

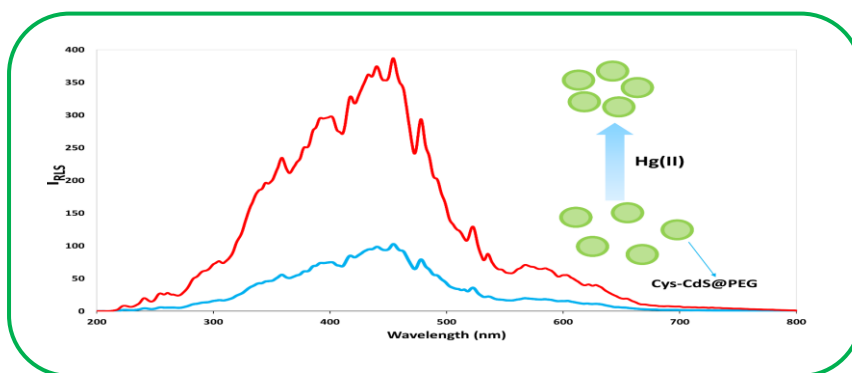
اندازه‌گیری یون جیوه(II) در محلول آبی توسط روش پراکندگی رزونانسی نور و نانوذرات توخالی پلی‌اتیلن‌گلیکول پوشش داده شده با کادمیم سولفید

مریم قدیری، مظاهر احمدی*، طیبه مدرکیان و عباس افخمی
گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران
ایمیل نویسنده مسئول: m.ahmadi@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۲ تیر، ۱۴۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۹ شهریور، ۱۴۰۱

چکیده: در این تحقیق، نانوذرات توخالی پلی‌اتیلن‌گلیکول پوشش داده شده با نقاط کوانتومی کادمیم سولفید (CdS) اصلاح شده با سیستمین به‌عنوان پروب برای اندازه‌گیری یون جیوه(II) در نمونه‌های آبی به‌کار گرفته شد. از روش پراکندگی رزونانسی نور (RLS) به‌منظور ردیابی برهم‌کنش نانوذرات سنتزی و کاتیون مورد نظر استفاده شد. نتایج نشان داد که در حضور یون Hg(II) نانوذرات سنتزی دچار به‌هم چسبیدگی شده و باعث افزایش سیگنال RLS می‌شود. در شرایط بهینه، امکان اندازه‌گیری یون Hg(II) توسط روش توسعه داده شده در محدوده غلظتی ۳/۰ – ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر با ضریب همبستگی ۰/۹۹۱۹ و حد تشخیص ۴/۲ میکروگرم بر لیتر با دقت و صحت مناسب ایجاد گردید.

کلید واژه: اندازه‌گیری جیوه (II)، پراکندگی رزونانسی نور، نقاط کوانتومی کادمیم سولفید



فلزات در محیط، منجر به مشکلات جدی در زمینه سلامت و بهداشت می‌شود [۱]. استفاده از جیوه به دوران باستان برمی‌گردد. امروزه تقریباً ۳۶۰۰ کاربرد برای جیوه در زندگی بشر شناخته شده است. علی‌رغم تمام مزیت‌های جیوه، مهم‌ترین مشکل کار با آن، سمیت بسیار بالای ترکیبات جیوه می‌باشد. ترکیبات معدنی و آلی جیوه به لحاظ میزان سمیت متفاوت هستند اما هیچ‌کدام غیر سمی نیستند و همگی موجب آسیب به موجودات زنده می‌گردند. جیوه دارای خاصیت تجمعی بوده و با گروه‌های تیول موجود در پروتئین‌ها و ساختارهای

۱- مقدمه

امروزه آلودگی محیط زیست به‌وسیله فلزات سنگین به نحو چشم‌گیری مورد توجه واقع شده است. خاصیت ماندگاری فلزات و قابلیت تجمع آن‌ها در بدن موجودات زنده، ضرورت کنترل مقدار آن‌ها در محیط زیست را بیشتر آشکار می‌سازد. فلزات سنگین سمی عمدتاً شامل گونه‌های سرب، جیوه، کادمیوم، کروم، آرسنیک و غیره هستند. با توجه به توانایی این فلزات برای تجمع و انباشت در محیط زیست، وجود مقادیر بالای این

دیگر مانند DNA در سلول‌های زنده برهم‌کنشی بسیار قوی دارد و سبب بیماری‌های پوستی، نارسایی کبدی، اختلالات گوارشی، نارسایی کلیه و اختلالات سیستم اعصاب مرکزی و محیطی می‌گردد. بیماری‌هایی مانند مینی‌ماتا و همانوری، برونشیت و پنومونی در مواجهه نسبتاً طولانی با جیوه گزارش شده است. سازمان بهداشت جهانی حداکثر غلظت مجاز جیوه در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۱ میلی‌گرم بر لیتر اعلام کرده است [۲].

