

سنتز و تعیین مشخصات نانو هیبریدهای نقاط کوانتومی گرافنی و چارچوب‌های فلز -

آلی (GQD@ZIF-8) و بررسی کاربرد آن به عنوان حسگر نوری سرب

سپه‌یلا آزادی، روح اله زارع دورابی*، فاطمه حمیدی، وحید صفری فرد

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی

تاریخ دریافت: ۹۸/۰۵/۲۰ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۶/۳۰ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۷/۱۴

چکیده

هدف از این تحقیق، مطالعه و بررسی چارچوب‌های فلز-آلی ZIF-8، نقاط کوانتومی گرافنی و هیبریدهای حاصل از آن‌ها (GQD@ZIF-8) در راستای تشخیص فلزات سنگین است. ویژگی بارز نقاط کوانتومی گرافن در گسیل فلورسانس با شدت بالا و ZIF-8 با تخلخل و سطح مقطع زیاد (به عنوان جاذب) محرک‌های خوبی بودند تا از این مواد برای ساخت حسگر استفاده شود. ماده هیبریدی تهیه شده در این تحقیق به طور موفقیت آمیزی در اندازه‌گیری فلزات سنگین از قبیل سرب در نمونه‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. غلظت سرب در نمونه‌های مختلف به کمک GQD@ZIF-8 و از طریق روش یک متغیر در زمان اندازه‌گیری شد. در راستای شناسایی هیبریدهای GQD@ZIF-8، میکروسکوپی روبشی الکترونی (SEM)، طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و جذب / واجذب نیتروژن (تحلیل‌های BET و BJH) در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. عوامل مختلف از قبیل زمان، PH و غلظت جاذب در این تحقیق بهینه‌سازی شدند. مقادیر بهینه برای غلظت جاذب، زمان و PH به ترتیب ۰/۰۵ mg/ml، ۵ دقیقه و ۵ به دست آمد. از همه مهم‌تر، حد تشخیص (LOD) برای سرب به اندازه ۰/۸۶ ppm محاسبه شد و مقدار پایین LOD می‌تواند به شدت بالای فلورسانس و سطح مقطع خوب حسگر ارائه شده مربوط باشد. نتایج به دست آمده برای LOD با روش‌های موجود در مقالات برای تشخیص سرب مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ماده هیبریدی ارائه شده قابلیت بالایی را برای تشخیص و حذف سرب از نمونه‌های حقیقی دارا می‌باشد.

کلمات کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، نقاط کوانتومی گرافنی، نانو هیبرید، یون سرب، حسگر نوری، ZIF-8.

۱- مقدمه

مواد شیمیایی خطرناک از طریق انواع فعالیت‌های طبیعی وارد محیط زیست می‌شوند و ممکن است اثرات نامطلوب بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشند. با افزایش احتراق سوخت‌های فسیلی در قرن گذشته عامل فزاینده در آلاینده‌های جوی را همین مواد خطرناک برعهده دارد. آلودگی هوا و آلودگی آب هر دو عوارض حاد و مزمن بر سلامت انسان دارد، که بر روی تعدادی از سیستم‌ها و اندام‌های مختلف تاثیر می‌گذارد. این اختلالات باعث انسداد تنفسی، بیماری قلبی، سرطان ریه، عفونت‌های حاد تنفسی در کودکان و بزرگسالان ایجاد می‌کند [۱].

وجود فلزات سنگین در آب یک مسئله جهانی است که توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده است. آلودگی فلزات سنگین به یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی تبدیل شده است. تصفیه فلزات سنگین به دلیل اصطکاک و استقامت آن‌ها در محیط زیست از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. این فناوری‌ها شامل انتشار شیمیایی، تبادل یونی، جذب، فیلتر غشایی، انعقاد حلال، روش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. فلزات سنگین از انواع مختلفی منابع داخلی و خارجی وارد آب‌های فاضلاب می‌شوند. از میان فلزات سنگین سرب سمی‌ترین و خطرناک‌ترین آلاینده آب محسوب می‌شود. علائم سمیت آن، بی‌خوابی، سردرد، سرگیجه، ضعف عضلانی، توهم و آسیب کلیه است [۲-۴].

چارچوب‌های فلز-آلی ترکیباتی بلوری بوده و شامل یون‌های فلزی یا خوشه‌ها می‌باشند که اغلب به مولکول‌های آلی به عنوان اتصال‌دهنده متصل شده‌اند. چنین اتصالات متعددی ساختارهای ۱، ۲ و ۳ بعدی را ایجاد می‌نماید که می‌تواند متخلخل نیز باشد. استفاده از چارچوب‌های فلزی-آلی از اواخر دهه ۱۹۹۰ مرسوم شده است. به بیان دیگر چارچوب‌های فلز-آلی از دو جزء اصلی تشکیل شده‌اند: یک یون فلزی و یا خوشه‌ای از یون‌های فلزی و یک لیگاند آلی به نام اتصال‌دهنده [۵-۶].

همان‌طور که بیان شد، MOFها دسته‌ای از ترکیبات متخلخل هستند که به دلیل اندازه بزرگ حفرات، تخلخل بالا، اندازه حفرات قابل تنظیم، ثبات حرارتی، تراکم فوق العاده کم، سهولت سنتز، جذب انتخاب‌پذیری مولکول‌های کوچک و پاسخ‌های نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول‌های مهمان است [۷]. پنج روش کلی برای سنتز MOFها وجود دارد که عبارتند از: روش تبخیر حلال، روش نفوذ (انتشار)، روش سولوترمال، روش مایکروویو و روش‌های مبتنی بر امواج فراصوت. اغلب MOFهای شناخته شده در دمای اتاق و مخلوط کردن پیش‌ماده‌ها حاصل شده است. مثال‌هایی از این دست عبارتند از: MOF-5، ZIF-8، HKUST-1، MOF-74، MOF-177 [۸].

