بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸

تحلیل کمی غلظت آرسنیک موجود در آب با استفاده از طیف سنجی رامان تقویت یافته سطحی

پریسا السادات نوربخش، حسین خادم، سید حسن توسلی

ایران، تهران، ولنجک، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

آرسنیک موجود در آب، یکی از عوامل سرطان‌زا به شمار می‌آید که دارای حد مجاز پایینی است. یکی از روش‌های شناسایی این ماده طیف سنجی رامان است. به دلیل ضعیف بودن طیف رامان این ماده،در این مقاله با استفاده از نانوذرات نقره کاهش یافته، که با روش ساده و مقرون به صرفه‌ای تولید شده‌اند، بستره‌های رامان تقویت یافته سطحی حساسی به منظور تحلیل کمی آرسنیک ساخته شده است، با اندازه‌گیری طیف رامان تقویت یافته آرسنیک و به‌کارگیری روش آماری مناسب، منحنی کالیبراسیون غلظت آرسنیک براساس شدت طیف رامان بدست آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با این روش امکان تشخیص آرسنیک تا غلظت ۵۰ppb وجود دارد.

«آرسنیک»، «رامان تقویت یافته سطحی»، «سانتریفیوژ»، «طیف سنجی رامان»، «نانو ذرات نقره کاهش یافته»

Analysis of the level of arsenic in water By surface enhanced Raman spectroscopy

Parisa Sadat Noorbakhsh, Hossein Khadem, Seyed Hassan Tavassoli

Iran, Tehran, Velenjak, Shahid Beheshti University, Laser and Plasma Research Institute

p.noorbakhsh@mail.sbu.com, Khadem.photonics@gmail.com, h-tavassoli@sbu.ac.ir

Arsenic is one of the carcinogens with a low permissible level in water. One of the methods to detect this substance is Raman spectroscopy. Due to the weak Raman spectrum of this material, in this paper, by using reduced silver nanoparticles, produced by a simple and cost-effective method, a substrate for Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) have been fabricated for quantitative analysis of arsenic. By measuring the intensity of Raman spectrum and applying an appropriate statistical method, calibration curve for arsenic concentration is obtained. The results show the limit of detection of arsenic concentration up to **50**ppb.

"Arsenic", "Surface Enhanced Raman Spectroscopy", "Centrifuge", "Raman Spectroscopy", "Reduced Silver Nanoparticles".

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

مقدمه

آرسنیک عنصر سی‌وسوم از جدول تناوبی است و دو ترکیب آن با اکسیژن، به نام‌های آرسنیت ((As(III)) و آرسنایت ((As(V)) به شدت سمی هستند. طبق قرارداد سازمان جهانی بهداشت(WHO) حداکثر غلظت مجاز در این ماده در آب ۱۰ppb است. روش‌های طیف‌سنجی فلوئورسنس اتمی (AFS)، طیف سنجی جذب اتمی (AAS)، پلاسما القایی جفت شده با طیف‌سنجی نشر اتمی (ICP-AES)، پلاسما القایی جفت شده با طیف سنجی جرمی (ICP-MS) توانایی تشخیص آرسنیک را در غلظت‌های بسیار پایین دارند.[۱] با این حال این روش‌ها مقرون به صرفه نیستند و قابلیت استفاده در محل آلودگی را ندارند. به همین منظور از طیف‌سنجی رامان که روش ارزان‌تری است و با به کارگیری دستگاه رامان پرتابل، امکان تشخبص این آلودگی در محل وجود دارد. هر مولکول با توجه به ترازهای ارتعاشی منحصربفردی که دارد، طیف رامان ویژه‌ای را به‌خود اختصاص می‌دهد. ولی با توجه به اینکه طیف رامان آرسنیک بسیار ضعیف است و عملاً طیف خاصی ندارد، در این تحقیق با استفاده از ساخت بسترهای رامانِ تقویت یافته‌ی سطحی(SERS)، میزان غلظت آرسنیک نوع As(V) در آب بررسی می‌شود.