پراکندگی رزونانس نور (RLS) در سال ۱۹۹۳ برای اولین بار توسط پاسترناک و همکارانش پیشنهاد شد و به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد، به عنوان یک روش قدرتمند نوری مبتنی بر پراکندگی کشسان نور مطرح شد [۳]. RLS با توجه به مزایای حساسیت بالا، پاسخ‌دهی سریع، سادگی و راحتی، توجه بسیاری از شیمی‌دانان تجزیه و فیزیک‌دانان را به خود جلب کرده است. به تازگی RLS برای تعیین کاتیون‌های معدنی، نانوذرات، پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک و غیره استفاده شده است. RLS به نیروهای جاذبه بین مولکولی مانند جاذبه الکترواستاتیک، پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های آب‌گریز و تجمع درشت-مولکول‌های زیستی بسیار حساس است [۴-۶]. ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ از نانوذرات طلا به عنوان پروب برای اندازه‌گیری یون $Hg(II)$ در نمونه‌های آب با روش RLS استفاده کردند. در این تحقیق از واکنش اکسایش کاهش بین قلع و جیوه برای ایجاد گزینش‌پذیری استفاده شد و تحت شرایط بهینه امکان اندازه‌گیری یون جیوه در گستره خطی ۳۰ - ۰/۱ میکرومولار با حد تشخیص ۰/۰۵۱ میکرومولار فراهم شد [۷]. در سال ۲۰۱۴، از نانوذرات طلای اصلاح شده با آنتی-بادی مونوکلونال برای ایجاد گزینش‌پذیری اندازه‌گیری یون جیوه با روش RLS با حد تشخیص ۱/۱ نانومولار استفاده شد [۸]. به منظور افزایش حساسیت روش RLS، دونگ و همکارانش در سال ۲۰۱۹ از اثر کاتالیزوری یون جیوه برای سنتز نانوذرات طلا استفاده کردند [۹]. به وسیله روش توسعه داده شده امکان اندازه‌گیری مقادیر کم یون جیوه در محدوده غلظتی ۴۵۰ - ۵/۰ نانومولار با حد تشخیص ۰/۱ نانومولار فراهم شد. اخیراً در سال ۲۰۲۲، به منظور مهار گزینشی فعالیت شبه پراکسیداز نانوذرات نقره تثبیت شده با پلی‌وینیل‌پیرولیدون توسط یون‌های جیوه، اندازه‌گیری گزینشی یون جیوه به روش RLS ایجاد شد. الاونازی و عبدالطیف در این تحقیق توانستند

یون $Hg(II)$ را در نمونه‌های آب در گستره خطی ۲۰۰۰ - ۱۰ نانومولار با حد تشخیص ۴ نانومولار با گزینش‌پذیری بالا اندازه‌گیری کنند [۱۰].

در این مقاله، از نانوذرات توخالی پلی‌اتیلن‌گلیکول پوشش داده شده با نقاط کوانتومی کادمیم سولفید اصلاح شده با سیستمین (Cys-CdS@PEG) به عنوان پروب برای اندازه‌گیری یون $Hg(II)$ در نمونه‌های آبی استفاده شد. از روش پراکندگی رزونانس نور (RLS) به منظور ردیابی برهم‌کنش نانوذرات سنتزی و کاتیون مورد نظر استفاده شد. نتایج نشان داد که در حضور یون $Hg(II)$ نانوذرات سنتزی دچار به هم چسبیدگی شده و باعث افزایش سیگنال RLS می‌شود. پلی-اتیلن‌گلیکول نقش مهمی را در کنترل هسته‌زایی و رشد نانوذرات بازی می‌کند و به عنوان یک عامل پایدار کننده عمل می‌کند و از تجمع و به هم پیوستگی نانوذرات به یکدیگر جلوگیری می‌کند. سیستمین نیز سبب افزایش گزینش‌پذیری نانوذرات به کاتیون‌های مورد نظر خواهد شد. هم‌چنین پایداری نانوذرات مورد نظر را افزایش داده و از به هم چسبیدگی نانوذرات جلوگیری می‌کند و باعث افزایش سطح موثر بستر مورد نظر خواهد شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده از شرکت مرک (آلمان)، دارای خلوص تجزیه‌ای و بدون خلوص‌سازی خریداری و مورد استفاده قرار گرفتند. هم‌چنین در تمام آزمایش‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد. محلول مادر جیوه با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از نمک $Hg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ تهیه شد و برای رسیدن به غلظت‌های مورد نیاز با آب دو بار تقطیر رقیق گردید. بافر عمومی بریتون-رابینسون با حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از حل کردن مقادیر ۲/۳۲ میلی‌لیتر استیک اسید، ۲/۴۸ گرم بوریک اسید و ۲/۷۳ میلی‌لیتر فسفریک اسید در آب دو بار تقطیر و سپس تیتراژ مخلوط با سدیم هیدروکسید ۰/۲۰ مولار تا رسیدن به pH مورد نظر، تهیه شد و از آن در pH‌های مورد نظر استفاده گردید. برای اندازه‌گیری RLS کاتیون مورد نظر از دستگاه اسپکترومتر لومینسانس پرکین المر مدل LS50B و سل کوارتز با قطر ۱ سانتی‌متر استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH متر مدل

۷۱۳ ساخت شرکت متر اهم سوئیس استفاده شد. برای تعیین اندازه، شکل و ساختار بلوری نانوذرات تهیه شده در این پروژه، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM10، 100 KV ساخت شرکت فیلیپس و دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل d/G.Via M. Misone (38066 RIVA) 11/D (TN) ساخت ایتالیا مورد استفاده قرار گرفتند. هم‌چنین برای تهیه طیف زیرقرمز (IR) نمونه‌های سنتزی از دستگاه FT-IR پرکین امر مدل اسپکتروم جی ایکس استفاده گردید.