یک خانواده جالب توجه از MOFها چارچوب‌های زئولیتی بر پایه ایمیدازولات (ZIF-8) است. چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی (ZIFs) یک دسته مهم از چارچوب‌های فلز-آلی هستند که شامل یون‌های معدنی روی است که به عنوان گره‌های متصل به ۲- متیل ایمیدازول لینکدار عمل می‌کنند. علاوه بر این ZIF-8 پایدار است و تحت شرایط فیزیولوژیکی و اسیدی تجزیه نمی‌شود و در نتیجه در ساخت دارو که حساس به pH هستند، و سیستم‌های بارگیری دارو از ZIF-8 بیشتر استفاده می‌شود [۹]. ZIF-8 می‌تواند ساختارهای متخلخل مشابه با زئولیت‌ها را بگیرند. برای مثال ZIF-8 دارای سطح مقطع ویژه بالا از ۱۴۰۰ مترمربع بر گرم بوده و پایداری حرارتی تا ۴۲۰ درجه سانتی‌گراد و قطر منافذ در آن حدود ۵۴ آنگستروم است [۱۰]. ZIF-8 دارای میکرو تخلخل دائمی، حفره‌های قابل انعطاف است که باعث می‌شود از آن‌ها برای کاربردهایی مانند جذب گاز، جداسازی انتخابی، رهایش دارو، کاتالیزور، حساسیت و تصویربرداری پزشکی مورد استفاده قرار گیرند. نانوساختارهای

پراکنده شده درون بلورهای ZIF-8، ویژگی‌های فعال کاتالیستی، مغناطیسی و نوری را نشان می‌دهند [۱۱].



شکل ۱- چارچوب فلز-آلی ZIF-8 [۱۲]

خوشه‌ها فلزی نقاط کوانتومی دارای ویژگی‌های خاص مانند اثرات اندازه کوانتومی هستند که یک عکس با کیفیت خاص ناشی از گسترش شکاف انرژی که در ابعاد مکانی است کاهش می‌یابند. کوپر و همکارانش ماهیت خاصی از نقطه کوانتومی در سال ۱۹۶۲ پیش‌بینی کردند. از آن زمان به بعد تحقیقات مربوط به کاربردهای نقاط کوانتومی علایق بسیاری از محققان را به خود جلب نموده است. به عنوان مثال، از نقاط کوانتومی در زمینه مهندسی فناوری اطلاعات و نوری برای استفاده به عنوان یک ماده جدید برای ذخیره‌سازی اطلاعات، و به عنوان ساطع کننده پرتو لیزر استفاده شده است [۱۳].

روش‌های سنتز نقاط کوانتومی گرافنی به دو گروه اصلی، پایین به بالا و بالا به پایین تقسیم‌بندی می‌شود. روش بالا به پایین: از بین بردن نیروی میان صفحات گرافن در گرافیت و جدا کردن آن‌ها برای رسیدن به تک لایه‌های گرافن و یا اکسید گرافن است که این دسته از روش‌ها را روش بالا به پایین می‌نامند و شامل تجزیه مناسب پیش‌سازهای اکسیژن حاوی گروه عاملی است که می‌تواند در اکسید گرافن ایجاد نقص و لایه ورقه‌ای و به عنوان سایت‌های شیمیایی اجازه دهد اکسید گرافن به ورقه‌های کوچک‌تر شکافته می‌شود، این رویکرد اساس بسیاری از این روش‌ها را تشکیل داده است. روش پایین به بالا به نحوی است که در آن تک تک اتم‌های کربن کنار هم قرار می‌گیرند. نقاط کوانتومی گرافن با روش‌های مختلف، شامل روش مکانیکی، رسوب‌دهی بخار شیمیایی، رشد هم‌بافته در سیلیکون کاربید، تخلیه قوس، سنتز الکتروشیمیایی، سنتز آلی، کاهش شیمیایی از اکسیدهای گرافن، لایه برداری کردن تخلیه پلاسما گرافیت قابل تهیه می‌باشند. از سنتز نقاط کوانتومی گرافنی در بسیاری از زمینه‌های مختلف و بالقوه در پزشکی، کامپوزیت‌های تقویت شده، حسگرهای تجزیه، تبدیل انرژی، و دستگاه‌های ذخیره‌سازی استفاده می‌شود. نکته مهم در این زمینه این است که می‌توان از سنتز آن در حذف آلاینده‌ها در محیط زیست استفاده شود [۱۴].

MOFها برای تهیه ساختارهای ماتریسی با GQD بسیار مناسب هستند (به عنوان مثال، ظاهر متخلخل، حفره‌های بزرگ، ثبات بالا). ماتریس متخلخل، تخلخل آن‌ها به اندازه کافی کوچک است که برای تولید نانوساختارهای کامپوزیت با قابلیت‌های

عملکردی بالاتری برخوردار است. نانو کامپوزیتی که توسط GQD ها و MOF ها تشکیل می‌شود، خاصیت نشر نوری بسیار زیادی دارد، که به اندازه کافی حساس هستند و برای تشخیص سطح آنالیت موجود در محلول کاربرد دارند [۷]. تثبیت GQD ها در داخل نانو بلورهای ZIF-8 منجر به خنثی کردن انتشار فتولومینسانس (حدود ۳۲ نانومتر) می‌شود. همچنین ظرفیت جذب آب هیبرید GQD@ZIF-8 در شرایط استاندارد در مقایسه با چارچوب‌های فلز-آلی ZIF-8 به‌طور بی‌نظیر افزایش یافت. انتخاب ZIF-8 به عنوان MOF به علت حرارت عالی آن و ثبات شیمیایی و نقاط کوانتومی گرافن (GQDs) به عنوان نانوذرات خارجی است، که از هیبرید این دو در LEDs، الکترو لومینسانس، دستگاه‌های فتوولتائیک آلی و برچسب‌های زیستی استفاده می‌شوند. توزیع شکل و اندازه GQD@ZIF-8 نانوبلورهای هیبریدی (کروی) به طور کامل است. همچنین هیبرید GQD@ZIF-8 با توجه به GQD های (حدود ۳۲ نانومتر) با یون‌های Zn از طریق اسیدهای کربوکسیلیک به هم متصل می‌شوند [۱۱].

