

## سنتز سبز نانو زیست حسگرهای نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن به کمک شیر جهت تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳، شناسایی $Fe^{3+}$ و باکتری اشرشیا کلی

محمد ثابت\*<sup>۱</sup>، نعیمه یوسفزاده<sup>۱</sup>، مهدی هاتفی اردکانی<sup>۱</sup> و محمد خانزاده<sup>۲</sup>

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

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

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۲/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۳/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۳/۱۴

### چکیده

در این پژوهش نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن با موفقیت به روش هیدروترمال و به کمک شیر خوراکی سنتز شدند و توسط آنالیز پراش اشعه ایکس، آنالیز پراکندگی اشعه ایکس و طیفسنجی تبدیل فوریه فرسوخ مشخصه‌یابی گردیدند. اندازه ذرات محصول به کمک آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی و میکروسکوپی الکترونی عبوری کمتر از ۱۰ nm تخمین زده شد. خواص نوری محصول توسط طیفسنجی فرابنفش- مرئی مورد بررسی قرار گرفت و شکاف انرژی به کمک رابطه تائوک  $2/26 \text{ eV}$  تخمین زده شد. نورتابی نقاط کربنی سنتز شده به کمک آنالیز فوتولومینسانس مورد بررسی قرار گرفت. همچنین با اصلاح سطح نقاط کوانتومی کربن توسط پلی اتیلن گلیکول و استیل استون بدلیل کاهش نواقص سطحی، شدت نورتابی آنها ۴۵٪ افزایش یافت. از نقاط کوانتومی سنتز شده جهت تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ استفاده گردید و نتایج نشان داد بعد از مدت زمان ۳۰ min تابش امواج فرابنفش، رنگ به طور کامل (۱۰۰٪) تجزیه می‌گردد. همچنین از نقاط کربنی سنتز شده به عنوان حسگر جهت شناسایی یون  $Fe^{3+}$  و به عنوان زیست حسگر جهت شناسایی باکتری اشرشیا کلی استفاده گردید و نتایج نشان داد نقاط کوانتومی سنتز شده قادر به تشخیص یون  $Fe^{3+}$  در محدوده غلظتی  $80 - 0 \mu\text{M}$  بوده و همچنین گزینه‌ای مناسب جهت شناسایی باکتری اشرشیا کلی در مقادیر اندک می‌باشند.

**واژه‌های کلیدی:** نقاط کوانتومی کربن، هیدروترمال، شیر، زیست حسگر، فوتوکاتالیست، نورتابی.

### ۱- مقدمه

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

در دهه‌های گذشته، استفاده از مواد و روش‌های سبز جهت تولید نانومواد توجه بسیاری از محققین را به خود معطوف

\* **عهده‌دار مکاتبات:** محمد ثابت

نشانی: رفسنجان، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان، ایران، صندوق پستی ۵۱۸

تلفن: ۰۳۴-۳۱۳۱۲۴۱۷، دورنگار: ۰۳۴-۳۱۳۱۲۴۱۷، پست الکترونیکی: m.sabet@vru.ac.ir

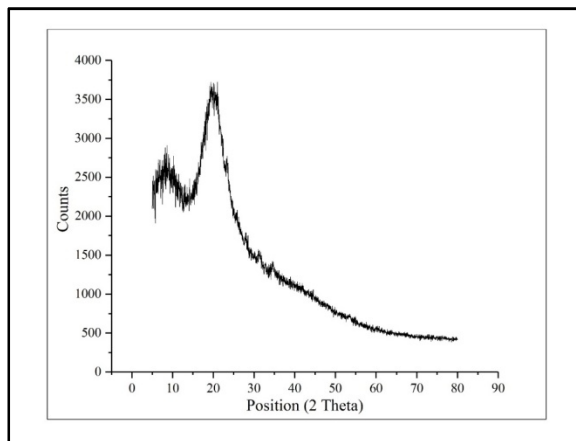
سوز لیزری (Laser ablation) [۱۳] اشاره کرد. همچنین روش‌های ماکروویو [۱۴]، تجزیه حرارتی [۱۵]، هیدروترمال [۱۶]، روش‌های بر پایه قالب [۱۷] و سنتز به کمک پلازما [۱۸] از جمله روش‌های پایین به بالا جهت سنتز نقاط کوانتومی کربن می‌باشند. بسیاری از روش‌های متداول سنتز نقاط کوانتومی کربن، بسیار گران‌قیمت، پیچیده و ملال‌آور است [۱۳]. بنابراین باید روش سنتزی یافت و استفاده نمود که در عین سادگی، روشی سبز و دوست‌دار محیط زیست باشد و نیز باید موادی یافت که جایگزین مواد سمی مرسوم باشد. بدین منظور استفاده از روشی سبز جهت تولید نقاط کربنی به کمک پیش‌ماده‌هایی که در طبیعت وجود دارند، راه‌حلی کلیدی جهت سنتز این مواد حتی در مقیاس صنعتی و بدون تولید هیچ گونه آلودگی زیست‌محیطی می‌باشد [۱۹]. طبیعت منبعی نامتناهی را در اختیار محققان قرار می‌دهد تا بتوانند ایده‌ها و راه‌های جدید خود را جهت توسعه نانومواد با ساختارها و خصوصیات جدید و دوست‌دار محیط زیست عملی سازند [۲۰]. به عنوان مثال می‌توان به چند کار پژوهشی که در سال‌های اخیر توسط محققین جهت سنتز نقاط کوانتومی کربن از مواد زیست‌سازگار انجام شده اشاره کرد. در سال ۲۰۱۷ Meng و همکارانش، نقاط کوانتومی کربن را به کمک روش هیدروترمال از دانه‌های سویا سنتز کردند و از آن در سلول‌های خورشیدی حساس شده با نقاط کوانتومی بهره بردند و توانستند به بازده ۷/۹۷٪ دست یابند [۲۱]. Ye و همکارانش در سال ۲۰۱۷، به منظور شناسایی یون‌های  $Hg^{2+}$  و  $Fe^{3+}$ ، نقاط کوانتومی کربن را از پیرولیز پر، زرده و سفیده کبوتر سنتز کردند [۲۲]. در سال ۲۰۱۷، Liu و همکارانش نقاط کوانتومی کربن را جهت تصویربرداری سلولی از هیدروترمال تربچه تهیه کردند [۲۳]. Wang و همکارانش در سال ۲۰۱۶، نقاط کوانتومی کربن را از پشم سنتز کردند و از آن جهت شناسایی علف‌کش گلیفوزات بهره بردند [۲۴]. همچنین در همان سال نقاط کوانتومی کربن جهت شناسایی یون  $Fe^{3+}$  از هیدروترمال سیب‌زمینی توسط Shen و همکارانش سنتز گردید [۲۵]. در سال ۲۰۱۴، Lin و