۲-۲- سنتز نانوذرات Cys-CdS@PEG

نانوذرات Cys-CdS@PEG از روشی که پیشتر توسعه داده شده بود با کمی اصلاحات سنتز شدند [۱۱]. به این منظور ۵/۰ گرم پلی‌اتیلن‌گلیکول را به ۲۵/۰ میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر اضافه کرده و تا زمان انحلال کامل، محلول در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. سپس به ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول فوق، ۰/۱۵۴ گرم کادمیم نیترات ۴ آبه اضافه کرده که این محلول A نامیده می‌شود و در ۱۲/۰ میلی‌لیتر دیگر از محلول پلی‌اتیلن‌گلیکول حل شده، ۰/۰۱۲ گرم سدیم سولفید ۹ آبه حل گردید که محلول B نامیده می‌شود. سپس به ۲/۰ میلی‌لیتر محلول A که تحت امواج اولتراسونیک در دمای ۳۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار دارد، ۲/۰ میلی‌لیتر از محلول B به آهستگی اضافه می‌شود و بعد از افزودن کامل آن به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. در نهایت رسوب زرد رنگ به دست آمده (CdS@PEG) به وسیله سانتریفیوژ جدا گردید و چندین بار به وسیله آب دو بار تقطیر شستشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک گردید. به منظور اصلاح سطح نانوذرات CdS@PEG با سیستمین، ۰/۰۱ گرم از نانوذرات تهیه شده را در ۲۵/۰ میلی‌لیتر از آب دو بار تقطیر پراکنده کرده و سپس ۰/۰۱ گرم از سیستمین به آن اضافه شد و به مدت ۱۲ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. رسوب به دست آمده توسط سانتریفیوژ جدا گردید و چندین بار با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک گردید.

۲-۳- روش کلی برای اندازه‌گیری یون جیوه (II) توسط روش پراکندگی رزونانس نور (RLS)

برای تعیین غلظت یون Hg(II)، دو سری آزمایش در شرایط بهینه انجام شد (زمان التراسونیک: ۲۰ دقیقه، pH=۵/۵ تثبیت شده به وسیله بافر بریتون-رابینسون، غلظت Cys-PEG@CdS: ۱۲/۰ mg L⁻¹). شدت سیگنال RLS نانوذرات Cys-CdS@PEG در حضور و عدم حضور یون Hg(II) با روش هم‌زمان در (Δλ=0 nm) λ_{ex}=λ_{em} به دست آمد. شدت RLS نسبی (S_{RLS}) با استفاده از معادله ۱ بدست آمد که در آن I₀ و I_{RLS} به ترتیب سیگنال نانوذرات Cys-CdS@PEG در حضور و در غیاب یون جیوه در ۴۴۵ نانومتر می‌باشد. غلظت یون Hg(II) با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون مربوطه محاسبه شد.

$$S_{RLS} = \frac{I_{RLS} - I_0}{I_0} \quad \text{معادله ۱}$$

۲-۴- آماده سازی نمونه حقیقی

در این تحقیق دو نمونه حقیقی آب آشامیدنی و آب رودخانه انتخاب شد. برای نمونه آب شهر، از آب آشامیدنی موجود در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه در دانشگاه بوعلی سینا استفاده شد. آب رودخانه از رودخانه ورکانه شهر همدان درون یک ظرف شیشه‌ای جمع‌آوری شد و نمونه بلافاصله پس از انتقال به آزمایشگاه از میان یک کاغذ صافی با منافذی به قطر ۰/۴۵ میکرومتر صاف شد. غلظت کاتیون مورد نظر در هر دو نمونه آب شهر و رودخانه ورکانه زیر حد تشخیص روش بود. به منظور ارزیابی صحت روش مورد نظر، آزمایشات بازیابی با نمونه‌های آبی که به آن‌ها مقادیر متفاوت کاتیون جیوه اضافه شده بود انجام شد.