بنابر آنچه که بیان گردید و با توجه به مزایای نقاط کوانتومی گرافنی و چارچوب‌های فلز-آلی، هدف از انجام این تحقیق تهیه ساختارهای هیبریدی برای شناسایی فلزات سنگین در آب و نمونه‌های حقیقی است. با توجه به ویژگی‌های اندازه کوانتومی نقاط کوانتومی گرافن و تخلخل بالای چارچوب‌های فلز-آلی انتظار می‌رود که حسگر تهیه شده در این تحقیق دارای حد تشخیص مناسب و محدوده خطی قابل قبول نسبت به مقادیر قبلی باشد. سهولت کاربری این حسگر نسبت به حسگرهای الکتروشیمیایی از مزایای دیگر این ساختارها در تشخیص و اندازه‌گیری فلزات سنگین خصوصاً سرب در محلول‌های آبی است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

سیتریک اسید و ۲- متیل ایمیدازول با درجه خلوص ۹۹/۸۸ از شرکت مرک، خریداری شدند. دی سدیم هیدروژن فسفات و فسفریک اسید برای تهیه بافر، از شرکت مرک خریداری شدند. اتانول با درجه خلوص ۹۹/۵۰ از شرکت آلد ریچ خریداری شد. همه مواد شیمیایی دیگر با خلوص "معرف تجزیه‌ای" از شرکت مرک آلمان خریداری شدند.

۲-۲- حلال‌های مورد استفاده

حلال اتانول بکار رفته، از شرکت مرک خریداری شد. برای تهیه محلول‌های بافر و سایر محلول‌ها از آب یون زدایی شده با دستگاه تبادل یونی استفاده گردید.

۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

کلیه مطالعات فلورسانسی با استفاده از دستگاه اسپکترومتری فلورسانس مولکولی (FL-Ar-2015 Shimadzu :Fluorescence Spectrometer) انجام شد. برای تهیه محلول‌های بافر، از دستگاه pH/mV/Ion متر مدل Metrohm

(مدل ۶۹۱) ساخت کشور سوئیس استفاده شد. از دستگاه حمام اولتراسونیک ساخت کشور آلمان مدل (Elmasonic ۶۰H) S)، برای پخش بهتر نانوذرات و تهیه محلول‌های همگنی از نمونه‌های مورد آزمایش استفاده شد. تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) توسط دستگاه SEM ساخت شرکت VEGA2 TESCAN از کشور جمهوری چک متعلق به مرکز متالوژی رازی تهیه گردیدند.

۲-۴- سنتز چارچوب فلز-آلی ZIF-8

برای سنتز ZIF-8، ابتدا ۴۷۵ میلی‌گرم روی نیترات ۶ آبه به یک بشر منتقل کرده و ۱۲۵ میلی‌لیتری آب مقطر را به آن اضافه شده و برای ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه ۱ گرم ۲- متیل ایمیدازول به یک بشر دیگری منتقل شده و ۱۲۵ میلی‌لیتری آب مقطر به آن اضافه گردید، این محلول به محلول قبلی اضافه شده و به مدت ۱ ساعت هم‌زده شد. محلول به‌دست آمده سانتریفیوژ شد و چندین بار با اتانول شستشو گردید. در نهایت رسوب حاصل از سانتریفیوژ به مدت ۶ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آن خلاء قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

۲-۵- سنتز نقاط کوانتومی گرافنی

ابتدا ۲ گرم از سیتریک اسید را به یک بشر منتقل کرده و آن را تا دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد تا به مایع نارنجی رنگ تبدیل شود. برای تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر (NaOH) ۰/۲۵ مولار، ۱ گرم NaOH را داخل یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری اضافه کرده و با آب مقطر به حجم رسانده شد. سپس قطره قطره NaOH را به مایع نارنجی رنگ بالا اضافه کرده و هم‌زمان که سدیم هیدروکسید را اضافه کرده باید هم‌زده شود. و سپس برای تهیه ۲ مولار HCl را داخل یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شود. حال مخلوط سیتریک اسید و سدیم هیدروکسید را به وسیله HCl که تهیه گردید pH آن را خنثی کرده، و گرافن کوانتوم دات آماده شده را در یخچال نگه داشته می‌شود.

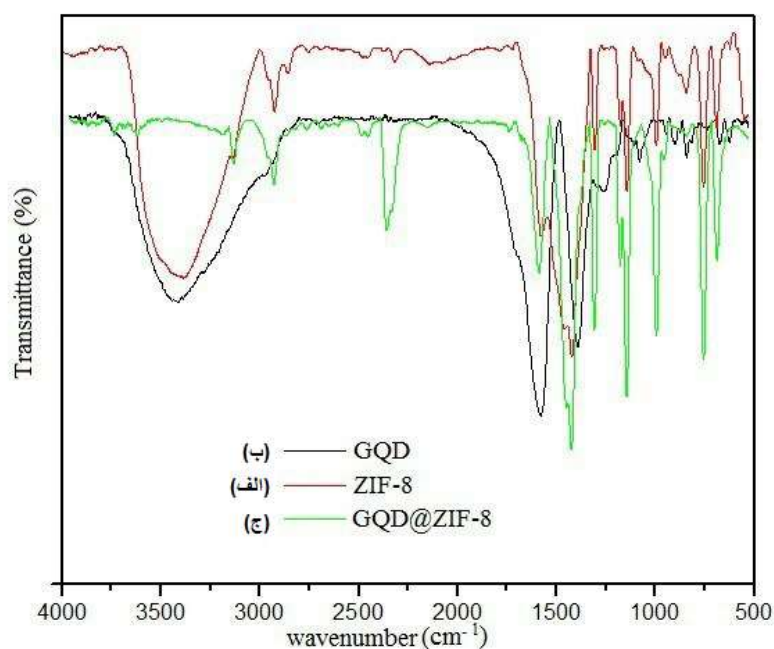
۲-۶- سنتز نقاط کوانتومی گرافنی با چارچوب فلز-آلی ZIF-8

ابتدا ۴۷۵ میلی‌گرم از روی نیترات ۶ آبه را به یک بشر منتقل کرده و ۱۲۵ میلی‌لیتر آب مقطر به آن اضافه کرده و به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شد. در ادامه ۱ گرم ۲- متیل ایمیدازول را به بشر دیگری منتقل شده و ۱۲۵ میلی‌لیتری آب مقطر را به آن افزوده شد، این محلول را به محلول قبلی اضافه شده و باز هم به مدت ۱۵ دقیقه هم‌زده شده تا محلول یکنواخت تهیه شود. و پس از گذشت این مراحل، از محلول تهیه شده نقاط کوانتومی گرافنی به نسبت ۱:۱۰ را به محلول قبلی اضافه کرده و ۱ ساعت هم‌زده شد. محلول به‌دست آمده سانتریفیوژ شد و چندین بار با اتانول شستشو داده شد. در نهایت رسوب حاصل از سانتریفیوژ به مدت ۶ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد در آن خلاء قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- مطالعه FT-IR