کرده‌اند. یکی از نقاط کلیدی در توسعه نانومواد فلورسانس، کشف نقاط کوانتومی بوده است. نقاط کوانتومی دسته‌ای از کریستال‌های نیمه‌رسانا هستند که معمولاً ابعادی کمتر از ۱۰ نانومتر دارند و دارای مزایایی چون فلورسانس، پایداری نوری، تنظیم شکاف انرژی با اندازه و ترکیب شیمیایی و مقاومت در برابر تجزیه متابولیکی در کاربردهای زیستی هستند. نقاط کربنی، پایداری فوتوشیمیایی بالایی دارند و در مقایسه با نقاط کوانتومی نیمه‌رسانا متداول و رنگ‌دانه‌های آلی، حلالیت آبی بالا، خنثی بودن از نظر شیمیایی، سهولت عامل‌دار کردن، سمیت کم و سازگاری زیستی خوبی از خود نشان می‌دهند. نتایج حاصل از مطالعات نشان می‌دهد که هر دو عامل اندازه و خواص سطح، از فاکتورهای تاثیرگذار در خواص نقاط کوانتومی کربن و میزان شکاف انرژی آنها می‌باشد. دوپه کردن نقاط کربنی با هترواتم‌هایی نظیر نیتروژن نیز با تغییر ساختار الکترونیکی می‌تواند خصوصیات الکترونیکی، شیمیایی و خواص سطحی آنها را تحت تاثیر قرار دهد، شدت فوتولومینسانس بالا و قابل تنظیم نقاط کربنی، آنها را برای کاربردهایی همچون کاتالیست و ابزارهای تبدیل و ذخیره انرژی مطلوب ساخته است [۱]. نقاط کوانتومی کربن دارای برتری فوق‌العاده‌ای نسبت به رنگدانه‌های آلی و نقاط کوانتومی نیمه‌رسانای سنتی از نظر انحلال‌پذیری، عامل‌دار شدن، میزان سمیت و زیست‌سازگارپذیری می‌باشند [۲]. اخیراً تلاش‌های زیادی به منظور تهیه نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن صورت گرفته است که عمدتاً بدلیل خواص فوق‌العاده فوتوشیمیایی و فوتوفیزیکی آنها و نیز کاربرد وسیع در تصویربرداری زیستی، الکتروکاتالیست، سلول‌های خورشیدی و حسگرها می‌باشد [۳-۸]. نقاط کوانتومی کربن را می‌توان به دو روش بالا به پایین و پایین به بالا سنتز کرد. از جمله روش‌های بالا به پایینی که تاکنون جهت ساخت این نقاط مورد استفاده قرار گرفته است می‌توان به روش‌های اکسیداسیون الکتروشیمیایی [۹]، تخلیه قوس الکتریکی [۱۰]، روش فراصوت [۱۱]، اکسیداسیون شیمیایی [۱۲] و کند و

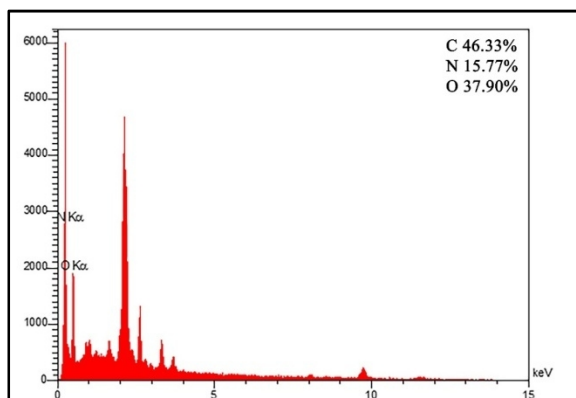
همکارانش به کمک عملیات حرارتی تخم میگو موفق به ساخت نقاط کوانتومی کربن شدند و از آنها در تصویربرداری زیستی فلورسنت استفاده کردند [۲۶]. شیر، کلونیدی است متشکل از چربی درون سیال آبی که محتوی کربوهیدرات و پروتئین بوده که در کنار مواد معدنی تجمع یافته‌اند [۲۷]. سالانه صدها میلیون تن شیر در سراسر جهان تولید می‌گردد که علاوه بر مصرف مستقیم جهت تولید سایر محصولات لبنی نظیر کره، ماست و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. جدا از استفاده طولانی از شیر جهت تولید محصولات لبنی، مدت زمان بسیار کوتاهی است که تحقیق روی آن جهت تولید مواد ارزشمند نظیر نقاط کربنی با شدت نورتایی زیاد آغاز شده است [۱۹، ۲۸]. باکتری اشرشیا کلی (E. coli) یک باکتری بی‌هوازی، گرم منفی، میله‌ای شکل که عمدتاً در روده کوچک موجودات خونگرم وجود دارد. عمدتاً کم‌خطر بوده ولی بعضی از آنها خطرات مهلکی را برای میزبان خود ایجاد می‌کنند [۲۹]. در این کار پژوهشی نقاط کوانتومی کربن آلاییده شده با نیتروژن با شدت نورتایی زیاد به کمک شیر خوراکی و با روش ساده و ارزان هیدروترمال سنتز شد و توسط آنالیزهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. بدلیل شدت نورتایی بالای نقاط کربنی ساخته شده، خواص فوتوکاتالیستی، حسگری و زیست حسگری آنها به ترتیب جهت تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳، شناسایی یون  $Fe^{3+}$  و شناسایی باکتری اشرشیا کلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد محصول سنتز شده قدرت بسیار زیاد جهت تخریب و حذف رنگدانه اسید بلو ۱۱۳ را داراست. همچنین قادر به شناسایی یون  $Fe^{3+}$  و باکتری اشرشیا کلی در مقادیر اندک می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

