بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

طیف سنجی انبوهه نانوذرات طلا با آلکیل مرکاپتان های با طول زنجیر متفاوت

نادر شکوفی*، شیرین سالکی.

پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

چکیده – نانوذرات طلا پیک جذب پلاسمون قوی در ناحیه فرابنفش-مرئی از خود نشان می‌دهند. برهم‌کنش قوی میان سطح نانوذرات طلا و ترکیبات تیولی وجود دارد. ترکیبات آلکیل مرکاپتان باعث تجمع نانوذرات طلا و در نتیجه پهن شدگی پیک پلاسمون سطح نانوذرات طلا در ۵۲۰ نانومتر و ظاهرشدن پیکی جدید در طول موج بالاتر می‌شوند. در این پروژه از این ویژگی نوری نانوذرات طلا برای بررسی زمانی برهم‌کنش ترکیبات آلکیل مرکاپتان متفاوت با نانوذرات طلا استفاده شد. تحقیقات نشان داد که ترکیبات آلکان تیول با طول زنجیره کوتاه‌تر سریع‌تر با نانوذرات طلا برهم‌کنش می‌کنند. بنابراین در این مقاله روشی ساده و سریع برای شناسایی آلکیل مرکاپتان‌هایی با طول زنجیر متفاوت با استفاده از جابه‌جایی قرمز در جذب پلاسمون سطحی ارائه گردید.

کلید واژه- آلکیل مرکاپتان، پیک جذب پلاسمون، تجمع، نانوذرات طلا.

Spectroscopy of Gold Nanoparticles Aggregations with Different Chain Length of Alkyl mercaptanes

Nader Shokoufi*, Shirin Saleki.

Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract- The goold nanoparticles show the strong surface Plasmon band in UV- Vis spectrum. The strong interaction is between gold nanoparticles and thiol compounds. In the presence of alkyl mercaptans, the Au NPs aggregate. Alkyl mercaptans cause a red shift and broadening of surface Plasmon band of AuNPs at 520 nm in UV-Vis spectrum. In this paper, we investigate the interaction of different alkyl mercaptans with Au NPs and found that Au NPs aggregation with alkyl mercaptan with shorter chain length is faster than the one with longer chain length. We report the simple and rapid detection method for alkyl mercaptans with different chain length using red shifts of surface plasmonic absorbance.

Keywords: Aggregate, Alkyl mercaptan, Au NPs, Surface plasmon band.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]

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

۱- مقدمه

تحقیقات بر روی نانوذرات طلا به دلیل خواص نوری قابل توجه و پتانسیل کاربردیشان در دستگاه‌های نوری، حسگرها و مدارهای نوری به‌ویژه در پزشکی تشخیصی و درمانی گسترش یافته است [۱و۲]. نانوذرات طلا در برهم‌کنش با نور پیک جذبی قوی در ناحیه فرابنفش-مرئی نشان می‌دهند. موقعیت ماکزیمم طیف به اندازه، شکل، فضای بین ذره‌ای و محیط دی‌الکتریک نانوذرات بستگی دارد [۳و۴].

افینیتی بالایی میان گروه‌های تیولی و نانوذرات طلا وجود دارد، که باعث تجمع نانوذرات طلا می‌شوند. در اثر تجمع حاصل پیک جذب پلاسمون نانوذرات طلا در ۵۲۰ نانومتر پهن شده و پیک جدیدی در طول موج بالاتر ظاهر می-شود. تحقیقات فراوانی بر روی تجمع نانوذرات طلا و بهره-گیری از این ویژگی نانوذرات طلا برای شناسایی آنالیت-های هدف و ساخت حسگرها به کار رفته است [۹-۵]. در تحقیقی جذب شیمیایی آلکان تیول‌ها بر روی کلوئید طلا در حضور سدیم هیدروکسید بررسی شد، که این تحقیق نشان داد که بزرگی از این تغییرات وابسته به pH، تابعی از طول زنجیر و انتهای زنجیر آلکان‌تیول‌ها است [۱۰]. در کاری دیگر نیز فاکتورهایی موثر برای کنترل خواص نوری تجمع نانوذرات طلا متصل شده به DNA شامل الیگونوکلوئتیدهای متصل شده با طول‌های مختلف (۲۴-۷۲ جفت) بررسی شد. .این آزمایش نشان داد که خواص نوری تجمع DNA متصل شده به نانوذرات طلا به وسیله اندازه تجمع کنترل می‌شود و صرف‌نظر از طول زنجیره الیگونوکلوئتیدها که برای گسترش روش شناسایی رنگ سنجی برپایه نانوذره مهم است، نشان داده شد که اثرات نوری بیش‌تر تابع اندازه تجمع است که آن هم تحت کنترل سنتیکی است. سرعت تغییر باند پلاسمون سطح به‌طور معکوس به طول اتصالات DNA بستگی دارد به-صورتی که سیستم‌های ۲۴ زنجیری (کوتاه ترین) بیش-ترین تغییر در سریع‌ترین سرعت را نشان می‌دهد [۱۱].