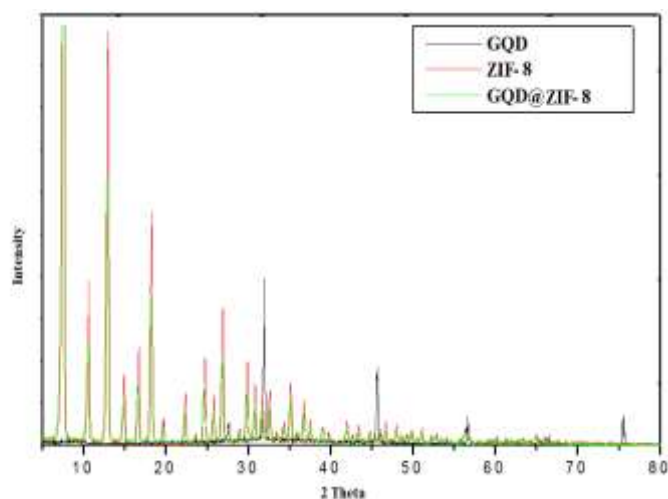
طیف مادون قرمز قادر است حضور و نوع گروه‌های عاملی موجود بر روی ماده را تعیین کند. از این رو برای اثبات گروه‌های عاملی ZIF-8 و GQD و GQD@ZIF-8 از آنالیز FT-IR استفاده شده است در شکل (۲-الف) طیف مادون قرمز ترکیب ZIF-8 را نشان داده شده است، که در 3130 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات کششی O-H است. در محدوده 2862 cm^{-1} ارتعاش C-H آلدئید دیده می‌شود. در 1573 cm^{-1} یک پیک تیز مربوط به N-H خمشی برای آمیدهای نوع اول و دوم وجود دارد. و N-C کششی در ناحیه 999 cm^{-1} تا 1373 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. و N-H جذب خمشی خارج از صفحه‌ای گاهی در نزدیکی 748 cm^{-1} مشاهده می‌شود. شکل (۲-ب) در محدوده 3481 cm^{-1} ارتعاش کششی O-H دیده می‌شود. و در ناحیه 2054 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C-H است. پیکی که در 1639 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط به ناحیه C=O کششی است. در 1686 cm^{-1} و 678 cm^{-1} و 634 cm^{-1} اکثر پیک‌های کششی و تیز فلزات با کربن دیده می‌شود. شکل (۲-ج) طیف FT-IR هیبرید GQD@ZIF-8 را نشان می‌دهد. هیبرید GQD@ZIF-8 شبیه به نانو ذرات ZIF-8 است. در 3132 cm^{-1} ارتعاش کششی O-H دیده می‌شود. مهم‌ترین ویژگی بارز در طیف یک کربوکسیلیک اسید است که در ناحیه 2358 cm^{-1} ظهور می‌کند، اگر این نوار پیوند هیدروژنی همراه جذب C=O وجود داشته باشد به احتمال زیاد می‌توان گفت که ترکیب، یک ترکیب کربوکسیلیک اسید است. و در همین ناحیه پیوند دو گانه C=O هم مشاهده می‌شود. در محدوده 1587 cm^{-1} این پیک تیز مربوط به گروه COOH و ارتعاش کششی C=N است. در 1425 cm^{-1} مربوط به پیک خمشی C-H است. در 1143 cm^{-1} پیوند ساده C-O از نوع کششی است و در همین حوالی پیک C-N به واحدهای کششی ایمیدازول نسبت داده شده است. در ناحیه 700 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} این پیک تیز مربوط به پیوند کششی فلز - کربن است.



شکل ۲- تصویر FT-IR مربوط به (الف) ZIF-8، (ب) GQD، (ج) GQD@ZIF-8

۳-۲- مطالعات XRD

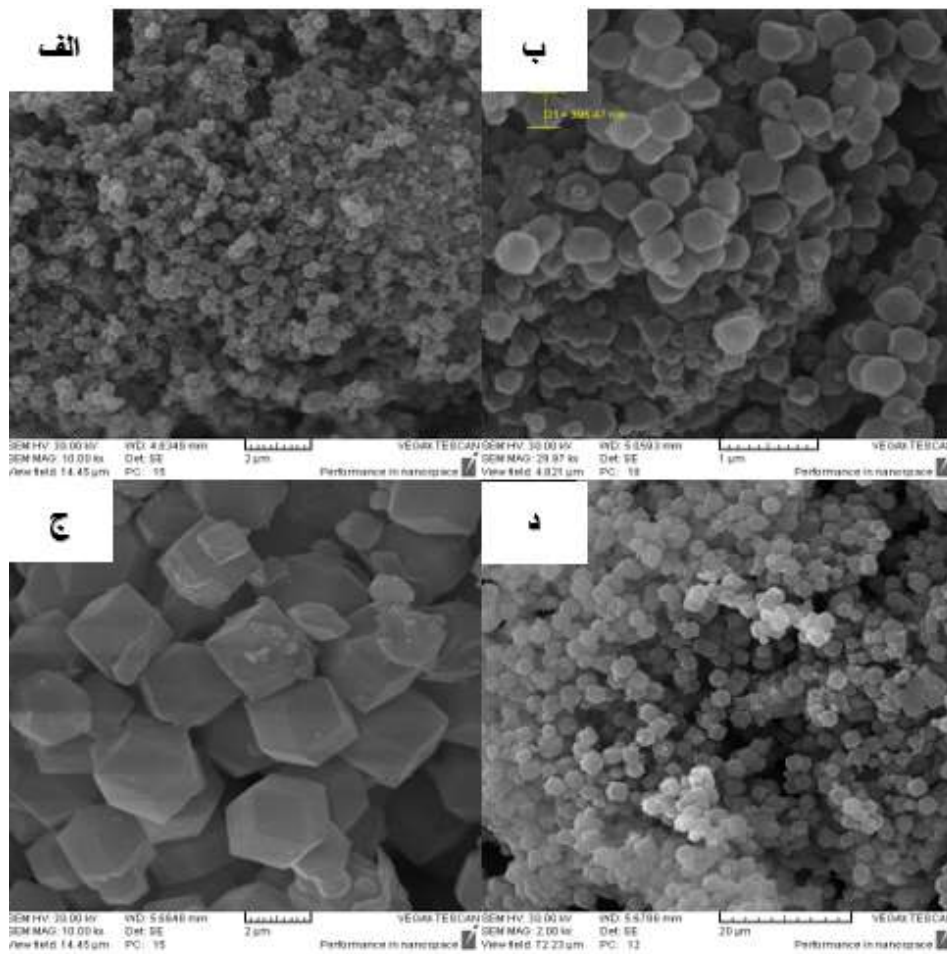
شکل ۳ الگوی XRD، چارچوب فلز - آلی ZIF-8 را نشان می‌دهد. الگوی XRD مربوط به ZIF-8 و هیبرید GQD@ZIF-8 کاملاً مشابه بوده و تنها تفاوت آن‌ها در شدت پیک‌های به‌دست آمده است، این امر آمورف بودن ترکیب GQD@ZIF-8 را تایید می‌کند. شکل ۳ الگوی XRD مربوط به هیبرید نقاط کوانتومی گرافنی با چارچوب فلز- آلی ZIF-8 نشان داده شده است. در اینجا احتمالاً نقاط کوانتومی گرافن به گروه‌های ایندولی و اکسیژنی ZIF-8 پیوند شیمیایی داده که در طیف FT-IR خودش را نشان داده ولی در XRD خودش را نشان نمی‌دهد در اینجا در صورتی خودش را نشان می‌دهد که به سطح بستر بچسبند و روی بستر کریستال ایجاد کنند. الگوی به‌دست آمده با الگوی گزارش شده در مقالات کاملاً مطابقت دارد.