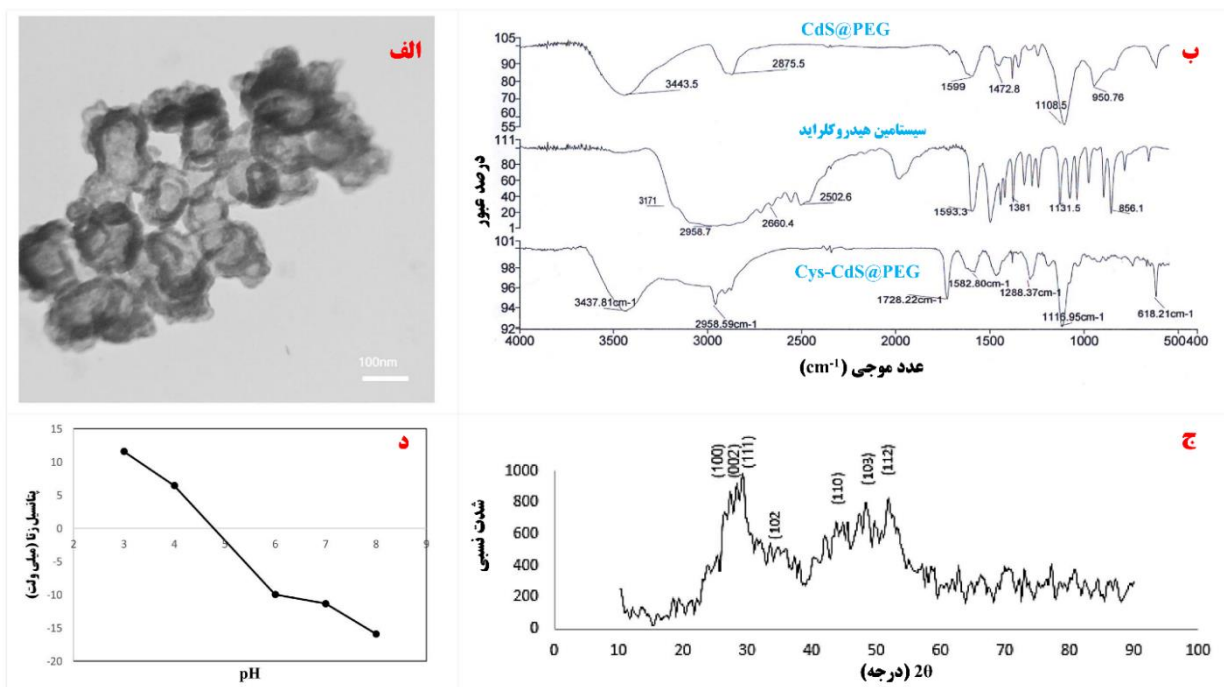
۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- مشخصه‌یابی نانوذرات سنتز شده

تصویر TEM (شکل ۱-الف) نشان داد که نانوکره‌های توخالی با موفقیت سنتز شده‌اند. این تصویر به خوبی هسته پلی‌اتیلن‌گلیکول با قطر ۱۱۰ نانومتر را که روی آن لایه‌ای از نقاط کوانتومی CdS با ضخامت ۷ نانومتر پوشانده شده است را نشان می‌دهد. طیف‌های IR سه ترکیب Cys@PEG، سیستمین هیدروکلرید و Cys-CdS@PEG در ناحیه cm⁻¹

۴۰۰-۴۰۰۰ توسط طیف‌سنج FT-IR ثبت گردید (شکل ۱-ب). با مقایسه طیف IR این ترکیبات، می‌توان نتیجه گرفت که نوارهای در محدوده $2200-3200\text{ cm}^{-1}$ (N-H), $2600-2800\text{ cm}^{-1}$ (N-H) و $2950-3000\text{ cm}^{-1}$ (N-H) نشان دهنده وجود گروه عاملی NH_3^+ در ساختار نانوذرات اصلاح شده هستند. نوار ظاهر شده در 3400 cm^{-1} (N-H) نشان دهنده گروه NH_2 است در حالی که نوار در ناحیه $2850-2950\text{ cm}^{-1}$ (S-H) نشان‌دهنده گروه عاملی S-H است. پیک مربوط به گروه عاملی S-H در طیف مربوط به نانوذرات اصلاح شده با سیستامین (Cys-CdS@PEG) حذف شده است که نشانگر این است که احتمالاً سیستامین از سمت S خود به نقاط کوانتومی CdS با پیوند کووالانسی متصل شده است. الگوی XRD نانوذرات Cys-CdS@PEG در شکل ۱-ج نشان داده شده است. الگوی به‌دست‌آمده برای این ترکیب کاملاً با الگوی مربوط به فاز بلوری هگزاگونال CdS خالص گزارش شده (کارت

استاندارد JCPDS 10-454) تطابق دارد. اندازه متوسط بلوری نانوذرات با استفاده از معادله شرر در حدود $2/27\text{ nm}$ نانومتر به‌دست آمد. از دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتا برای اندازه‌گیری بار سطحی نانوذرات در شرایط مختلف استفاده شد. از اطلاعات حاصل از این دستگاه می‌توان فهمید که بار سطحی با تغییر pH و یا افزودن مواد فعال سطحی چه تغییری می‌کند. برای به‌دست آوردن pH_{pzc} نانوذره Cys-CdS@PEG، ابتدا ۵ میلی‌لیتر از محلول نانوذرات به بشرهای مختلف اضافه شد. سپس با استفاده از محلول‌های سود و کلریدریک اسید ۰/۱ مولار، pH محلول‌ها در محدوده $8/0 - 3/0$ تنظیم شد و پتانسیل زتا محلول‌های با pH معین اندازه‌گیری شد. سپس منحنی پتانسیل زتا به‌دست‌آمده (میلی ولت) برحسب pH رسم گردید (شکل ۱-د). pH که در آن پتانسیل زتا صفر می‌گردد را می‌توان به‌عنوان pH_{pzc} نانوذره در نظر گرفت که مقدار $4/8$ به‌دست آمد.