مرکاپتان‌ها از ترکیبات مهم در سنتزهای شیمیایی، محیط زیست، صنایع گاز و پتروشیمی و بیولوژیکی به حساب می‌آیند [۱۲]. در این مقاله، از ویژگی نوری نانوذرات طلا به منظور شناسایی زمانی آلکیل‌مرکاپتان-های با طول زنجیر متفاوت از همدیگر استفاده شده است. در روش‌هایی که قبلاً برای شناسایی مرکاپتان‌ها در صنایع پتروشیمی و نفت به منظور شناسایی مرکاپتان‌ها استفاده شده است تنها قادر به شناسایی مرکاپتان کل بوده‌اند اما با استفاده از این روش می‌توان مرکاپتان‌های با زنجیره متفاوت را از هم شناسایی کرد که به منظور ساخت حسگر این ترکیبات اهمیت قابل توجهی دارد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- آماده سازی نانوذرات طلا و توصیف تجمع نانوذرات طلا:

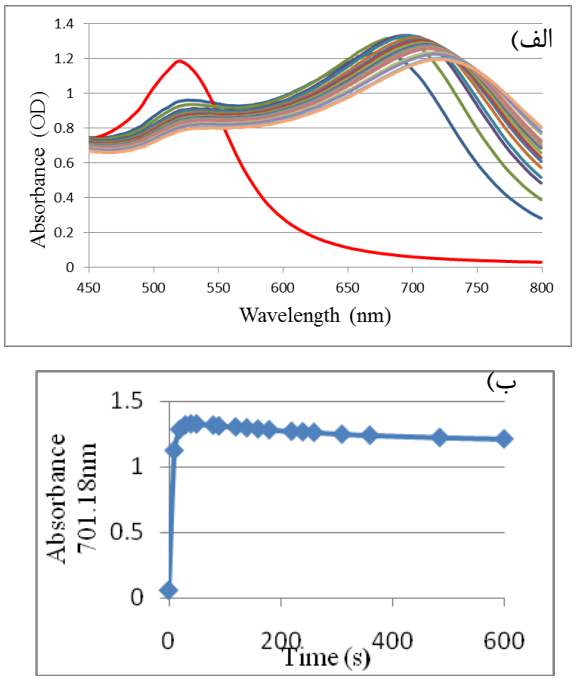
تمام شیشه آلات به کار رفته در این آزمایش با محلول ۳:۱ از $HCl: HNO_3$ و سپس آب دیونیزه و استن شسته شدند و با هوا خشک گردیدند. در این پروژه از روش ترکویچ برای سنتز نانوذرات طلا استفاده شد. ۰٫۰۲ گرم هیدروژن تترا کلرواورات ($HAuCl_4, 3H_2O$) در ۵۰ میلی لیتر آب حل شد و در بالن متصل به مبرد تحت حرارت غیر مستقیم هیتر با دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و سرعت همزدن ۴۰۰ rpm قرار گرفت. به محلول در حال جوش طلا ۰٫۵ mL محلول سدیم سیترات ۰٫۰۴ M اضافه و محلول کلوئیدی طلا با کاهش یون¬ها¬ی طلا (III) اندک اندک تشکیل شد. محلول اولیه به رنگ زرد کم رنگ دیده می شد. این محلول به تدریج به رنگ آبی، بنفش و قرمز تیره درآمد. رنگ قرمز تیره نقطه پایان آزمایش را نشان می دهد. اندازه نانوذرات حاصل ۱۲ نانومتر بود. اندازه نانوذرات طلا با DLS تعیین شد. به منظور بررسی زمانی برهم کنش از نانوذرات طلا آلکیل مرکاپتان‌های مختلف در دمای اتاق به نانوذرات طلا اضافه شدند.