شکل ۳- الگوی XRD مربوط به چارچوب فلز-آلی ZIF-8 و هیبرید GQD@ZIF-8 و GQD.

۳-۳- مطالعات مورفولوژی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

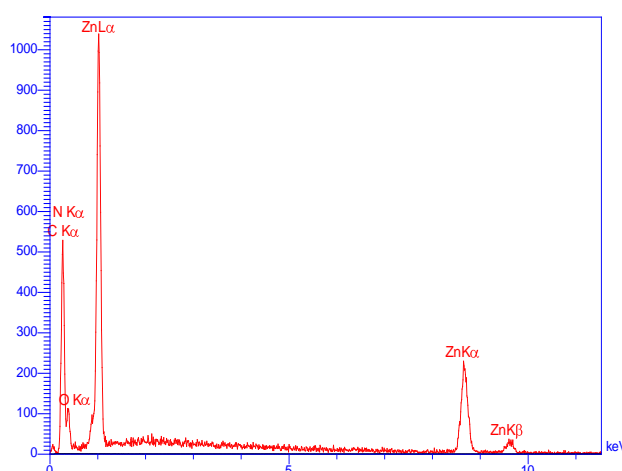
شکل (۴- الف و ب)، مورفولوژی چارچوب فلز-آلی ZIF-8 را نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد که ترکیب تشکیل شده حالت یکنواختی دارد. همچنان که در شکل (۴- الف و ب) مشخص است دو سری ذره دیده می‌شود: سری اول ذراتی با ابعاد میکرومتری و سری دوم ذراتی با ابعاد بزرگتر است. عمده ماده در بلورهای بزرگتر دیده شده و بخش کمتری از آن در ابعاد کوچکتر است. شکل کریستال اغلب ذرات ۶ ضلعی است. مورفولوژی GQD@ZIF-8 در شکل (۴- ج و د) نشان داده شده است. طبق تصاویر SEM کریستال‌های GQD@ZIF-8 یکنواخت تشکیل شده است ابعاد ذرات در GQD@ZIF-8 از تنوع بیشتری برخوردار است و از دو سری ذره تشکیل شده است. ذرات تشکیل شده حالت شش ضلعی دارند. اندازه نانو ذرات GQD بین ۵۰ تا ۱۰۰ نانومت است، در مقایسه با نانو ذرات چارچوب‌های فلز-آلی ZIF-8، اضافه کردن GQD تغییر زیادی در تصاویر SEM به وجود نمی‌آورد.



شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به (الف و ب) چارچوب فلز-آلی ZIF-8 و (ب) هیبرید GQD@ZIF-8

۳-۴- مطالعات حاصل از طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس

در این بخش نتایج مربوط به تحلیل عنصری هیبریدهای تهیه شده در این تحقیق ارائه می‌شود و نمودار مربوط در شکل ۵ قابل مشاهده است. این روش طیفسنجی مبتنی بر جذب انرژی پرتو ایکس پراشیده شده از نمونه است که ابزار مورد استفاده برای انجام طیفسنجی پراش ایکس (EDX) به صورت یک آشکارساز مجزا بر روی میکروسکوپ الکترونی روبشی در بالای نمونه نصب شده است. با توجه به نمودار تحلیل عنصری شکل ۵، می‌تواند به راحتی حضور عناصری از قبیل نیتروژن، روی، کربن و اکسیژن را تایید نمود که بیانگر تشکیل چارچوب‌های فلز-آلی و در نهایت هیبریدهای مورد نظر است.



شکل ۵- تصویر طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

۳-۵- مطالعات تخلخل‌سنجی (BET)

جدول (۱- الف) مقادیر BET، ZIF-8 را نشان داده شده است. منحنی همدمای جذب برای ZIF-8 از نوع I است که با طبقه‌بندی آیوپاک مبنی بر متخلخل بودن ماده هم‌خوانی دارد، که تخلخل بالا و سطح ویژه مناسب دارد. جدول (۱-ب) مقادیر BET، GQD@ZIF-8 نشان می‌دهد. منحنی همدمای جذب برای GQD@ZIF-8 از نوع I است که با طبقه‌بندی آیوپاک مبنی بودن ماده هم‌خوانی دارد.