تمام مواد شیمیایی اولیه مورد استفاده از شرکت مرک آلمان

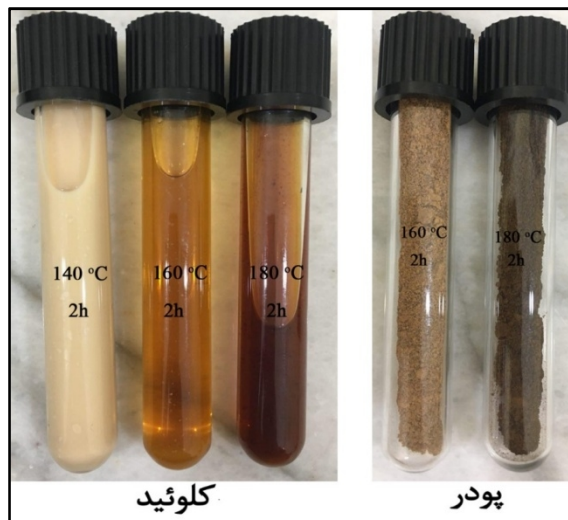


شکل ۲: الگوی XRD نقاط کوانتومی سنتز شده.



شکل ۳: طیف EDX نقاط کوانتومی سنتز شده.

حضور گروه‌های هیدروکسیل بر سطح نمونه، نشان دهنده جذب آب توسط آن می‌باشد. در واقع با ریز شدن اندازه ذرات تشکیل دهنده یک جسم، تعداد اتم‌های سطحی آن افزایش قابل توجهی می‌یابد. از اینرو سطح این گونه مواد قادر به جذب رطوبت هوا بوده و در طیف FT-IR آنها همواره یک پیک در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود. پیک موجود در  $2920\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده ارتعاش کششی C-H می‌باشد. همچنین حضور سه پیک در نواحی  $1656$ ،  $1385$  و  $1057\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ترتیب به جذب ارتعاشی سه گروه  $\text{C}=\text{O}$ ،  $\text{C}-\text{O}$  (گروه کربوکسی) و  $\text{C}-\text{O}$  (گروه آلکوکسی) نسبت داد که مشابه نتایج حاصل از FT-IR نقاط کربنی تهیه شده با دیگر پژوهشگران می‌باشد [۳۰، ۳۱]. همچنین حضور پیک در  $1449\text{ cm}^{-1}$  که نشان دهنده ارتعاش خمشی گروه N-H می‌باشد [۳۲] تایید دیگری بر حضور نیتروژن در



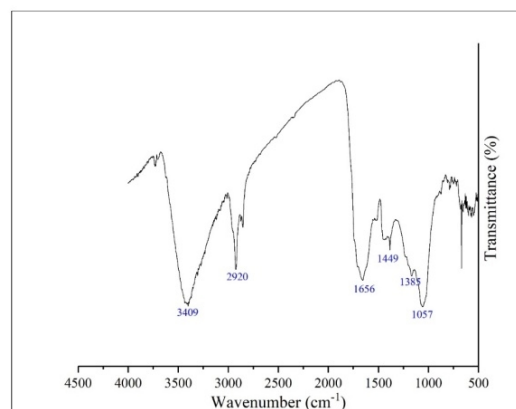
شکل ۱: تصویر محصولات بدست آمده از شیر در فرآیند هیدروترمال.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ تصویر الگوی XRD محصول را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌گردد محصول مورد نظر آمورف بوده و بلورینگی مشخصی ندارد. پیک پهن مشاهده شده در  $20^\circ\text{C}$ ، مشخصه اصلی نقاط کوانتومی کربن می‌باشد، که سنتز نقاط کربنی را تایید می‌کند. به منظور تایید نتایج بدست آمده از الگوی XRD، از نمونه سنتز شده، آنالیز EDX گرفته شد (شکل ۳). نتایج بدست آمده نشان داد نمونه ساخته شده دارای سه عنصر کربن، اکسیژن و نیتروژن می‌باشد. وجود عنصر کربن به عنوان عنصر اصلی تشکیل دهنده نمونه، ساخت نقاط کوانتومی کربن را تایید کرد. همچنین وجود اکسیژن را می‌توان به علت حضور گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در سطح نمونه نسبت داد. عنصر دیگر مشاهده شده در طیف EDX، نیتروژن می‌باشد که حضور آن نشان دهنده دوپه شدن این عنصر در ساختار نقاط کربنی تهیه شده است. از اینرو با استفاده از نتایج آنالیز XRD و EDX می‌توان ساخت نقاط کربنی آلائیده شده با نیتروژن را تایید کرد.

