



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران.



۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹

کد مقاله : ۲-۲۴۷۵-۱۰-A

بررسی رزونانس پلاسمون‌های سطحی نانوذرات طلا در شناسایی یون‌های مس

زینب بوربور، حسن حاج قاسم و سیده مریم بنی هاشمیان

z.bourbour@ut.ac.ir , hajghassem@ut.ac.ir , banihashemian@ut.ac.ir

آزمایشگاه سیستم‌های میکرو و نانو الکترونیک، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، خیابان کارگر شمالی، تهران، ایران

چکیده - به دلیل نیاز به آب سالم، شناسایی آلودگی‌های آب اهمیت می‌یابد، آلودگی‌های ناشی از یون‌های فلزات یکی از انواع آلودگی‌هایی است که سلامت بشر و موجودات زنده را تهدید می‌کند. در این مقاله، اثر پلاسمونیک نانوذرات طلا در شناسایی یون فلز سنگین مس، یکی از مهم‌ترین آلودگی‌های آب شرب، بررسی شد. نانوذرات طلا با روش لایه نشانی فاز بخار و فرآیند تکمیلی تهیه شدند و تصویربرداری FESEM، حضور نانوذرات 20-50 نانومتر را تایید کرد. در یک سیستم فلوئیدیک، حضور و عدم حضور سیال حاوی یون‌های مس به وسیله طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی بررسی شد. مطالعه، تغییرات قله پلاسمونیک نانوذرات طلا و بررسی ضریب شکست حضور یون‌های مس را در غلظت بالاتر از 1 ppm تایید می‌کند.

کلید واژه- نانوذرات طلا، رزونانس پلاسمون سطحی محلی، یون مس، آلودگی آب

Investigation of Surface Plasmons Resonance of Gold Nanoparticles in the Detection of Copper ions

Zeinab Bourbour, Hassan Hajghassem and Seyedeh Maryam Banihashemian

MEMS Laboratory, Faculty of New Sciences and Technologies, University of Tehran, North Kargar Street, Tehran, Iran

z.bourbour@ut.ac.ir , hajghassem@ut.ac.ir , banihashemian@ut.ac.ir

Abstract- Due to the need for safe water, it is important to identify water contaminants, Contaminants caused by metal ions are one of the types that threaten human health and living organisms. In this paper, the plasmonic effect of gold nanoparticles on the detection of copper heavy metal ions, one of the most important contaminants in drinking water, is investigated. Gold nanoparticles were prepared by vapor phase deposition method and complementary process and FESEM imaging confirmed the presence of 20-50 nm nanoparticles. In a fluidic system, the presence or absence of a fluid containing copper ions was investigated by ultraviolet-visible spectroscopy. The study confirmed the plasmonic peak change of gold nanoparticles and the refractive index of the presence of copper ions at concentrations greater than 1 ppm.

Keywords: Gold Nanoparticles, Localized Surface Plasmon Resonance, Copper Ion, water pollution

مقدمه

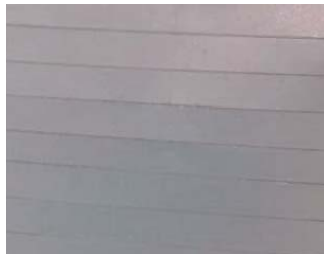
از مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی در جهان، آلودگی‌های شیمیایی موجود در آب به خصوص آلودگی با فلزات سنگین می‌باشد که برخی از این یون‌ها حتی در غلظت‌های پایین نیز در آب و خاک تهدیدی جدی برای سلامت عمومی محسوب می‌شوند [1,2] و همین امر سبب می‌شود تا این آلودگی به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست‌محیطی تبدیل شود [3]. تشخیص سریع و دقیق یون‌های فلزی سمی یکی از اصلی‌ترین الزامات روزمره برای مقابله با آلودگی محیطی است. نانوتکنولوژی، با توسعه نانوپروب‌هایی برای تشخیص یون‌های فلزی، پیشرفت عظیمی داشته‌است که به دلیل ویژگی‌های جالب این نانوذرات در حوزه حسگری و تشخیصی است [4]. طی دهه گذشته، از نانوذرات به عنوان پروب‌هایی برای تجزیه و تحلیل یون‌های فلزی و سایر آلودگی‌ها در محیط‌زیست بهره گرفته شده‌است [1] و در حال حاضر نیز از این نانوذرات به عنوان برچسب، نشانگر یا پروب‌های تشخیص مولکولی آلاینده‌ها استفاده می‌شود [2]. نانوذرات معمولاً با اندازه‌های کمتر از 100 نانومتر، خصوصیات منحصر به فردی را نشان می‌دهند که در مواد بزرگ قابل مشاهده نیست [1]. در بین نانوذرات فلزی، نانوذرات طلا در طیف گسترده‌ای از کاربردها اهمیت دارند [4] و در دهه گذشته، نانوذرات طلا به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند و مشهورترین نانومواد هستند که در حسگرهای رنگ‌سنجی استفاده می‌شوند [5,6]. خواص نوری منحصر به فرد نانوذرات طلا از حرکت دسته جمعی الکترون‌ها در سطح آن‌ها می‌آیند که به عنوان رزونانس پلاسمون سطحی¹ (SPR) شناخته می‌شوند [1,4].