بسترهای SERS متعدی برای تشخیص آرسنیک ساخته شده است، به طور مثال گریویز و گریفیث اولین کسانی بودند که در سال ۱۹۸۸ طیف SERS مربوط به As(V) را با غلظتی بیش از 100 ppm، با استفاده از بستره SERS سول نقره گزارش کردند. در سال ۲۰۰۸ نیز مولویهیل و همکارانش تک لایه‌های LB کریستال‌های چندضلعی نقره را ساختند و با استفاده از این تکنیک موفق به تشخیص As(V) موجود در آب زیرزمینی با غلظت 5-129ppb شدند.[۲]

معمولاً روش‌های ساخت بسترهای SERS روش‌های هزینه‌بر و پیچیده‌ای است، ولی تولید نانو ذرات نقره‌ی کاهش یافته با سیترات مقرون به صرفه و راحت است. همچنین کاهش فاصله بین نانوذرات و توده‌ای کردن آن‌ها، به صورت فیزیکی با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ، نسبت به روش‌های شیمیایی، برتری دارد. با استفاده از نانوذرات توده‌ای شده، می‌توان نقاط داغ[1] بیش‌تری بین نانوذرات به وجود آورد که در اصل همین نقاط داغ منجر به تقویت طیف رامان می‌شوند.

مبانی نظری

به طور کلی اثر SERS در مورد تقویت سیگنال رامان مولکول و نحوه‌ی تقویت سیگنال فرودی به سیگنال رامان پراکنده شده از نمونه، زمانی که نمونه در نزدیکی یک ساختار پلاسمونی قرار می‌گیرد، می‌باشد[۳].

مکانیزم تقویت سیگنال رامان به دو صورت الکترومغناطیسی و شیمیایی است. مکانیزم اول به دلیل ویژگی‌های الکترومغناطیسی نانوذرات فلزی است و عامل اصلی پدیده SERS می‌باشد. سازوکارِ تقویت الکترومغناطیسی ناشی از میدان‌های موضعیِ ایجادشده به‌وسیله‌ی LSPR برانگیخته شده در ساختارهای پلاسمونی است. این تقویت، شامل تقویت میدان نور فرودی و همچنین میدان نور بازتابش شده (سیگنال رامان) از نمونه، می‌باشد. میزان این تقویت، در نقاط داغ بیشتر است. بسته به ساختاری که مد پلاسمونی را ایجاد می‌کند، فاکتور تقویت الکترومغناطیسی سیگنال رامان تا 10^{12} مرتبه می‌تواند افزایش یابد[۴]. مکانیسم شیمیایی ضریب تقویتی به اندازه ۱۰ تا ۱۰۰ مرتبه دارد.

[1] Hot Spot

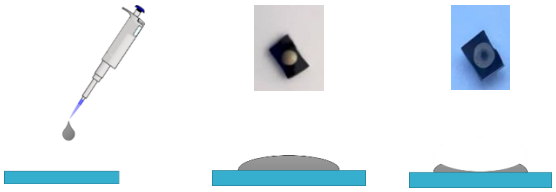
این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

مواد و روش‌ها

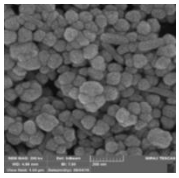
روش ساخت بستره SERS

برای ساخت بستره‌های SERS از نانوذرات نقره که به روش می و میسل تولید شده‌اند، استفاده می‌شود. به دلیل اینکه این نانوذرات به صورت کلوییدی هستند، برای شکل گیری نقاط داغ باید فاصله بین نانوذرات کم شود، به همین منظور از دستگاه سانتریفیوژ استفاده می‌شود، تا چگالی تعداد نانوذرات ۴۰ برابر شود. سپس به صورت قطره روی سیلیکون خشک می‌شوند.