شکل ۱: نتایج مشخصه‌یابی نانوذرات Cys-CdS@PEG. (الف) تصویر TEM، (ب) طیف‌های FT-IR، (ج) الگوی پراش XRD و (د) پتانسیل زتا

۲-۳- انتخاب طول موج مناسب برای اندازه‌گیری با RLS
برای انتخاب بهترین طول موج (λ_{max}) برای کاتیون مورد نظر، ابتدا حالت روبش هم‌زمان دستگاه اسپکتروفلوریمتر انتخاب گردید و در بازه طول موجی $200-800$ نانومتر اسکن

شد. بیشینه طول موج طیف RLS برای نانوذرات Cys-CdS@PEG در غیاب کاتیون مورد اندازه‌گیری $445/0$ نانومتر بود و فقط شدت آن در حضور یون‌های Hg(II) افزایش یافته بود اما جابه‌جایی پیک مشاهده نشد. بنابراین طول

موج ۴۴۵/۰ نانومتر به منظور حصول بیشینه حساسیت به عنوان بهینه انتخاب شد.

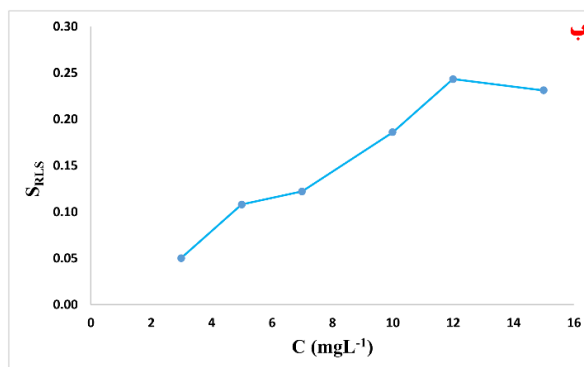
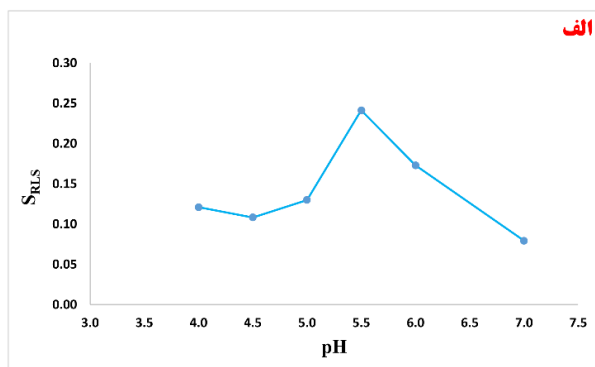
۳-۳-۳- بهینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار

به منظور به دست آوردن بهترین شرایطی که در آن بیشترین برهم‌کنش بین کاتیون جیوه و نانوذرات Cys-CdS@PEG وجود داشته باشد، باید عوامل تاثیرگذار برای رسیدن به این هدف مورد بررسی قرار گیرند. در اینجا به منظور بهینه‌سازی شرایط از روش یک متغیر در زمان استفاده شده است.

۳-۳-۱- بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH، بالن شاهد حاوی ۲/۴ میلی‌لیتر از نانوذرات با غلظت ۲۵/۰ میلی‌گرم بر لیتر و ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر برینتون-رابینسون با pH تنظیم شده مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت به حجم ۵/۰ میلی‌لیتر رسانده شد. بالن حاوی نمونه مورد اندازه‌گیری، شامل همان محلول شاهد به اضافه ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول ۱۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر کاتیون Hg(II) بود. هر دو محلول به مدت ۲۰/۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. اختلاف سیگنال این دو محلول، S_{RLS} است که منحنی

تغییرات آن برحسب pH رسم گردید. ماکزیمم S_{RLS} به دست آمده به عنوان pH بهینه انتخاب می‌گردد. همان‌طور که در شکل ۲-الف نشان داده شده است، pH بهینه برای جیوه (II) برابر ۵/۵ می‌باشد. با توجه به این موضوع که pH_{pzc} نانوذرات Cys-CdS@PEG مورد استفاده حدود ۴/۸ می‌باشد، می‌توان گفت که کمتر از این pH، سطح نانوذره مثبت است و بالاتر از این pH، سطح نانوذره منفی است. از آنجایی که نمونه مورد بررسی کاتیون می‌باشد، به دلیل جاذبه الکترواستاتیکی که بین بار مثبت فلز و بارهای منفی سطح نانوذره وجود دارد بیشترین جذب را در pHهای بالاتر از ۴/۸ مشاهده خواهیم کرد و به دلیل نیروی دافعه‌ای که بین بارهای مثبت فلز و نانوذره به وجود می‌آید، کمترین جذب را در pHهای کمتر از ۴/۸، مشاهده خواهیم کرد. از طرفی نیز می‌توان گفت که در محیط اسیدی‌تر چون NH₂ بیشتر به فرم NH₃⁺ می‌باشد، زوج الکترون اتم نیتروژن آزاد نخواهد بود که بتواند با کاتیون مورد اندازه‌گیری برهم‌کنش کند. از pH ۶ به بالا نیز جیوه به فرم هیدروکسید از محیط خارج می‌شود و لذا غلظت کاتیون در محیط کمتر شده و تغییرات پراکندگی حاصل از کاتیون کاهش می‌یابد.