پلاسمونیک، علمی است که به مطالعه برهم‌کنش نور با ساختارهای فلزی می‌پردازد [7,8] و پلاسمون‌های سطحی نیز نوسانات جمعی الکترون‌های آزاد در یک فیلم فلزی هستند که توسط ویژگی‌های فلز، محیط دی‌الکتریک و فرکانس تابش الکترومغناطیسی مشخص می‌شوند [1,9,10,11] که تحت شرایط مناسب می‌توانند منجر به رزونانس پلاسمون سطحی (SPR) شوند. استفاده از نانوذرات در دستگاه‌های SPR نیز منجر به رزونانس پلاسمون سطحی محلی² (LSPR) می‌شود [12] که به طور موضعی اطراف نانوذرات نوسان می‌کند [7,8]. SPR و LSPR به تغییرات در محیط پیرامون خود حساس هستند و عوامل مختلفی مانند اندازه، شکل، ماده و ویژگی‌های دی-الکتریک محیط می‌توانند بر طول موج آن‌ها اثر بگذارد [7,13]، به همین دلیل، متداول‌ترین روش برای سنجش LSPR، اندازه‌گیری تغییر طول موج است [7] و از این مشخصه در ساخت حسگرها استفاده می‌شود زیرا می‌توان حضور مولکول‌های دیگر بر روی سطح فیلم فلزی را با دقت شناسایی کرد [14,15].

از آنجایی که نانوذرات فلزات نجیب، ویژگی‌های رزونانس پلاسمون سطحی قوی‌تری ارائه می‌دهند [20-16]، تشخیصی‌های مبتنی بر LSPR بیشتر با استفاده از نانوذرات طلا انجام می‌شوند که به دلیل پایداری شیمیایی و مقاومت آن‌ها در برابر اکسیداسیون می‌باشد و این نانوذرات، دارای قله جذب LSPR در محدوده مرئی طیف الکترومغناطیسی نیز هستند [7,9,12]. از تجمع، تغییر رنگ و تغییر مکان قله جذب پلاسمونی نانوذرات طلا که به دلیل اندرکنش این نانوذرات با یون‌های فلزی می‌باشد، برای تشخیص رنگ‌سنجی یون‌های فلزات سنگین موجود در محلول‌های آبی استفاده می‌شود [4]. تغییرات طیفی LSPR تنها در یک ناحیه با ابعاد نانو اطراف ذره بررسی می‌شود. این حجم حسگری بسیار محلی، یک نظارت بر

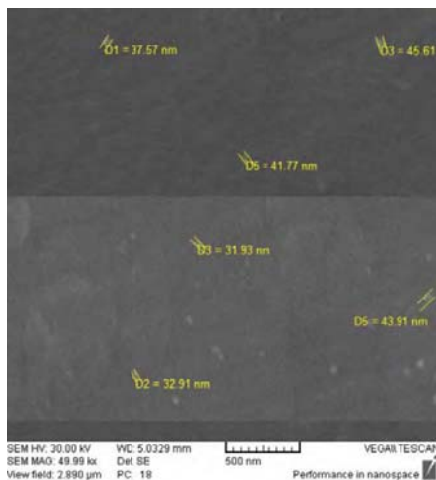
² Localized Surface Plasmon Resonance¹ Surface Plasmon Resonance

نانوذرات طلا و محلول حاوی یون مس از طریق کانال خروجی به آرامی از سلول خارج شود. تعداد زیرلایه‌های پوشیده شده با نانوذرات طلا نیز برای کنترل غلظت نانوذرات طلا قابل تغییر است.