شکل ۴ آنالیز FT-IR بدست آمده از محصول را نشان می‌دهد. پیک مشاهده شده در  $3409\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی گروه OH مربوط دانست که علاوه بر تایید

خواص اپتیکی نقاط کربنی ساخته شده توسط آنالیز UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). همان گونه که مشاهده می شود نمونه مورد نظر دارای جذب در ناحیه مرئی می باشد. شکاف انرژی محصول به کمک رابطه تائوک  $2.26 \text{ eV}$  بدست آمد. نتایج بدست آمده نشان می دهد نمونه ساخته شده قادر به جذب در ناحیه مرئی می باشد که به صورت بالقوه کارایی بالای آن را در کاربردهای فوتوکاتالیستی تایید می کند. خواص نورتایی نقاط کربنی بدست آمده توسط آنالیز PL مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). همان گونه که مشاهده می گردد محصول نسبت به سایر مواد نورتاب از شدت نورتایی بالاتری برخوردار بوده که بدلیل خطرات بسیار کم آن نسبت به مواد نورتاب بسیار سمی همچون CdS و CdSe می تواند جایگزینی مفیدی برای آنها باشد. طول موج نشر PL به اندازه ذرات سنتز شده وابسته است و با تغییر اندازه ذرات تغییر می کند. به عنوان مثال نقاط کوانتومی سنتز شده توسط Ye و همکارانش [۲۲] بدلیل ابعاد متفاوت با نقاط کوانتومی سنتز شده در این پژوهش دارای طول موج نشری متفاوت می باشند. با توجه به نتایج حاصل از PL، در مقابل طول موج تهییج  $460 \text{ nm}$ ، نمونه مورد نظر دارای نشر نورتایی در طول موج  $550 \text{ nm}$  می باشد. به منظور بررسی امکان افزایش شدت نورتایی نقاط کربنی سنتز شده، از استیل استون (ACAC) و پلی اتیلن گلیکول (PEG) استفاده گردید. همان گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، شدت نورتایی نقاط کربنی سنتز شده در حضور این دو اصلاحگر سطحی، به میزان چشمگیری افزایش می یابد. علت افزایش شدت نورتایی در حضور این دو ماده را می توان به کاهش نقص های سطحی نقاط کربنی اصلاح شده با آنها نسبت داد. در واقع نواقص سطحی به عنوان عامل های کشنده نورتایی در نیم رساناها شناخته می شوند [۳۳]. این نواقص به عنوان مکان های تله اندازه الکترون عمل کرده و به شدت بر نورتایی نیم رساناها تاثیر منفی می گذارند. با اصلاح سطح نقاط کربنی توسط PEG و ACAC این نواقص تا حدود زیادی اصلاح شده و در نتیجه الکترون برانگیخته هنگام بازگشت به نوار

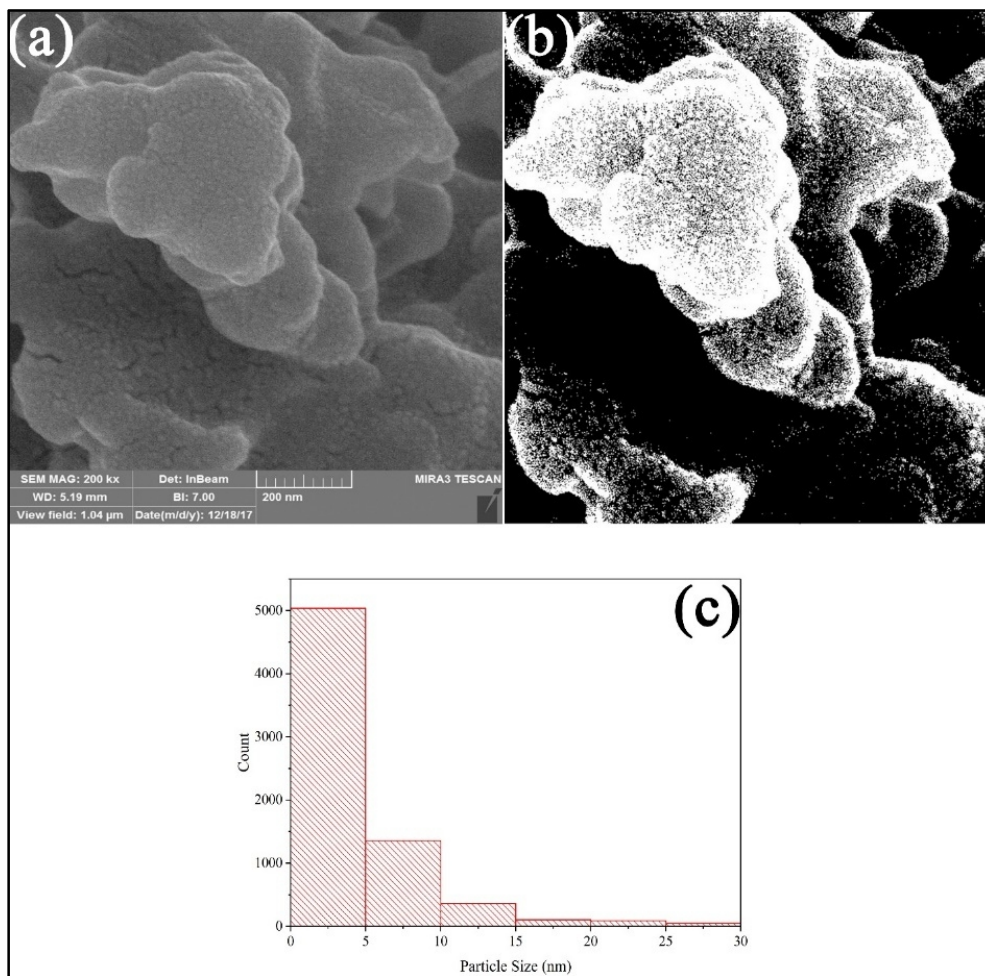


شکل ۴: طیف FT-IR نقاط کوانتومی سنتز شده.