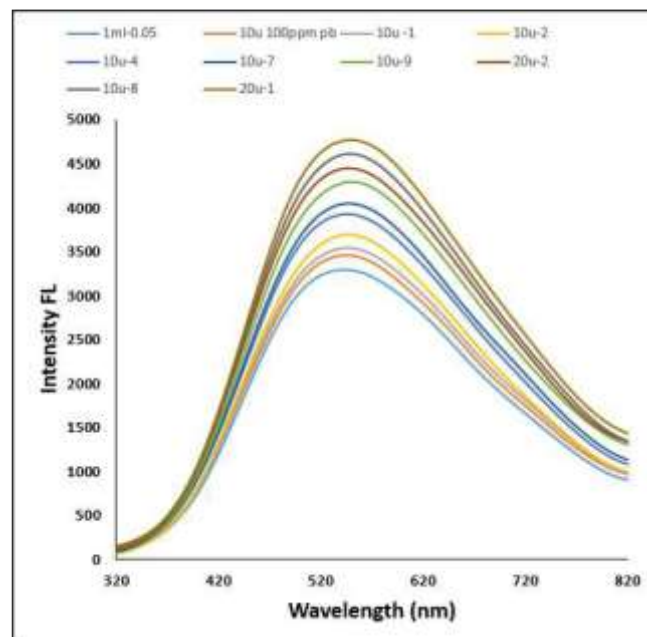
جدول ۱- مقادیر تخلخل‌سنجی BET

مساحت سطح (m ² /g)	میانگین قطر منفذ در فرایند جذب (nm)	میانگین قطر منفذ در فرایند واجذب (nm)	نمونه
۸۸۷/۱۷۶۱	۲/۲۹۶۴۷	۲/۳۹۸۰۱	ZIF-8(الف)
۱۰۵۴/۸۲۵۱	۲/۲۷۵۰۴	۲/۳۹۹۱۴	GQD@ZIF-8(ب)

۳-۶- بررسی مقدار یون Pb²⁺

طیف اسپکتروفتومتری فلورسانس GQD@ZIF-8 در حضور غلظت‌های مختلف از یون سرب (II) در شکل ۶ نشان داده شده است، محدوده خطی غلظت یون سرب در این ۳-۲۵ ppm است که با افزایش غلظت در سل شدت نشر فلورسانس افزایش یافته است. با استفاده از این تغییرات شدت نشر فلورسانس در غلظت‌های مختلف از یون سرب (II)، به بررسی مقادیر این یون در نمونه‌های دیگر پرداخته شده است. در این رابطه می‌توان چنین ادعا کرد که با افزودن نانو هیبرید به محلول آبی حاوی سرب میزان فلورسانس گسیلی بهبود یافته و این افزایش در آزمایش‌های طیف‌سنجی فلورسانس به‌طور منحصر به فرد قابل مشاهده است. دلیل محتمل برای این افزایش شدت گسیل می‌تواند به برهمکنش‌های الکترونی میان هسته کربنی نقاط کوانتومی و اوربیتال‌های نیمه پر d در سرب باز گردد. بدین ترتیب در اثر مجاورت نانو هیبریدهای تهیه شده با محلول حاوی سرب برهمکنش اوربیتال‌های π مزدوج در هسته کربنی و اوربیتال‌های فلز سرب یک تداخل سازنده رخ داده و گسیل

فلورسانس نانو هیبرید تشدید می‌شود. نکته قابل توجه در این تحقیقات این است که در اغلب مقالات پیشین بالا رفتن فلز سرب در محلول منجر به یک فرآیند تضعیف در گسیل می‌گردد که به عبارتی می‌تواند با نام خاموشی نیز بیان گردد و در این تحقیقات چنین پدیده‌ای در محدوده غلظت‌های مورد آزمون مشاهده نگردید. این ویژگی را نیز می‌توان با بالا بودن ظرفیت نانو هیبریدهای تهیه شده مرتبط در نظر گرفت.



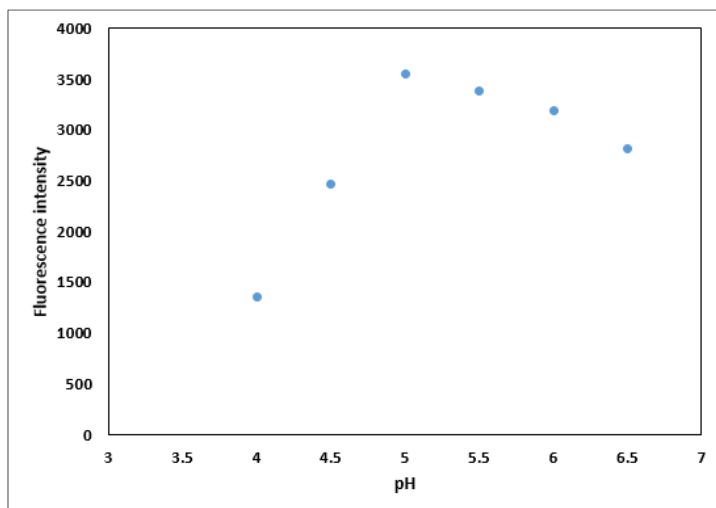
شکل ۶- افزایش شدت طیف فلورسانس جاذب GQD@ZIF-8 با افزایش غلظت یون سرب (II) در محلول

۷-۳- بهینه‌سازی پارامترها

در هر روش تجزیه‌ای، بهینه‌سازی پارامترها از اهمیت بالایی برخوردار است. در پروژه حاضر از روش یک متغیر در زمان جهت بهینه‌سازی استفاده شده است، به گونه‌ای که به هنگام بررسی هر پارامتر، سایر فاکتورها ثابت در نظر گرفته شده است.