شکل ۱: زیرلایه‌های رونشین شده با نانوذرات طلا

رنگ زیرلایه‌های آماده شده و تصویربرداری FESEM (شکل ۲) از سطح نانوذرات طلا اثبات کننده طیف جذب LSPR نانوذرات طلا در محدوده بین ۵۲۰ تا ۵۵۰ نانومتر می باشد. شکل ۳، طیف جذب یکی از این زیرلایه‌ها را نشان می دهد که با استفاده از دستگاه طیفسنجی فرابنفش-مرئی (Nanodrop ; Thermo Scientific Spectrophotometer 2000c) گرفته شده است و به وضوح قله جذب در طول موج ۵۴۵ نانومتر مشخص است. میانگین قطر نانوذرات طلای تهیه شده برابر با ۲۵ نانومتر می باشد.



شکل ۲: تصویر FESEM نانوذرات طلا بر روی زیرلایه شفاف

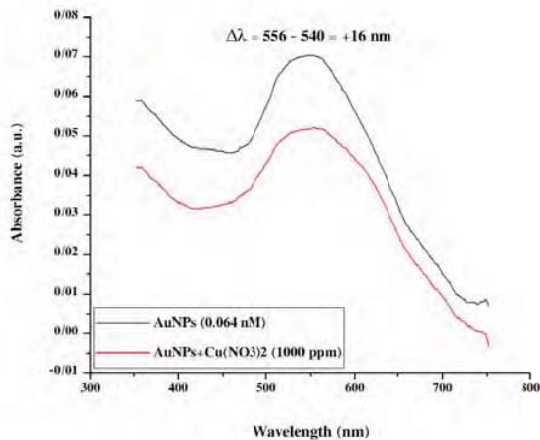
اندرکنش‌های مولکولی در نزدیکی سطح نانوذره را فراهم می کند زیرا تغییر در ضریب شکست محلی را نتیجه می دهد [9]. تاکنون تشخیص‌های بسیار سریع و با حساسیت بالای آلودگی ها و سموم مختلف در آب با استفاده از نانوذرات طلا گزارش شده اند [1]. به عنوان مثال، در سال ۲۰۰۷، برای تشخیص مبتنی بر تجمع یون های مس از نانوذرات طلای عاملدار شده استفاده شد. گزارش شد که در حضور یون مس، تغییر رنگ از قرمز به آبی مشاهده می شود که با کاهش شدت قله SPR در ۵۲۰ نانومتر و ظهور یک قله جدید در ۶۲۵ نانومتر همراه است [21]. در سال ۲۰۱۴، با استفاده از طیفسنجی LSPR نانومیله‌های طلا علاوه بر تشخیص حضور یون مس در آب که روشی تشخیصی با حساسیت بالای بصری بود، حضور یون ها و کاتیون‌های دیگر مانند یون روی در غلظت 1.0 میکرومولار نیز تشخیص داده شدند [22].

بخش تجربی

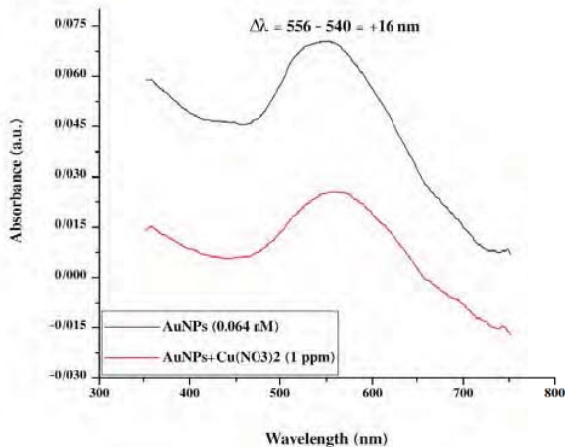
در این مطالعه با در نظر گرفتن حدود خطر مربوط به یون مس در آب شرب، اعلام شده توسط سازمان استاندارد ملی ایران (۲ ppm) و سازمان بهداشت جهانی، شناسایی یون مس با استفاده از ویژگی رزونانس پلاسمون سطحی محلی نانوذرات طلا انجام شده است. بدین منظور محفظه‌ای (به ابعاد 8.5 در 8.5 میلی متر مربع و به ارتفاع ۴۳ میلی متر؛ متناسب با ابعاد بخش کووت دستگاه طیفسنجی) جهت در تماس قرار گرفتن نانوذرات طلا و یون‌های مس طراحی و ساخته شد. این سلول شامل شیارهایی جهت قرارگیری زیرلایه‌های اپتیکی، کانال‌هایی جهت ورود و خروج سیال (آب سالم / آب آلوده) می باشد. زیرلایه‌های اپتیکی تهیه شده، صفحات شفاف پوشیده شده با نانوذرات طلا است که لایه نشانی نانوذرات طلا بر روی این سطوح با استفاده از دستگاه اسپاترینگ و کنترل زمان و توان، به صورت دوطرفه انجام شده است. پس از حرارت دهی صفحات، زیرلایه‌هایی مطابق با شکل ۱ به دست آمدند. کانال ورودی تعبیه شده نیز سبب جریان یافتن سیال به درون محفظه می گردد، به گونه‌ای که سیال به آرامی در اطراف زیرلایه‌های اپتیکی قرار بگیرد و پس از پر شدن سلول و اتمام اندرکنش بین