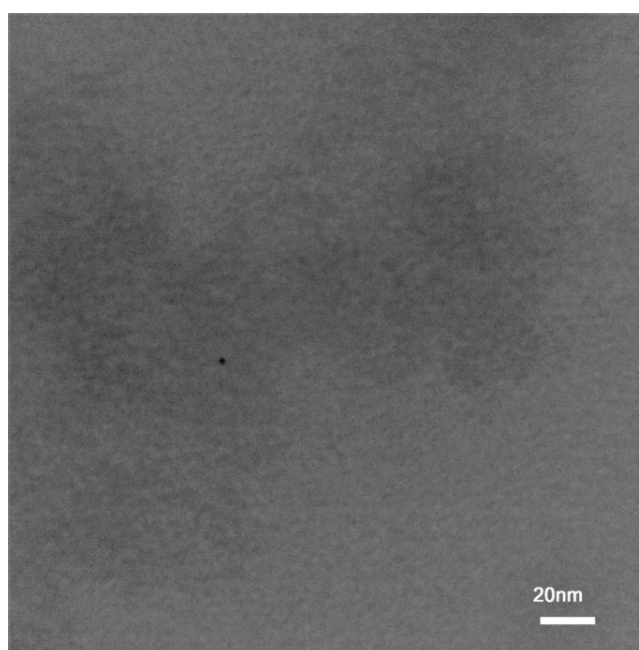
ساختار کربنی و سنتز نقاط کربنی آلیایده شده با نیتروژن است.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات نمونه ساخته شده از آنالیز SEM استفاده گردید (شکل ۵). همان گونه که در شکل ۵a نشان داده شده است محصول از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده است که به یکدیگر چسبیده شده و کلوخه هایی را تشکیل داده اند. علت تجمع ذرات بدلیل انرژی سطحی بسیار زیاد آنها می باشد. در واقع بدلیل اندازه بسیار ریز ذرات بدست آمده، سطح آنها بسیار زیاد بوده و به یکدیگر می چسبند تا انرژی سطحی را به حداقل ممکن برسانند. از آنجائیکه تعیین مرز بین ذرات بدلیل ابعاد بسیار کوچک و تعداد فراوان آنها توسط آنالیز SEM به آسانی امکان پذیر نیست، جهت تحلیل بیشتر از نرم افزار پردازش تصویر Image J استفاده گردید (شکل ۵b). همان گونه که مشاهده می گردد نمونه ساخته شده از ذرات بسیار ریز که عمدتاً کمتر از  $10 \text{ nm}$  می باشند تشکیل شده است. هیستوگرام اندازه ذرات نشان داد اندازه ذرات عمدتاً بین  $5-1 \text{ nm}$  بوده که تاییدی بر ساخت نقاط کوانتومی می باشد (شکل ۵c).

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



شکل ۵: (a) تصویر SEM نقاط کوانتومی سنتز شده، (b) شکل پردازش شده توسط نرم افزار Image J و (c) نمودار هیستوگرام.

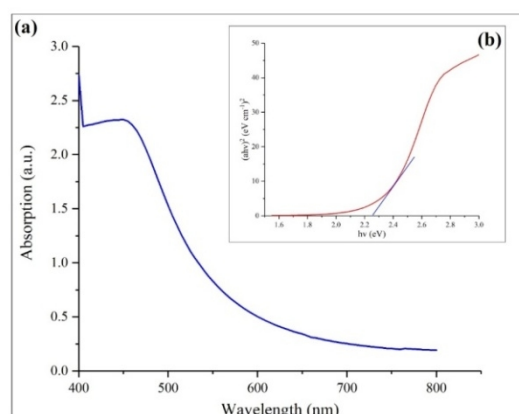


شکل ۶: تصویر TEM نقاط کوانتومی سنتز شده.

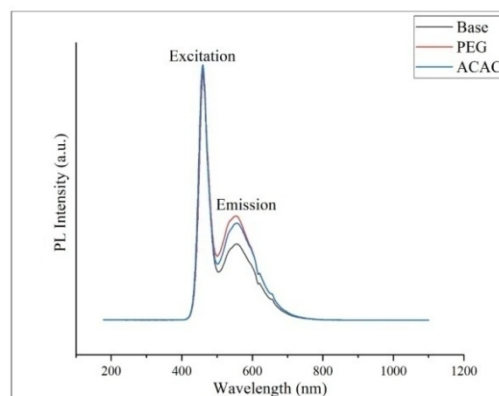


گردید و نورتایی محلول‌های بدست آمده توسط آنالیز PL با طول موج تهیج ۴۶۰ nm مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت یون  $Fe^{3+}$  شدت نورتایی با نشر ۵۵۰ nm به طور منظم و خطی کاهش می‌یابد. شکل ۹ شدت نورتایی محلول‌های ساخته شده را در مقابل غلظت یون  $Fe^{3+}$  نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌گردد رابطه خطی مطلوبی بین افزایش غلظت یون  $Fe^{3+}$  تا  $80 \mu M$  و کاهش شدت PL وجود دارد ( $R^2=0.977$ ) (شکل ۹a) و این رابطه زمانی که غلظت  $Fe^{3+}$  به  $60 \mu M$  می‌رسد مطلوب‌تر می‌گردد ( $R^2=0.997$ ) (شکل ۹b). از اینرو می‌توان نتیجه گرفت نقاط کوانتومی سنتز شده حسگرهای مناسبی جهت شناسایی و تشخیص  $Fe^{3+}$  می‌باشد. کاهش شدت PL در حضور  $Fe^{3+}$  را می‌توان به کی لیت یون مذکور با گروه‌های سطحی نقاط کربنی نسبت داد [۳۰]. در واقع با برهمکنش یون  $Fe^{3+}$  با گروه‌های سطحی، الکترون زوج اکسیژن تولید شده در اثر تابش به سرعت به یون  $Fe^{3+}$  منتقل شده و نشر آن متوقف می‌گردد. می‌توان گفت بدلیل ابعاد بسیار ریز نقاط کوانتومی مورد استفاده، سطح در دسترس و نیز گروه‌های سطحی آن بسیار زیاد بوده که باعث می‌شود یون  $Fe^{3+}$  در غلظت‌های بسیار اندک نیز منجر به کاهش شدت نورتایی از طریق برهمکنش با گروه‌های سطحی شود. حد غلظتی شناسایی شده توسط نقاط کربنی سنتز شده ( $0-80 \mu M$ ) نسبت به نقاط کربنی که توسط Wu و همکارانش از ویتامین B1 سنتز گردید ( $0.1-3.3 mM$ ) [۳۵] کمتر بود که می‌توان علت آن را به اندازه کوچک‌تر، خلوص بیشتر و نیز سطح در دسترس بیشتر نقاط کوانتومی سنتز شده در این پژوهش نسبت داد. نقاط کوانتومی کربن قادر به شناسایی سایر یون‌های فلزی نیز می‌باشند. به عنوان مثال Zhang و همکارانش [۳۶] از نقاط کربنی سنتز شده جهت شناسایی یون  $Hg^{2+}$  استفاده کردند. شناسایی باکتری اشرشیا کلی یکی دیگر از کاربردهای نقاط کربنی سنتز شده بدلیل شدت نورتایی بالای آنها بود که مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور باکتری اشرشیا کلی در محیط آزمایشگاه کشت داده شد و پس از آن مقدار بسیار