۸-۳- تأثیر pH

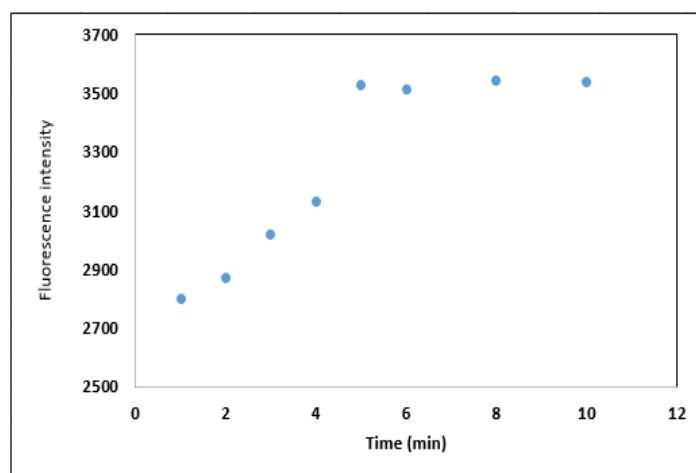
pH محیط اولین پارامتری بود که بررسی قرار گرفت. جدول ۲ نشان‌دهنده شدت نشر فلورسانس در مقادیر متفاوت pH در بازه ۴-۶/۵ است. این بازه به دلیل انتخاب شد که در pH‌های پایین‌تر از ۴ که منطقه اسیدی است امکان تخریب هیبرید وجود داشت، و در محدوده pH بالاتر از ۶/۵ که منطقه بازی است، با توجه به KSP یون سرب و هیدروکسید موجود در محیط که برابر با $10^{-20} \times 1/42$ است، امکان تشکیل رسوب توسط این دو یون وجود داشت. در شکل ۷ که نمودار شدت نشر فلورسانس در pH‌های مختلف نشان داده شده است که با توجه به طیف‌های اسپکتروفتومتری فلورسانس به دست آمده، بهترین پاسخ مربوط به pH=۵ بوده است.



شکل ۷- شدت نشر فلورسانس در pHهای مختلف

۳-۹- تاثیر زمان

دومین پارامتر مورد بررسی اثر زمان بود. پس از افزودن غلظت مشخصی از یون سرب (Δppm) به سل فلورسانس همان‌طور که در نمودار شکل ۸ مشاهده می‌شود شدت نشر طیف به دست آمده، با گذشت زمان بیشتر شده و بالاخره پس از ۵ دقیقه ثابت گردید. در نتیجه مدت زمان بهینه برای ثابت شدن طیف در شرایط ثابت، ۵ دقیقه پس از افزودن آنالیت به سل به دست آمد.



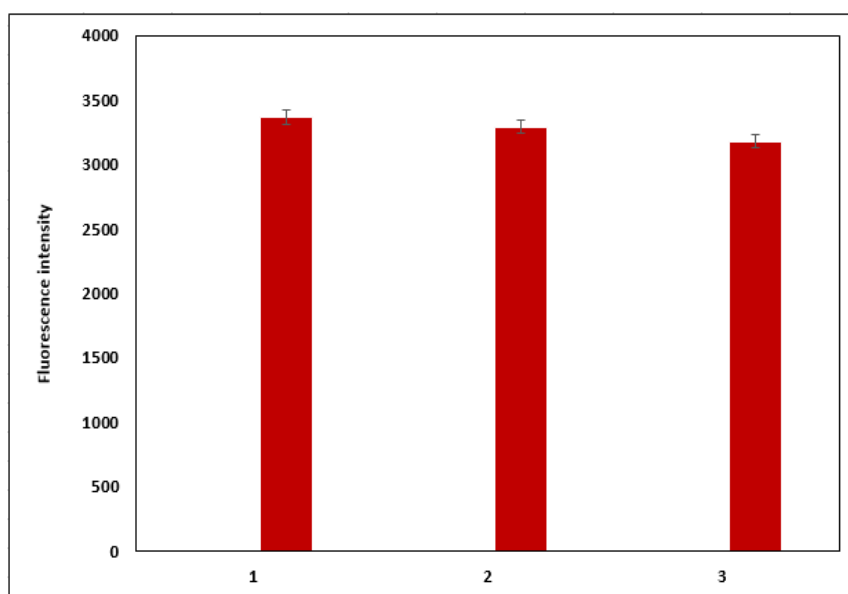
شکل ۸- افزایش و در نهایت ثابت شدن نشر فلورسانس جاذب

۳-۱۰- تاثیر اثر غلظت

پارامتر سوم بررسی غلظت محلول دیسپرس شده جاذب است. بهترین طیف مشاهده شده برای محلول جاذب در غلظت 0.5 mg/ml بوده است.

۱۱-۳- بررسی تکرارپذیری

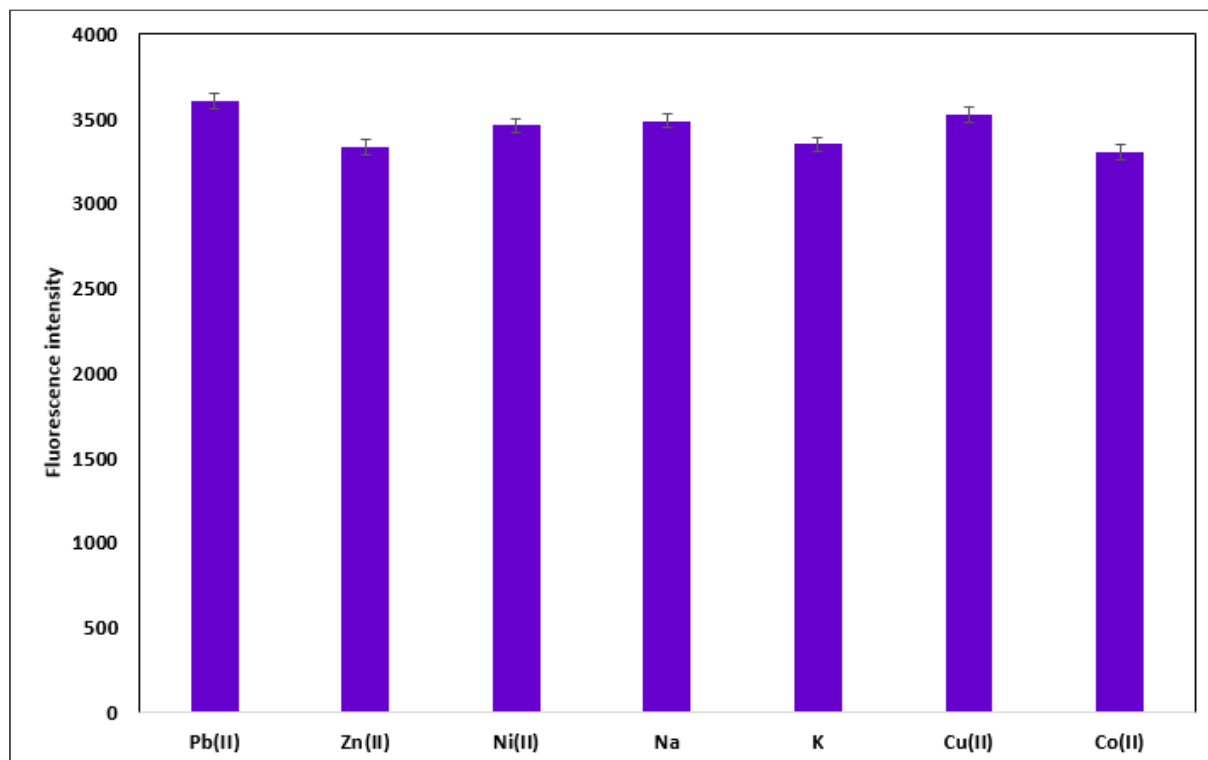
جهت بررسی تکرارپذیری از این روش استفاده شده است، به این صورت که در تکرارپذیری در یک روز کاری و در سه ساعت مختلف و در شرایط بهینه عبارت است از $\text{pH}=5$ ، غلظت جاذب 0.05 mg/ml ، و زمان ۵ دقیقه بررسی شده است. همان طور که در شکل ۹ نمایش داده شده است، میزان انحراف استاندارد نسبی برابر $2/34$ درصد شده است.