شکل ۲: تاثیر pH (الف) (شرایط: زمان اولتراسونیک ۲۰ دقیقه، غلظت نانوذرات ۱۲/۰ mg L⁻¹ و غلظت کاتیون جیوه ۱/۰ mg L⁻¹) و اثر غلظت نانوذرات (ب) (شرایط: pH = ۵/۵، زمان اولتراسونیک ۲۰ دقیقه و غلظت کاتیون جیوه ۱/۰ mg L⁻¹) بر اندازه‌گیری Hg(II) توسط روش توسعه داده شده

رسانده شده و بالن حاوی نمونه مورد اندازه‌گیری شامل همان محلول شاهد به اضافه ۰/۵ میلی‌لیتر از محلول ۱۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از کاتیون مورد نظر می‌باشد. هر دو محلول به مدت زمان ۲۰/۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. اختلاف سیگنال این دو محلول، S_{RLS} است که منحنی تغییرات آن برحسب غلظت رسم می‌گردد. غلظتی که بیشینه S_{RLS} برای آن

۳-۳-۲- بهینه‌سازی غلظت Cys-CdS@PEG

به منظور بهینه‌سازی غلظت Cys-CdS@PEG، مقادیر ۱۵ mg L⁻¹ - ۳ این ترکیب در شرایط بهینه برای اندازه‌گیری کاتیون جیوه مورد بررسی قرار گرفت. بالن شاهد حاوی مقادیر متفاوت از نانوذرات و ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر برینتون-رابینسون با pH برابر ۵/۵ است که در نهایت به حجم ۵/۰ میلی‌لیتر

گردید، تهیه شد. منحنی کالیبراسیون برای کاتیون جیوه در محدوده $0.1 - 3 \text{ mg L}^{-1}$ خطی بود و معادله کالیبراسیون به صورت: $S_{\text{RLS}} = 0.311 \text{ CHg}^{2+} - 0.066$ با ضریب همبستگی $n=6$ 0.9919 به دست آمد که S_{RLS} شدت RLS نسبی در 445.0 nm و C غلظت کاتیون جیوه در محلول نمونه برحسب mg L^{-1} است. حد تشخیص که به صورت $3S_b/m$ تعریف می‌گردد، برابر با $4/2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ به دست آمد. درصد انحراف استاندارد نسبی ($\text{RSD}\%$) به عنوان معیاری از دقت روش برای جیوه با غلظت $1/0 \text{ mg L}^{-1}$ و $2/0 \text{ mg L}^{-1}$ به ترتیب برابر با $5/25$ و $3/84$ درصد ($n=4$) به دست آمد.

۳-۵- بررسی مزاحمت‌ها و گزینش پذیری

برای بررسی اثر مزاحمت، گونه‌های دیگر نحوه‌ی عمل بدین صورت بود که تحت شرایط بهینه سیگنال میانگین کاتیون جیوه با غلظت $1/0 \text{ mg L}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. سپس محلول‌هایی با همان شرایط قبلی و در حضور گونه‌های دیگر مورد بررسی قرار گرفت. اگر سیگنال مربوط به کاتیون جیوه را ۵ درصد یا کمتر ($\pm 5\%$) تغییر می‌دادند، یعنی حضور آن‌ها به عنوان گونه‌ی غیر مزاحم در نظر گرفته می‌شد. در غیر این صورت آن گونه، مزاحم در نظر گرفته شده است. با بررسی یون‌های Na^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، K^+ ، NO_3^- ، SO_4^{2-} ، Cl^- ، CO_3^{2-} این یون‌ها با سطح اطمینان مفروض مزاحمتی در اندازه‌گیری تا نسبت غلظتی ۱۰۰۰ برابر جیوه ندارند. اما مشخص شد که کاتیون‌های Cu^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} و Fe^{2+} با نسبت غلظتی یک برابر ایجاد مزاحمت می‌کنند. مزاحمت این یون‌ها را با استفاده از یک عامل پوشاننده نظیر سدیم تارتارات می‌توان کاهش داد و باعث بهبود انتخاب‌پذیری روش شد. بنابراین در صورت لزوم می‌توان با اضافه کردن $0/2$ میلی‌لیتر از محلول 10000 میلی-گرم بر لیتر سدیم تارتارات حد تحمل روش را نسبت به کاتیون‌های Cu^{2+} ، Mn^{2+} ، Co^{2+} تا ۲۰ برابر جیوه و کاتیون Fe^{2+} را تا ۱۰ برابر آن افزایش داد.

