofibers based on CdTe QDs-Loaded Bacterial Cellulose Nanofibers for pH and Glucose Sensing](#), *Sens. Actuat. B: Chem.*, **254**: 110-119 (2018).
- [28] Zor E., [Silver Nanoparticles-Embedded Nanopaper as a Colorimetric Chiral Sensing Platform](#), *Talanta*, **184**: 149-155 (2018).
- [29] Picheth G.F., Pirich C.L., Sierakowski M.R., Woehl M.A., Sakakibara C.N., de Souza C.F., Martin A.A., daSilva R., de Freitas R.A., [Bacterial Cellulose in Biomedical Applications: A Review](#), *Int. J. Biol. Macromol.*, **104**: 97-106 (2017).
- [30] Khamra M., Banerjee S.L., Paul S., Ghosh A.K., Sarkar P., Kundu P.P., [A Mussel Mimetic, Bioadhesive, Antimicrobial Patch based on Dopamine-Modified Bacterial Cellulose/rGO/Ag NPs: A Green Approach Toward Wound-Healing Applications](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7(14)**: 12083-12097 (2019).
- [31] Van Zyl E.M., Coburn J.M., [Hierarchical Structure of Bacterial-Derived Cellulose and its Impact on Biomedical Applications](#), *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **24**: 122-130 (2019).

- [32] Liu X, Liu M, Xu W, Zeng M, Chang C, Dong Z., [An Environmentally Benign and Efficient Synthesis of Substituted Benzothiazole-2-Thiols, Benzoxazole-2-Thiols, and Benzimidazoline-2-Thiones in Water](#), *Green Chem.*, **19**: 5591-5598 (2017).
- [33] Vilela D, González M C, Escarpa A., [Sensing Colorimetric Approaches based on Gold and Silver Nanoparticles Aggregation: Chemical Creativity Behind the Assay. A Review](#), *Anal. Chim. Acta*, **751**: 24-43 (2012).
- [34] Farah A.A., Alvarez-Puebla R.A., Fenniri H., [Chemically Stable Silver Nanoparticle-Crosslinked Polymer Microspheres](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **319**: 572-576 (2008).
- [35] Nishimura S., Mott D., Takagaki A., Maenosono S., Ebitani K., [Role of Base in the Formation of Silver Nanoparticles Synthesized using Sodium Acrylate as a Dual Reducing and Encapsulating Agent](#), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**: 9335-9343 (2011).
- [36] Barud H.S., Barrios C., Regiani T., Marques R.F., Verelst M., Dexpert-Ghys J., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., [Self-Supported Silver Nanoparticles Containing Bacterial Cellulose Membranes](#), *Mater. Sci. Eng. C*, **28(4)**: 515-518 (2008).
- [37] Mashkour M., Tajvidi M., Kimura F., Yousefi H., Kimura T., [Strong Highly Anisotropic Magnetocellulose Nanocomposite Films Made by Chemical Peeling and In-Situ Welding at the Interface using an Ionic Liquid](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**: 8165-8172 (2014).
- [38] Yousefi H., Faezipour M., Hedjazi S., Mousavi M.M., Azusa Y., Heidari A.H., [Comparative Study of Paper and Nanopaper Properties Prepared from Bacterial Cellulose Nanofibers and Fibers/Ground Cellulose Nanofibers of Canola Straw](#), *Ind. Crops Prod.*, **43**: 732-737 (2013).
- [39] Guan F., Chen S., Yao J., Zheng W., Wang H., [ZnS/Bacterial Cellulose/Epoxy Resin \(ZnS/BC/E56\) Nanocomposites with Good Transparency and Flexibility](#), *J. Mater. Sci. Technol.*, **32(2)**: 153-157 (2016).
- [40] Bigotto A., Pergolese B., [Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Studies of 2-Mercaptobenzoxazole on Silver Sols](#), *J. Raman Spectros.*, **32(11)**: 953-959 (2001).
- [41] González A.L., Noguez C., Beránek J., Barnard A.S., [Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles](#), *J. Phys. Chem. C*, **118(17)**: 9128-9136 (2014).
- [42] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R., ["Fundamentals of Analytical Chemistry"](#), Cengage learning, (2013).
- [43] Zhang X.B., Peng J., He C.L., Shen G.L., Yu R.Q., [A Highly Selective Fluorescent Sensor for Cu²⁺ based on 2-\(2'-Hydroxyphenyl\) Benzoxazole in a Poly \(Vinyl Chloride\) Matrix](#), *Anal. Chim. Acta*, **567(2)**: 189-195 (2006).
- [44] Pergolese B., Muniz-Miranda M., Bigotto A., [Surface-Enhanced Raman Scattering Investigation of the Adsorption of 2-Mercaptobenzoxazole on Smooth Copper Surfaces Doped with Silver Colloidal Nanoparticles](#), *J. Phys. Chem. B*, **110(18)**: 9241-9245 (2006).