۳- نتایج و بحث

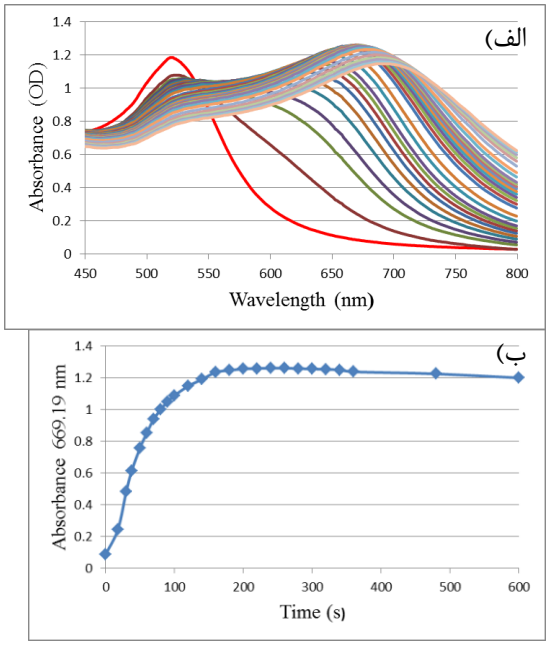
طیف جذبی نانوذرات طلا با آلکان تیول‌هایی با طول زنجیره متفاوت همان‌طور که در شکل ۱، ۲ و۳ نشان داده شده است، در طی زمان‌های مختلف ثبت شد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است پیک در ناحیه ۵۲۱nm کاهش می‌یابد و پیک جدیدی در طول موج بالاتر ظاهر می‌شود که با مرور زمان شدت آن افزایش می‌یابد و بعد از رسیدن به میزان ماکزیمم، جذب کاهش می‌یابد، که به دلیل تجمع کامل و ناپایداری نانوذرات طلا

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]

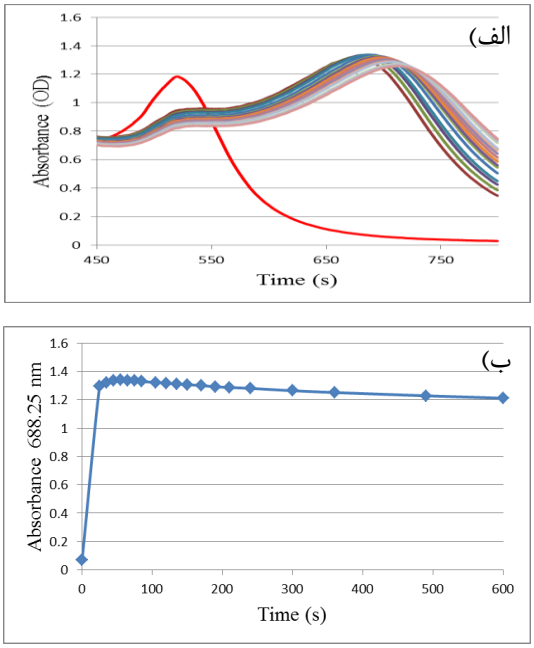
حاصل می‌باشد.



شکل ۱: الف) طیف جذبی نانوذرات طلا- پروپیل مرکاپتان در زمان ۰-۱۲۰۰ ثانیه. ب) نمودار جذب بر حسب زمان نانوذرات طلا- پروپیل مرکاپتان در طول موج ماکزیمم می‌باشد.

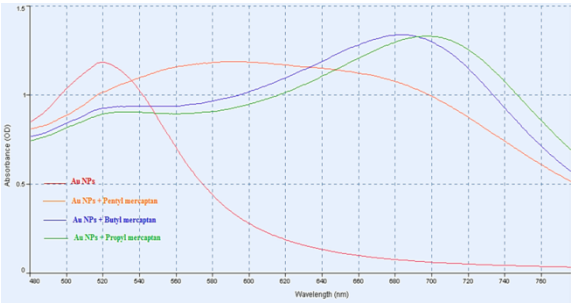


شکل ۲: الف) طیف جذبی نانوذرات طلا- پنتیل مرکاپتان در زمان ۰-۱۲۰۰ ثانیه. ب) نمودار جذب بر حسب زمان نانوذرات طلا- پروپیل مرکاپتان در طول موج ماکزیمم می‌باشد.



شکل ۳: الف) طیف جذبی نانوذرات طلا- بوتیل مرکاپتان در زمان ۰-۶۰۰ ثانیه. ب) نمودار جذب بر حسب زمان نانوذرات طلا- پروپیل مرکاپتان در طول موج ماکزیمم می‌باشد.

نتایج نشان داد که آلکیل مرکاپتان‌هایی با طول زنجیره کوتاه‌تر سریع‌تر از آلکیل زنجیرهای با طول زنجیر بلندتر باعث تجمع نانوذرات طلا می‌شوند. به عبارتی دیگر در زمان کم‌تر تجمع نانوذرات طلا با آلکیل مرکاپتان‌هایی با طول زنجیر کوتاه‌تر در طول موج بالاتری نسبت به طیف جذبی نانوذرات طلا تجمع کرده با آلکیل زنجیرهایی با طول زنجیر بلندتر ظاهر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است در مدت زمان ۵۰ ثانیه پروپیل مرکاپتان (۷۰۱,۱۸ nm) نسبت به بوتیل (۶۸۲,۹۲ nm) و پنتیل مرکاپتان (پیکی پهن در ناحیه‌ی ۶۸۰nm-۵۲۰) در طول موج بلندتر ظاهر شده و بدین‌گونه آلکیل زنجیرهای با طول زنجیر متفاوت با کنترل زمان تجمع از همدیگر شناسایی شدند.