نانوذرات می‌گردد، طیف جذب نانوذرات طلا در حضور یون فلزی هدف شناسایی در غلظت‌های ذکر شده، گرفته شده و نتایج مطابق با زیر به دست آمدند.

طیف جذب نانوذرات طلای استفاده شده در شناسایی یون‌های مس در حضور و عدم حضور این یون فلزی با غلظت‌های مورد بررسی 1000 و 1 ppm به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده‌است.

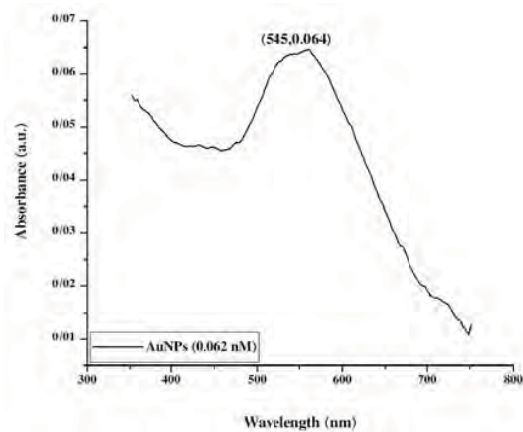


شکل ۵: طیف جذب نانوذرات طلا در حضور و عدم حضور یون‌های مس با غلظت 1000ppm



شکل ۶: طیف جذب نانوذرات طلا در حضور و عدم حضور یون‌های مس با غلظت 1 ppm

شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهند که قله جذب نانوذرات طلا در حضور یون‌های مس با غلظت‌های مورد بررسی از طول موج ۵۴۰ نانومتر به طول موج ۵۵۶ نانومتر جابجا شده‌است و



شکل ۳: طیف جذب زیرلایه‌های روشن‌شده با نانوذرات طلا

به منظور تهیه آب آلوده (آب حاوی یون‌های فلزی مس) از ترکیب نیترات مس استفاده شد، به این ترتیب که محلول حاوی این یون در غلظت‌های 1000 و 1 ppm آماده شد و به عنوان آب آلوده به محیط پیرامون نانوذرات طلا اضافه شد. به منظور قرارگیری محلول‌ها در پیرامون صفحات پوشیده شده با نانوذرات طلا، همان‌طور که ذکر شد؛ ابتدا با استفاده از نرم‌افزار سالدورکز، سلولی طراحی و ساخته شد که در شکل ۴ درون کووت کوارتز نشان داده شده‌است.



شکل ۴: سلول ساخته شده درون کووت کوارتز

در این سلول، شیارهایی برای قرارگیری زیرلایه‌های اپتیکی ساخته شده در نظر گرفته شده‌است و این سلول درون کووت دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی قرار گرفته و مایع (آب سالم/ آب آلوده) توسط لوله‌های انعطاف‌پذیر از طریق کانال ورودی سلول به سلول وارد شده و از طریق کانال خروجی از سلول خارج می‌شود.