۳-۶- تجزیه نمونه حقیقی

برای ارزیابی توان روش در کاربرد تجزیه‌ای، روش پیشنهادی در تعیین مقدار کاتیون جیوه (II) در آب شهر و آب رودخانه از روستای ورکانه واقع در شهر همدان به کار برده شد. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است. یون Hg(II) در هر

به دست آمد، به عنوان غلظت بهینه انتخاب می‌گردد. همانطور که نتایج شکل ۲-ب نشان می‌دهد از S_{RLS} از غلظت 1 mg L^{-1} ۳-۱۲ روند افزایشی و از غلظت 12 mg L^{-1} به بعد روند کاهشی مشاهده شده و لذا غلظت $12/0 \text{ mg L}^{-1}$ به عنوان غلظت بهینه برای اندازه‌گیری کاتیون جیوه انتخاب گردید. احتمالاً در غلظت‌های بالاتر چون غلظت نانوذرات زیاد می‌شود و غلظت کاتیون جیوه در محیط ثابت است، تاثیر کاتیون بر روی نانوذرات کم‌تر خواهد بود و در نتیجه S_{RLS} آن شروع به کم شدن خواهد کرد. هم‌چنین در غلظت‌های بالاتر احتمال تجمع نانوذرات در کنار یکدیگر بیشتر بوده و نسبت سطح به حجم نانوذره که کاتیون مورد نظر با آن می‌تواند برهم‌کنش داشته باشد، کمتر خواهد بود.

۳-۳-۳- اثر زمان تابش اولتراسونیک

به منظور بهینه‌سازی اثر زمان تابش اولتراسونیک، زمان‌های تابش ۲۵-۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. محلول شاهد حاوی $2/4$ میلی‌لیتر از محلول نانوذرات $25/0$ میلی‌گرم بر لیتر و $2/0$ میلی‌لیتر از بافر برینتون-رابینسون با pH برابر $5/5$ است که در نهایت به حجم $5/0$ میلی‌لیتر رسانده شد. محلول نمونه مورد نظر حاوی $2/4$ میلی‌لیتر از محلول نانوذرات $25/0$ میلی‌گرم بر لیتر و $2/0$ میلی‌لیتر از بافر برینتون-رابینسون با pH برابر $5/5$ ، به اضافه $0/5$ میلی‌لیتر از محلول $10/0$ میلی‌گرم بر لیتر کاتیون جیوه می‌باشد. هر دو محلول به مدت برابر در حمام اولتراسونیک قرار داده شد و منحنی اختلاف سیگنال این دو محلول، S_{RLS} بر حسب زمان رسم گردید. زمانی که بیشینه S_{RLS} به دست آمد، به عنوان زمان بهینه انتخاب شد. نتایج نشان داد که از زمان ۵ تا ۲۰ دقیقه S_{RLS} روند افزایشی خواهد داشت که می‌تواند به علت بهتر پراکنده شدن نانوذرات در محلول باشد و از زمان ۲۰ دقیقه به بعد روند کاهشی مشاهده می‌شود که می‌تواند به علت کنده شدن کادمیم سولفید از سطح نانوذرات و یا شکستن پیوند سیستمین با کادمیم سولفید باشد. بنابراین زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای ادامه کار انتخاب گردید.

۳-۴- مشخصات تجزیه‌ای اندازه‌گیری RLS کاتیون

جیوه با پروب Cys-CdS@PEG

منحنی کالیبراسیون از اندازه‌گیری‌های پراکندگی رزونانسی نور برای کاتیون جیوه تحت شرایط بهینه که در بالا توصیف

روش می‌شود. اما ناپایداری محلول نانوذرات و تمایل آن‌ها به کلوخه شدن از محدودیت‌های اصلی روش می‌باشد. ناپایداری محلول مادر نانوذرات تا حدی با تابش اولتراسونیک از بین می‌رود ولی پیشنهاد می‌شود که غلظت محلول مادر به صورت پیوسته در طول انجام تحقیق اندازه‌گیری شود. هم‌چنین، جهت تصحیح اثر این عمل می‌توان از سیگنال نسبی استفاده کرد.

جدول ۲: حد تشخیص و گستره خطی روش‌های مختلف برای

اندازه‌گیری کاتیون جیوه (II)

مرجع	حد تشخیص ($\mu\text{g L}^{-1}$)	محدوده خطی (mg L^{-1})	روش
[۱۲]	۱۰۰۰	۱/۰۰ - ۱۰۰	هدایت‌سنجی
[۱۳]	۲۶۰	۰/۴ - ۲/۰	فلورومتري
[۱۴]	۰/۰۴	- ۱/۶۰ ۰/۰۰۰۲	ولتامتری
[۷]	۱۰/۲	۰/۰۲ - ۶/۰۰	RLS-AuNPs/SnCl ₂
[۹]	۰/۰۲	۰/۰۰۱ - ۰/۰۹	RLS-AuNPs/Au ³⁺
[۱۰]	۰/۰۰۸	۰/۰۲ - ۰/۰۴	RLS-AgNPs@PVP
روش پیشنهادی	۴/۲	۰/۱ - ۳/۰	RLS- Cys- CdS@PEG

دو نمونه یافت نشد. به‌منظور ارزیابی صحت روش توسعه یافته، آزمایشات بازیابی با نمونه‌های آبی که به آن‌ها مقادیر متفاوت Hg(II) اضافه شده بود انجام شد. مشاهده شد که روش، مقادیر بازیابی خوبی برای کاتیون اضافه شده را نشان می‌دهد. توافق خوبی بین مقادیر اضافه شده و نتایج وجود دارد. نتایج بیان‌گر آن هستند که روش پیشنهادی، روشی مناسب و مفید برای تعیین این گونه در نمونه‌های آب طبیعی است.