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

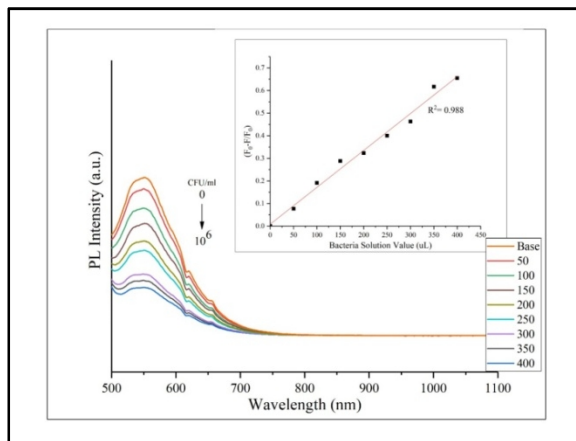


شکل ۷: (a) طیف UV-Vis و (b) نمودار  $(\alpha hv)^2$  در برابر  $hv$  نقاط کوانتومی سنتز شده.

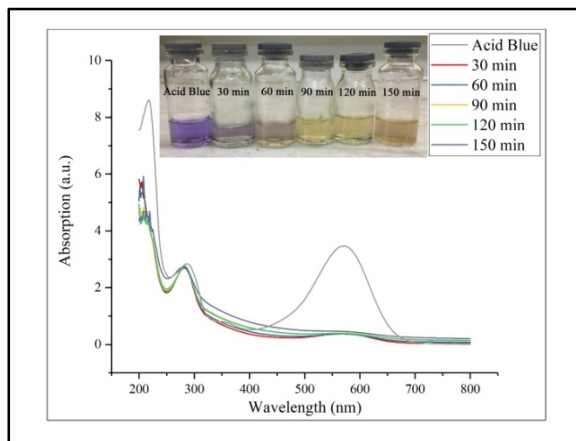


شکل ۸: طیف نورتایی (PL) نقاط کوانتومی سنتز شده بدون اصلاح سطحی و در حضور PEG و ACAC.

بدلیل شدت بالای نورتایی نقاط کربنی سنتز شده از آنها به عنوان حسگر نوری در تشخیص یون  $Fe^{3+}$  در آب استفاده گردید. بدین منظور، ۵ محلول حاوی ۴ ml نقاط کربنی و یون  $Fe^{3+}$  با غلظت‌های مختلف ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و  $80 \mu M$  تهیه

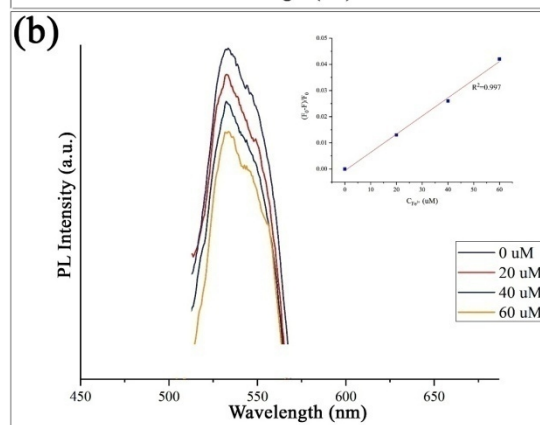
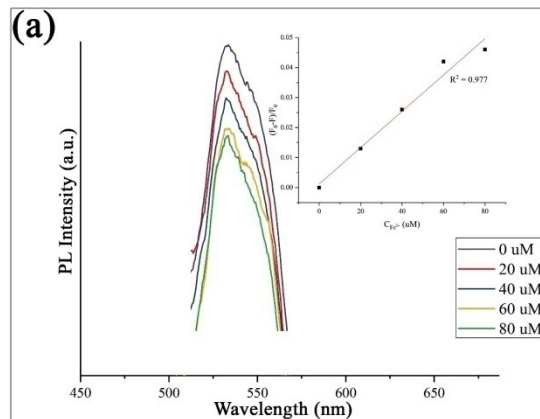


شکل ۱۰: شناسایی باکتری اشرشیا کلی به کمک نقاط کربنی سنتز شده.



شکل ۱۱: تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور نقاط کوانتومی کربن تحت تابش فرابنفش.

سلول‌های سرطانی را شناسایی کرد. به عنوان مثال Lai و همکارانش [۳۷] به کمک نقاط کربنی سنتز شده علاوه بر شناسایی باکتری اشرشیا کلی به شناسایی سلول‌های سرطانی پرداختند. به منظور بررسی خواص فوتوکاتالیستی نمونه ساخته شده، تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور نقاط کوانتومی کربن تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۱). همان گونه که از نتایج بدست آمده مشاهده می‌گردد بعد از ۳۰ min رنگ به طور کامل تجزیه شده که نشان از عملکرد فوتوکاتالیستی بسیار مناسب نقاط کربنی ساخته شده است. سطح زیاد نقاط کوانتومی بستری بزرگ جهت قرار گرفتن مولکول‌های رنگدانه فراهم می‌کند که منجر به افزایش قابل توجه فعالیت فوتوکاتالیستی نمونه



شکل ۹: شناسایی یون  $Fe^{3+}$  توسط نقاط کربنی سنتز شده در محدوده غلظتی، (a)  $0-80 \mu M$  و (b)  $0-60 \mu M$ .