اندازه‌گیری‌ها و نتایج

از آنجایی‌که با شبیه‌سازی‌های انجام گرفته با استفاده از نرم‌افزارهای گوسین و گوس‌ویو تایید شده بود که حضور یون‌های فلزی در پیرامون نانوذرات طلا سبب جابجایی مکان قله جذب

نتیجه‌گیری

هدف از این تحقیق، بررسی حضور یون مس در محیط آبی با استفاده از نانوذرات طلا بوده‌است که برای این کار، محفظه‌ای برای قرارگیری درون کووت دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی طراحی و ساخته شد. استفاده از زیرلایه‌های پوشیده شده با نانوذرات طلا و جانمایی شیارهایی درون این محفظه برای قرار دادن زیرلایه‌ها سبب تماس نانوذرات طلا و یون‌های فلزی مس گشت. کانال‌های ورودی و خروجی تعبیه شده در ساختار طراحی شده منجر به ورود و خروج محلول مورد نظر به محفظه گردید. به این ترتیب با استفاده از این ساختار در ابعاد میکرو شناسایی حضور یون مس انجام گرفت و به اهداف مورد نظر منجر شد که به این شرح هستند: تغییرات طول‌موجی ایجاد شده در طیف جذب نانوذرات طلا توسط یون فلزی مس برابر با ۱۶ نانومتر به دست آمد، حضور یون مس در پیرامون نانوذرات طلا سبب کاهش بخش حقیقی ضریب شکست و افزایش بخش موهومی ضریب شکست گشت، تغییرات ایجاد شده در اثر حضور یون مس به غلظت یون فلزی وابسته نیست، به دلیل حضور یون مس در محیط، جذب افزایش یافت و یون‌های مس با موفقیت تا غلظت 1 ppm شناسایی شدند که پایین‌تر از حد خطر این یون فلزی می‌باشد. مجموعه طراحی شده می‌تواند نتیجه‌نهایی را به سهولت و با سرعت بالا ارائه کند و به همین دلیل قابلیت تبدیل به سامانه تجاری را نیز دارد.

حضور هر یون فلزی سبب تغییرات متفاوتی در محیط و طیف جذب نانوذرات طلا می‌شود، بنابراین نتایج حاصل از حضور یون مس در پیرامون نانوذرات طلا که در این مطالعه بحث شد، منحصر به فرد و تنها مربوط به حضور یون مس در پیرامون نانوذرات طلا می‌باشد.

سپاسگزاری

بدین وسیله‌ها دانشجویان دانشکده علوم و فنون نوین دانشگاه تهران، مهندس امیرمحمد سیف و مهندس امیر قاسمی که در انجام این تحقیق، ما را یاری کردند، صمیمانه تشکر می‌نماییم.

جابجایی ۱۶ نانومتری به طول‌موج بلندتر همراه با کاهش شدت جذب را نشان می‌دهد. تغییرات ایجاد شده در طیف جذب نانوذرات طلا در حضور یون مس، منحصر به فرد بوده و به غلظت یون مس وابسته نیست.

در پژوهش‌های مشابه نیز حضور یون مس توسط نانوذرات طلا بررسی شده‌است، به عنوان مثال در سال ۲۰۱۸، یک سیستم رنگ‌سنجی ساده برای شناسایی یون مس گزارش شد که با استفاده از نانوذرات طلای عامل‌دار شده با ۱،۷-diaza-15-CROWN-5 توسعه داده شده‌بود. این روش تشخیصی برای تعیین یون‌های مس، با حد تشخیص ۲۰۰ نانومولار با اندازه‌گیری جذب فرابنفش-مرئی می‌باشد و حد تشخیص برای چشم غیرمسلح در این روش انتخابی و حساس ۲۰ میکرومولار ذکر شد که روشی ساده، سریع و مقرون به صرفه است [23]. تفاوت این پژوهش و تحقیق حاضر در اصلاح سطح نانوذرات طلا می‌باشد که روند آزمایش را طولانی و پیچیده می‌کند که در این مطالعه، این بخش حذف شده‌است.

همان‌طور که ذکر شد، در اثر اندرکنش‌های مولکولی، ضریب شکست محلی تغییر می‌یابد؛ بنابراین، به دلیل حضور یون‌های مس در پیرامون نانوذرات طلا، محیط پیرامون نانوذرات تغییر می‌یابد که به صورت تغییر در بخش‌های حقیقی (n) و موهومی (k) ضریب شکست محیط مشخص می‌شود. در جدول ۱، اعداد مربوط به بخش‌های حقیقی و موهومی ضریب شکست نانوذرات طلا در حضور و عدم حضور یون‌های مس بیان شده است. از جدول می‌توان دریافت که با حضور یون مس در محیط، بخش حقیقی و موهومی ضریب شکست به ترتیب کاهش و افزایش یافته‌اند. از آنجایی که بخش موهومی ضریب شکست مربوط به جذب می‌باشد، بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رفت با حضور یون مس در محیط، جذب افزایش یافته است.