جدول ۱: نتایج تجربی برای نمایش توانایی روش پیشنهادی در

کاربرد عملی تحت شرایط بهینه

نمونه	مقدار اضافه شده (mg L^{-1})	مقدار یافت شده (mg L^{-1})	بازیابی (%)
آب شهر	-	-	-
	۰/۵	۰/۵۱ ± ۰/۰۵	۱۰۲/۰
	۱/۰	۰/۹۷ ± ۰/۰۴	۹۷/۰
آب رودخانه	۳/۰	۳/۰۴ ± ۰/۰۵	۱۰۱/۳
	-	-	-
	۰/۵	۰/۴۸ ± ۰/۰۶	۹۶/۰
آب رودخانه	۱/۰	۱/۰۱ ± ۰/۰۳	۱۰۱/۱
	۳/۰	۳/۰۵ ± ۰/۰۵	۹۸/۰
	-	-	-

مراجع

- [1] M.E. Mahmoud, M.M. Osman, O.F. Hafez, A.H. Hegazi, E. Elmelegy, Desalination, 251 (2010) 123.
- [2] I.M. Sayre, J. Am. Water Works Assoc., 80 (1988) 53.
- [3] S. Dadfarnia, R. Afsharipour, A.M.H. Shabani, Chapter 10: Application of magnetic nanomaterials as resonance light scattering sensors, in: M. Ahmadi, A. Afkhami, T. Madrakian (Eds.), Magnetic Nanomaterials in Analytical Chemistry, Elsevier, (2021) 227-247.
- [4] M. Ahmadi, T. Madrakian, A. Afkhami, Anal. Chim. Acta 852, 250 (2014).
- [5] M. Ahmadi, T. Madrakian, A. Afkhami, Sens. Actuators B, 210 (2015) 439.
- [6] F. Fazl, M. Ahmadi, T. Madrakian, A. Afkhami, Sens. Actuators B, 223 (2016) 379.
- [7] P. Zhang, S. Chen, Y. Kang, Y. Long, Spectrochim. Acta A, 99 (2012) 347.
- [8] Y. Luo, L. Xu, A. Liang, A. Deng, Z. Jiang, RSC Adv., 4 (2014) 19234.
- [9] J. Dong, A. Liang, Y. Luo, Z. Jiang, Arab. J. Chem., 12 (2019) 2293.
- [10] W.A. Al-Onazi, M.A. Abdel-Lateef, Spectrochim. Acta A, 264 (2022) 120258.
- [11] T. Madrakian, M. Ahmadi, M. Ghadiri, A. Afkhami, J. Environ. Chem. Eng., 4 (2016) 3484.

۴- نتیجه‌گیری

روش پراکندگی رزونانسی نور دارای ویژگی‌هایی از قبیل سادگی، ارزانی و سرعت بالا در پاسخ دهی است و هم‌چنین از حساسیت بالا و انتخاب‌گری مناسب و حد تشخیص مطلوب برخوردار است. مقایسه مشخصات تجزیه‌ای روش ابداع شده با سایر روش‌های موجود (جدول ۲) نشان داد که روش توسعه داده شده براساس خواص پراکندگی رزونانسی نور برای اندازه‌گیری کاتیون جیوه با حد تشخیص پایین یا در مواردی گستره خطی گسترده‌تر نسبت به روش‌های دیگر بسیار مناسب می‌باشد. با توجه به این‌که اکثر روش‌های گزارش شده شامل استفاده از روش‌های هزینه‌بر می‌باشند و در آن‌ها اغلب از حلال‌های گران‌قیمت و سمی استفاده می‌شود، روش پراکندگی رزونانسی نور دارای حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا و روشی ساده و سریع است. هم‌چنین این روش نیاز به آماده‌سازی خاصی برای نمونه ندارد. در مورد روش‌های مشابه RLS، مزیت روش بر عدم استفاده از استراتژی تشکیل یا تخریب پروب در حضور کاتیون مورد نظر می‌باشد. این استراتژی معمولاً منجر به دقت پایین

[14] A. Afkhami, T. Madrakian, M. Soltani-Shahrivar, M. Ahmadi, H. Ghaedi, J. Electrochem. Soc., 163 (2015) B68.

[12] S.-M. Lee, W.-Y. Lee, Bull. Korean Chem. Soc., 23 (2002) 1169.

[13] S. Gao, G. Tan, H. Yuan, D. Xiao, M.M. Choi, Microchim. Acta, 153 (2006) 159.