شکل ۱: طرح شماتیک از نحوه ریختن قطره نانوذرات به روی سیلیکون آب گریز شده و نحوه خشک شدن آن

بعد از ساخت بستره، محلول استاندار آرسنیک نوع As(V) که غلظت ۱۰۰۰ppm دارد، با استفاده از آب دوبار یونیزه رقیق شده و محلول‌های استاندار آرسنیک با غلظت‌های متفاوت به روی بستره‌های ساخته شده خشک می‌شود. برای مشخصه‌یابی سطح بستره از آن تصویر SEM گرفته می‌شود ،که در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲: تصویر SEM از سطح بستره‌ای که نانوذرات به روی آن خشک شده‌اند.

مشخصه آرسنیک

آرسنیک نوع As(V) دارای دو مشخصه SERS است، یک پیک قوی در بازه $780\text{-}812\ cm^{-1}$ به دلیل مد کششی متقارن $\text{As-O}(\nu_1)$ و یک پیک جزئی پهن در بازه‌ی که $420 \pm 10cm^{-1}$ مجموع دو مد کششی ν_2 و ν_5 می‌باشد. معمولاً برای تشخیص کمی این آلودگی از مد کششی متقارن که پیک قوی دارد، استفاده می‌شود.

نحوه طیف گیری رامان

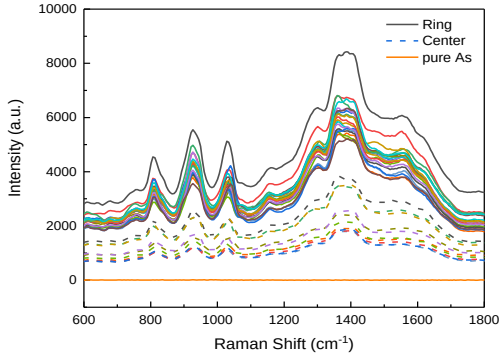
برای طیف‌سنجی رامان، از میکروسکوپ رامان با طول‌موج لیزری ۵۳۲ نانومتر (هماهنگ دوم Nd:YAG) استفاده می‌شود (شرکت تکسان، ایران). مکانیزم طیف‌سنجی این دستگاه، به روش پاشندگی نور است. توان لیزر ۱۰ میلی وات لحاظ می‌شود تا تأثیر مخرب بر روی ساختار بستره نداشته باشد. با استفاده از شیء با بزرگنمایی ۶۰ برابر، امکان اسکن سطح با رزولوشن فضایی بیشتر و طیف گیری از نقاط متفاوت فراهم می‌شود. زمان طیف‌گیری ۱ ثانیه و تعداد میانگین‌گیری برای ثابت شدن طیف و کاهش نویز ۵ بار تنظیم می‌شود.

نتایج و بحث

اگر از آرسنیک استاندار با غلظت 1000ppm با شرایط ذکر شده طیف گرفته شود و خط پایه طیف از آن کسر شود، مانند طیف نارنجی در شکل ۳ هیچ پیک از پیک‌های ذکر شده مربوط به آرسنیک مشاهده نمی‌شود. اما اگر محلول آرسنیک با غلظت ۱۰۰ppb روی بستره‌ی ساخته شده خشک شود و برای بررسی کل سطح بستره از ۳۰ نقطه آن طیف گرفته شود، (۲۰ نقطه از ناحیه حلقه قطره خشک شده و ۱۰ نقطه از مرکز) در تمام طیف‌ها جابجایی رامان cm^{-1} ۸۰۷ دیده می‌شود، که مشخصه آرسنیک است. با توجه به شکل ۳ طیف‌های گرفته شده از مرکز شدت کمتری نسبت به طیف‌های حلقه دارند. همچنین شدت طیف‌ها به طور کلی بسیار متغییر است. بنابراین برای تحلیل داده‌ها با استفاده از روش مقیاس بندی واحد آن‌ها را به‌سازی نمود.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]