جدول ۱: داده‌های ضریب شکست نانوذرات طلا در حضور و عدم حضور یون‌های مس

	n	k	Δn	Δk
AuNPs	۰.۵۳۹	۲.۲۷۱	-۰.۰۶۴	۰.۱۵۸
AuNPs+Cu ²⁺	۰.۴۷۵	۲.۴۲۹		

مرجع‌ها

- [13] Borah, S. B., et al. (2015). "Heavy metal ion sensing in water using surface plasmon resonance of metallic nanostructures." *Groundwater for Sustainable Development* 1(1-2): 1-11.
- [14] Cittadini, M., et al. (2014). "Graphene oxide coupled with gold nanoparticles for localized surface plasmon resonance based gas sensor." *Carbon* 69: 452-459.
- [15] Forzani, E. S., et al. (2005). "Detection of heavy metal ions in drinking water using a high-resolution differential surface plasmon resonance sensor." *Environmental science & technology* 39(5): 1257-1262.
- [16] Li, M., et al. (2013). *Nanostructured sensors for detection of heavy metals: a review*, ACS Publications.
- [17] Bi, N., et al. (2012). "A sensitive localized surface plasmon resonance sensor for determining mercury (II) ion using noble metal nanoparticles as probe." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 95: 276-281.
- [18] Rafieerad, A. R., et al. (2018). "Not-yet-designed multilayer Nb/HA/MWCNT-Au/Se/AuNPs and NbO₂/HA/GO/Se biocomposites coated Ti6Al7Nb implant." *Materials Today Communications* 15: 294-308.
- [19] Jarmoshti, J. A., et al. (2019). "Visible light enhancement of ammonia detection using silver nanoparticles decorated on reduced graphene oxide." *Materials Research Express* 6(6): 066306.
- [20] Banihashemian, S. M., et al. (2019). "Room temperature ethanol sensing by green synthesized silver nanoparticle decorated SWCNT." *Materials Research Express* 6(6): 065602.
- [21] Yang, W., et al. (2007). "Fast colorimetric detection of copper ions using L-cysteine functionalized gold nanoparticles." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 7(2): 712-716.
- [22] Zhang, Z., et al. (2014). "Highly sensitive visual detection of copper ions based on the shape-dependent LSPR spectroscopy of gold nanorods." *Langmuir* 30(12): 3625-3630.
- [23] Deymehkar, E., et al. (2018). "Synthesis of SPR nanosensor using Gold nanoparticles and its application to copper (II) determination." *Silicon* 10(4): 1329-1336.
- [1] Wang, C. and C. Yu (2013). "Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review." *Reviews in Analytical Chemistry* 32(1): 1-14.
- [2] Zhang, L. and M. Fang (2010). "Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement." *Nano Today* 5(2): 128-142.
- [3] Fu, F. and Q. Wang (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review." *Journal of environmental management* 92(3): 407-418.
- [4] Priyadarshini, E. and N. Pradhan (2017). "Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: a review." *Sensors and Actuators B: Chemical* 238: 888-902.
- [5] Deymehkar, E., et al. (2018). "Synthesis of SPR nanosensor using Gold nanoparticles and its application to copper (II) determination." *Silicon* 10(4): 1329-1336.
- [6] Liu, Y., et al. (2017). "Progress on sensors based on nanomaterials for rapid detection of heavy metal ions." *Science China Chemistry* 60(3): 329-337.
- [7] Willets, K. A. and R. P. Van Duyne (2007). "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing." *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58: 267-297.
- [8] Petryayeva, E. and U. J. Krull (2011). "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review." *Analytica chimica acta* 706(1): 8-24.
- [9] Mayer, K. M. and J. H. Hafner (2011). "Localized surface plasmon resonance sensors." *Chemical reviews* 111(6): 3828-3857.
- [10] Wang, S., et al. (2007). "Detection of heavy metal ions in water by high-resolution surface plasmon resonance spectroscopy combined with anodic stripping voltammetry." *Analytical chemistry* 79(12): 4427-4432.
- [11] Wang, S., et al. (2000). "High-sensitivity stark spectroscopy obtained by surface plasmon resonance measurement." *Analytical chemistry* 72(17): 4003-4008.
- [12] Wang, T.-J. and W.-S. Lin (2006). "Electro-optically modulated localized surface plasmon resonance biosensors with gold nanoparticles." *Applied physics letters* 89(17): 173903.