کمی از آن در محیط بافری حل گردید. سپس به صورت سریالی محلول باکتری رقیق گردید تا رقت معینی ( $10^{-6}$ ) از محلول باکتری بدست آمد. پس از آن مقادیر ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰  $\mu l$  از محلول بدست آمده به طور جداگانه به ۴ ml کلوتید نقاط کربنی اضافه گردید و توسط آنالیز PL مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با اضافه شدن محلول باکتری به کلوتید کربنی، شدت نورتابی کاهش می‌یابد (شکل ۱۰). کاهش شدت نورتابی با افزایش غلظت باکتری از رابطه خطی خوبی پیروی کرد و نشان داد این نقاط کوانتومی علاوه بر شناسایی یون قادر به شناسایی میکروارگانیسم‌ها نیز می‌باشند. در واقع می‌توان گفت درگیر شدن باکتری با گروه‌های سطحی نقاط کربنی منجر به کاهش شدت PL می‌باشد و هر چه میزان باکتری بیشتر باشد، این کاهش شدیدتر خواهد بود. به کمک نقاط کربنی می‌توان علاوه بر باکتری اشرشیا کلی، انواع دیگری از باکتری‌ها و نیز



شد ماده سنتر شده دارای ویژگی فوتوکاتالیستی بسیار مناسبی است به طوری که قادر به تجزیه رنگ مورد نظر در کمتر از ۳۰ min می باشد. از آنجائیکه اصلی ترین ویژگی حسگرهای نوری شدت نورتابی بالا می باشد، نورتابی نمونه سنتر شده به کمک آنالیز PL مورد بررسی قرار گرفت و متوجه گردید شدت نورتابی نقاط کوانتومی بدست آمده قابل مقایسه با مواد نورتاب سمی نظیر CdS و CdSe است. بدلیل افزایش دقت حسگری نقاط کوانتومی ساخته شده، این ذرات به کمک پلی اتیلن گلیکول و استیل استون اصلاح گردیدند که نتیجه آن افزایش شدت نورتابی نقاط کوانتومی بود. از نمونه سنتر شده به عنوان حسگر جهت شناسایی یون  $Fe^{3+}$  و به عنوان زیست حسگر جهت شناسایی باکتری اشرشیا کلی استفاده گردید. نتایج نشان داد نقاط کوانتومی کربن سنتر شده قادر به شناسایی  $Fe^{3+}$  در محدوده غلظتی  $0.80 - 0.08 \mu M$  می باشند. حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محیط آبی نشان می دهد این محصول به صورت بالقوه کارایی بالایی در حذف میکروارگانیزمها از پسابها و آب آشامیدنی دارد. می توان نتیجه گرفت بدلیل ابعاد بسیار ریز نقاط کوانتومی سنتر شده، سطح در دسترس آنها بسیار زیاد بوده که منجر به ایجاد چنین خواص و کاربردهای فوق العاده ای می گردد. سطح زیاد بدلیل افزایش جذب مولکولهای رنگدانه بر سطح نقاط کوانتومی فعالیت فوتوکاتالیستی را افزایش می دهد. همچنین شناسایی یون فلزی و باکتری بدلیل ازدیاد گروه های سطحی نقاط کوانتومی، در غلظت های بسیار پایین صورت می گیرد. در پایان می توان نتیجه گرفت که به کمک ماده ای در دسترس و فراوان نظیر شیر می توان ماده ای گران بها با خواص فوق العاده ساخت و آن را جایگزین مواد نورتاب متداول با سمیت زیاد نمود.

## مراجع

- [1] I. Hussain, N. Singh, A. Singh, H. Singh, S. Singh, *Biotechnology letters*, **38**, 2016, 545.
- [2] P. Zhang, Z. Xue, D. Luo, W. Yu, Z. Guo, T. Wang, *Analytical chemistry*, **86**, 2014, 5620.
- [3] Y. Xu, M. Wu, Y. Liu, X.Z. Feng, X.B. Yin, X.W. He, Y.K. Zhang, *Chemistry-A European Journal*, **19**, 2013, 2276.

می شود. در واقع با برخورد فوتون به نمونه مورد نظر زوج الکترون-حفره ایجاد شده که خود باعث ایجاد گونه های اکسید فعال نظیر  $H_2O_2$  و  $OH$  می گردد و طی واکنش رادیکالی و نیز اکسیداسیون باعث تجزیه رنگ مورد نظر و آزاد شدن  $N_2$  می گردد. فعالیت فوتوکاتالیستی نقاط کوانتومی کربن توسط سایر پژوهشگران نیز مورد بررسی قرار گرفته است. در سال ۲۰۱۷، Ke و همکارانش [۳۸] نقاط کوانتومی کربن را به کمک ویتامین C سنتر کردند و تجزیه رنگ متیلن بلو را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد نقاط کربنی قادر به تجزیه رنگ متیلن بلو بعد از گذشت ۱۲۰ min می باشند.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نقاط کوانتومی کربن با شدت نورتابی بالا با استفاده از شیر خوراکی و به کمک روش هیدروترمال سنتر گردید. آنالیز XRD ساخت ماده کربنی را تایید کرد و نشان داد محصول بدست آمده فاقد بلورینگی است. آنالیز EDX و FT-IR نشان داد که نقاط کربنی ساخته شده به عنصر نیتروژن آلاینده است. همچنین فهمیده شد در سطح نقاط کوانتومی بدست آمده گروه های هیدروکسی و آلکوکسی وجود دارد. آنالیز SEM نشان داد محصول از ذرات بسیار کوچک تشکیل شده که بدلیل انرژی سطحی بسیار بالا به یکدیگر چسبیده و کلوخه هایی را ایجاد می کند. به کمک نرم افزار پردازش تصویر Image J اندازه ذرات در حدود ۵-۱۰ nm تخمین زده شد. جهت تایید نتایج SEM از نمونه سنتر شده آنالیز TEM گرفته شد و نتایج حاصل از SEM مورد تایید قرار گرفت. خواص نوری نقاط کوانتومی بدست آمده به کمک آنالیز UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت و فهمیده شد محصول سنتر شده دارای شکاف انرژی ۲/۲۶ eV است که قادر به جذب نور در ناحیه مرئی بوده و از اینرو جهت استفاده به عنوان فوتوکاتالیست مطلوب است. خواص فوتوکاتالیستی نمونه به کمک تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه گرفته