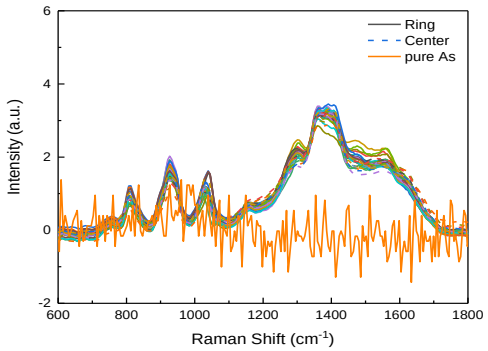


شکل ۳: طیف رامان ۳۰ نقطه از بستره، که روی آن محلول آرسنیک با غلظت ۱۰۰ppb خشک شده است قبل از به‌سازی

در این روش ابتدا برای هم مبداء شدن داده‌ها، مقدار میانگین ۳۰ طیف گرفته شده، از هر نقطه کم می‌شود، سپس برای داشتن پراکندگی یکسان، مقدار بدست آمده تقسیم بر انحراف معیار می‌شود.

$$x_{ij}^{Auto} = \frac{x_{ij} - \overline{x_j}}{\sigma_j} \qquad (۱)$$

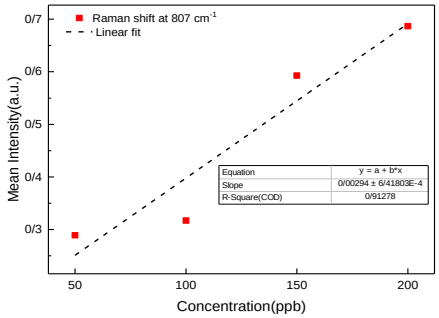
با اعمال این تابع طیف‌ها به صورت شکل ۴ در می‌آیند. همچنین در این شکل طیف نارنجی که نشان دهنده آرسنیک بدون بستره است، نوسانات بیشتری را نشان می‌دهد. به دلیل اینکه طیف آن در حالت عادی به صورت نویزی است و پیکی در آن مشاهده نمی‌شود.



شکل ۴: داده‌های مربوط به شکل ۳ بعد از اعمال به‌سازی

بنابراین با این روش همگن بودن بستره در پاسخ به آرسنیک ثابت و همچنین داده‌های مربوط به غلظت‌های متفاوت قابل مقایسه می‌شوند.

برای رسم منحنی کالیبراسیون، به طور جداگانه به روی چهار بستره، محلول‌های آرسنیک با غلظت‌های ۵۰،۱۰۰،۱۵۰،۲۰۰ppb خشک و از آن‌ها طیف گرفته می‌شود. پس از آن با اعمال روش مقیاس گذاری واحد، میانگین شدت در $۸۰۷\ cm^{-1}$ برای هر یک از آن‌ها به طور جداگانه محاسبه می‌شود و منحنی کالیبراسیون، که نشان دهنده‌ی رابطه‌ی افزایشی شدت در $۸۰۷\ cm^{-1}$ نسبت به غلظت آرسنیک است، رسم می‌شود.



شکل ۵: منحنی کالیبراسیون غلظت آرسنیک نسبت به شدت در جابجایی رامان $۸۰۷\ cm^{-1}$

مرجع‌ها

[1] J. Hao, M. J. Han, S. Han, X. Meng, T. L. Su, and Q. K. Wang, "SERS detection of arsenic in water: A review," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 36, no. JULY, pp. 152–162, 2015.
[2] M. Mulvihill, A. Tao, K. Benjauthrit, J. Arnold, and P. Yang, "Surface-enhanced Raman spectroscopy for trace arsenic detection in contaminated water," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 34, pp. 6456–6460, 2008.
[3] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, "Surface-enhanced Raman scattering," *Phys. Today*, vol. 60, no. 11, p. 40, 2007.
[4] E. Le Ru and P. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects. Elsevier, 2008.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-07-12]