شکل ۹- بررسی تکرارپذیری در سه زمان مختلف از یک روز

۱۲-۳- مطالعه اثر مزاحمت

برای بررسی اثر یون مزاحم، محلول‌هایی از یون‌های فلزی واسطه با غلظت‌های حدود 50 برابر غلظت یون سرب (5 ppm) و محلول‌های از یون‌های سدیم و پتاسیم با غلظت حدود 100 برابر غلظت یون سرب (5 ppm) در شرایط بهینه $\text{pH}=5$ ، غلظت جاذب 0.05 mg/ml ، و زمان ۵ دقیقه آماده شد. یون‌های انتخاب شده همان‌طور که در نمودار شکل ۱۰ نشان داده شده است، اثری کمتر از ۵ درصد بر سیستم حسگری یون سرب داشته است. و از اثر آن‌ها می‌توان صرف نظر کرد. یون‌های انتخاب شده معمولاً در نمونه‌های مختلف آبی وجود دارند و به همین دلیل اثر آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۱۰- بررسی اثر یون‌های مزاحم

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، هیبرید GQD@ZIF-8 سنتز شد، نقاط کوانتومی گرافن در نانو کریستال‌های ZIF-8 پایدار هستند. اندازه این ذرات تقریباً ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر است. ظرفیت جذب آب در شرایط استاندارد (STP)، برای هیبرید GQD@ZIF-8 در مقایسه با ZIF-8 افزایش یافته است. شناسایی هیبریدهای GQD@ZIF-8 توسط دستگاه‌های میکروسکوپی روبشی الکترونی (SEM)، طیف سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و جذب / واجذب نیتروژن (تحلیل‌های BET و BJH) انجام شده است. در شرایط بهینه برای غلظت جاذب، زمان و pH به ترتیب ۰/۰۵ mg/ml، ۵ دقیقه و ۵ به دست آمده است. حد تشخیص (LOD) برای سرب ۸۶ / ۰ ppm محاسبه شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ماده هیبریدی ارائه شده قابلیت بالایی را برای شناسایی و اندازه‌گیری یون سرب در نمونه‌های حقیقی آبی دارا می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] M. Kampa and E. Castanas. Human health effects of air pollution. *Environ Pollut*, **151**. 2008. 362.
- [2] L. Jarup. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* **68**. 2003. 167.
- [3] H. Khazaei, M. Amirinejad. Removal of Lead Ion by Sulfonated Polyethersulfone Membrane Using Diffusion Dialysis. *J. Of Applied Chemistry*, **14** (1398) 89, in Persian.
- [4] S. Sheshmani, H. S. Najafi. Preparation Improvement of Functionalized Graphene Oxide with Fe_3O_4 : Adsorption of pb^{2+} and Pd^{2+} from Aqueous Solution. *J. Of Applied Chemistry*, 1464, in Persian.

- [5] M. J. Rosseinsky. Recent developments in metal – organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 2004, 15.
- [6] S. Kitagawa and R. Matsuda. Chemistry of coordination space of coordination polymers. *Coordination Chem. Reviews*, **251**, 2007, 2490.
- [7] H. Sammi et al. Serendipity in solution-GQDs zeolitic imidazole frameworks nanocomposites for highly sensitive detection of sulfide ions. *Sensors Actuators B. Chem.* **242**, 2017, 492.
- [8] I. Ahmed and S. H. Jhung. Composites of metal-organic frameworks: Preparation and application in adsorption. *Biochem. Pharmacol.* **17**, 2014, 136.
- [9] Z. Tian. X. Yao. K. Ma. X. Niu. J. Grothe. Q. Xu. L. Liu. S. Kaskel. Y. Zhu. Metal-Organic frameworks / Graphene Quantum Dot Nanoparticles Used for Synergistic Chemo-and Photothermal Therapy. *ACS. Omega*, **2**, 2017, 1249.
- [10] S. Lazare et al. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal-Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FT-IR and ab Initio Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **20**, 2010, 12365.
- [11] B. P. Biswal. D. B. Shinde. V. K. Pillai. R. Banerjee. Stabilization of Graphene Quantum Dots by Encapsulation inside Zeolitic Imidazolate frameworks nanocrystals for Photoluminescence Tuning. *Nanoscale*, **5**, 2013, 10556.
- [12] Z. Lin. H. Zheng. L. Lin. Q. Xin. R. Cao. Efficient Capture and Effective Sensing of Cr₂O₇ – from Water Using a Zirconium Metal-Organic frameworks. *Inorg. Chem.* **22**, 2017, 14178.
- [13] A. Shiohara. A. Hoshino. K. Suzuki. And K. Yamamoto. On the Cyto-Toxicity Caused by Quantum Dots. *Microbiol Immunol.*, **48**, 2004, 669.
- [14] L. U. Kui. Z. Guixia. And W. Xiangke. A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management. *Chinese Science Bulletin*, **57**, 2012, 1223.