شکل ۴: طیف جذبی نانوذرات طلا تجمع کرده با آلکیل مرکاپتان‌های مختلف در ۵۰ ثانیه (غلظت Au NPs برابر با ۱۰۰ ppm و ۰,۵

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]

میلی لیتر استفاده شده، پروپیل مرکاپتان nmol ۲۰، بوتیل مرکاپتان nmol ۱۸٫۳ و پنتیل مرکاپتان nmol ۲۵٫۳)

تفاوت نوری ملاحظه شده برای تجمع‌های آلکیل مرکاپتان‌های متصل شده با زنجیره‌های با طول متفاوت به نانوذرات طلا را می‌توان به اندازه تجمع و فاصله داخل ذرات ارتباط داد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله از خواص نوری پیک پلاسمون جذب نانوذرات طلا به منظور شناسایی مرکاپتان‌ها با طول زنجیر متفاوت استفاده شد و با کنترل زمانی موفق به شناسایی آن‌ها از همدیگر شدیم. به گونه‌ای که مشاهده شد که پیک دوم محدوده‌ی طول موجی nm ۷۱۰- ۶۵۰~ حاصل از برهم‌کنش مرکاپتان‌ها با نانوذرات طلا در آلکیل مرکاپتان‌هایی با طول زنجیر کوتاه‌تر در زمان کوتاه‌تر در طول موج بالاتر نسبت به آلکیل مرکاپتان با طول زنجیر بلندتر ظاهر می‌شود.

۵- مراجع

[1] Silva B. F., Pérez S., Gardinalli P., Singhal R. K., Mozeto A. A., Barcelo D., *Analytical chemistry of metallic nanoparticles in natural environments*, **TrAC Trends in Analytical Chemistry** 30 (2011) 528-540.

[2] Lu X., Rycenga M., Skrabalak S. E., Wiley B., Xia Y., *Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles*, **Annu Rev Phys chem** 60 (2009) 167-92.

[3] Toma H. E., Zamarion V. M., Toma S. H., Araki K., *The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles*, **J. Braz. Chem. Soc.** 21 (2010) 1158-1176.

[4] Willets K. A., Van Duyne R. P., *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing.* **Annu Rev Phys Chem** 58 (2007) 267-97.

[5] Wei F., Lam R., Cheng S., Lu S., Ho D., *Rapid detection of melamine in whole milk mediated by unmodified gold nanoparticles*, **Appl. Phys. Lett.** 96 (2010) 133702 (1-7).

[6] Peng Y., Li L,. Mu X., Guo L., *Aptamer-gold nanoparticle-based colorimetric assay for the sensitive detection of thrombin*, **Sensors and Actuators B** 177 (2013) 818– 825.

[7] Li-Na M. A., Dian-Jun L., Zhen-Xin W., *Synthesis and Applications of Gold Nanoparticle Probes*, **Chin J Anal Chem** 38 (2010) 1–7.

[8] Luab L., Zhanga J., Yanga X., *Simple and selective colorimetric detection of hypochlorite based on anti-aggregation of gold nanoparticles*, **Sensors and Actuators B** 184 (2013) 189– 195.

[9] Pandya A., Joshi K. V., Modi N. R., Menon S. K., *Rapid colorimetric detection of sulfide using calix[4]arene modified gold nanoparticles as a probe*, **Sensors and Actuators B** 168 (2012) 54– 61.

[10] CarSl .W eisbeckMera,r gareVt.M erritat,n dG eorgMe. W hitesides, *Molecular Self-Assemobly Aliphatic Thiolos Gold Colloids*, **Langmuir** 12 (1996) 3763-3772.

[11] Storhoff J. J., Lazarides A. A., Mucic R. C., Mirkin C. A., Letsinger R. L., Schatz G. C., *What Controls the Optical Properties of DNA-Linked Gold Nanoparticle Assemblies?*, **J. Am. Chem. Soc.** 122 (2000) 4640-4650.

[12] Kuwata K., Ueborl M., Yamada K., Yamazakl Y., *Liquid Chromatographic Determination of Alkylthiols via Derivatization with 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid)*, **Anal. Chem**. *54 (*1982) 1082-1087.

[13] ROY K-M., *Encyclopedia of endustrial chemistry, Thiols and Organic Sulfides*, p. 630, Wiley-VCH, 2012.

[Downloaded from opsi.ir on 2025-12-15]