- [22] Q. Ye, F. Yan, Y. Luo, Y. Wang, X. Zhou, L. Chen, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **173**, 2017, 854.
- [23] W. Liu, H. Diao, H. Chang, H. Wang, T. Li, W. Wei, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **241**, 2017, 190.
- [24] L. Wang, Y. Bi, J. Hou, H. Li, Y. Xu, B. Wang, H. Ding, L. Ding, *Talanta*, **160**, 2016, 268.
- [25] J. Shen, S. Shang, X. Chen, D. Wang, Y. Cai, *Materials Science and Engineering: C*, **76**, 2017, 856.
- [26] P.Y. Lin, C.W. Hsieh, M.L. Kung, L.Y. Chu, H.J. Huang, H.T. Chen, D.C. Wu, C.H. Kuo, S.L. Hsieh, S. Hsieh, *Journal of biotechnology*, **189**, 2014, 114.
- [27] A. Gentili, F. Caretti, "Vitamin A and Carotenoids", Royal Society of Chemistry, 2012.
- [28] D. Wang, X. Wang, Y. Guo, W. Liu, W. Qin, *RSC Advances*, **4**, 2014, 51658.
- [29] H. Safardoust-Hojaghan, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, M. Hassanpour, *Journal of Molecular Liquids*, **241**, 2017, 1114.
- [30] L. Wang, W. Li, B. Wu, Z. Li, S. Wang, Y. Liu, D. Pan, M. Wu, *Chemical Engineering Journal*, **300**, 2016, 75.
- [31] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Z. Zhao, Z. Xie, Z. Sun, *Nanoscale*, **5**, 2013, 12272.
- [32] N. Li, A. Than, X. Wang, S. Xu, L. Sun, H. Duan, C. Xu, P. Chen, *ACS nano*, **10**, 2016, 3622.
- [33] V.I. Klimov, "Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties", CRC Press, 2003.
- [34] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, J. Katano, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 2005, 22126.
- [35] F. Wu, M. Yang, H. Zhang, S. Zhu, X. Zhu, K. Wang, *Optical Materials*, **77**, 2018, 258.
- [36] R. Zhang, W. Chen, *Biosensors and Bioelectronics*, **55**, 2014, 83.
- [37] I.P.J. Lai, S.G. Harroun, S.Y. Chen, B. Unnikrishnan, Y.J. Li, C.C. Huang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **228**, 2016, 465.
- [38] J. Ke, X. Li, Q. Zhao, B. Liu, S. Liu, S. Wang, *Journal of colloid and interface science*, **496**, 2017, 425.
- [4] J. Niu, H. Gao, *Journal of Luminescence*, **149**, 2014, 159.
- [5] S. Dey, P. Chithaiah, S. Belawadi, K. Biswas, C. Rao, *Journal of Materials Research*, **29**, 2014, 383.
- [6] Z. Yang, M. Xu, Y. Liu, F. He, F. Gao, Y. Su, H. Wei, Y. Zhang, *Nanoscale*, **6**, 2014, 1890.
- [7] Q.Q. Shi, Y.H. Li, Y. Xu, Y. Wang, X.B. Yin, X.W. He, Y.K. Zhang, *Rsc Advances*, **4**, 2014, 1563.
- [8] J. Niu, H. Gao, L. Wang, S. Xin, G. Zhang, Q. Wang, L. Guo, W. Liu, X. Gao, *New Journal of Chemistry*, **38**, 2014, 1522.
- [9] M. Liu, Y. Xu, F. Niu, J.J. Gooding, J. Liu, *Analyst*, **141**, 2016, 2657.
- [10] S. Dey, A. Govindaraj, K. Biswas, C. Rao, *Chemical Physics Letters*, **595**, 2014, 203.
- [11] S.Y. Park, H.U. Lee, E.S. Park, S.C. Lee, J.W. Lee, S.W. Jeong, C.H. Kim, Y.C. Lee, Y.S. Huh, J. Lee, *ACS applied materials & interfaces*, **6**, 2014, 3365.
- [12] J. Wang, S. Sahu, S.K. Sonkar, K.N. Tackett, K.W. Sun, Y. Liu, H. Maimaiti, P. Anilkumar, Y.P. Sun, *RSC Advances*, **3**, 2013, 15604.
- [13] D. Reyes, M. Camacho, M. Camacho, M. Mayorga, D. Weathers, G. Salamo, Z. Wang, A. Neogi, *Nanoscale research letters*, **11**, 2016, 424.
- [14] Y. Liu, N. Xiao, N. Gong, H. Wang, X. Shi, W. Gu, L. Ye, *Carbon*, **68**, 2014, 258.
- [15] B.C. Martindale, G.A. Hutton, C.A. Caputo, E. Reisner, *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 2015, 6018.
- [16] W. Wang, Y. Ni, Z. Xu, *Journal of Alloys and Compounds*, **622**, 2015, 303.
- [17] H. Li, Y. Zhu, H. Cao, X. Yang, C. Li, *Materials Research Bulletin*, **48**, 2013, 232.
- [18] C.X. Li, C. Yu, C.F. Wang, S. Chen, *Journal of materials science*, **48**, 2013, 6307.
- [19] L. Wang, H.S. Zhou, *Analytical chemistry*, **86**, 2014, 8902.
- [20] Q. Liang, W. Ma, Y. Shi, Z. Li, *Carbon*, **60**, 2013, 421.
- [21] Y. Meng, Y. Zhang, W. Sun, M. Wang, B. He, H. Chen, Q. Tang, *Electrochimica Acta*, **257**, 2017, 259.