لیزر در پزشکی؛ ۱۳۹۹، دورهٔ ۱۷، شمارهٔ ۱، صفحات: ۱۷-۱۰ .

مقاله پژوهشی

آشکارســازی آسان و ســریع آفت‌کش متیل‌پاراتیون به وسیلهٔ بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

وحید اسکندری [۱]
نفیسه شریفی [۲]

خلاصه

مقدمه: به‌منظور جلوگیری از کاهش تولید محصولات کشــاورزی استفاده از آفت‌کش‌هایی مانند متیل‌پاراتیون رو به رشــد اســت. باقیماندهٔ متیل‌پاراتیون برروی محصولات کشــاورزی نگرانی‌هایی را به دنبال دارد. بنابراین شناسایی و تعیین مقدار متیل-پاراتیون باقیمانده برروی محصولات کشــاورزی ضروری اســت. در این مطالعه بســترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی با اســتفاده از نانوذرات طلا ساخته شدند تا به‌راحتی با چســبیدن متیل‌پاراتیون باقیمانده روی محصولات کشاورزی (ســیب) برروی آن‌ها و با استفاده از طیف‌سنج رامان شناسایی و تعیین غلظت آن‌ها را انجام داد.

روش بررسی: با اســتفاده از نمک طلا و عامل کاهنــدهٔ تری‌سدیم‌سیترات دوآبه، نانوذرات طلا به روش ســادهٔ شیمیایی ساخته شدند و به روش قطره‌افشانی با چکاندن محلول کلوئیدی طلا برروی چسب دوطرفه، بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی ساخته شدند. با استفاده از این بســترها و طیف‌ســنجی رامان، ارتعاش‌های مولکولی آفت‌کش متیل‌پاراتیون باقیمانده برروی سطح میوه‌های سیب اندازه‌گیری و بررسی شدند.

یافته‌ها: در این مطالعهٔ تجربی، تصویر میکروســکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد تعداد زیــادی از ذرات طلا انــدازهٔ ۱۵ نانومتر دارند. دادهٔ طیف پراکندگــی دینامیکی نور (DLS) نشــان می‌دهد کــه ذرات کوچک‌تر تا اندازهٔ حدود ۵ نانومتــر و ذرات بزرگ‌تر تا اندازهٔ حدود ۳۰ نانومتر نیز ســاخته شــده‌اند. با مشاهدهٔ قلهٔ پلاســمونی ذرات ساخته‌شده در حدود ۵۱۹ نانومتر و مشــاهدهٔ ساختار FCC در مشخصه‌یابی XRD، ســاخت نانوذرات طلا تأیید شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی نشان می‌دهد که ترک‌ها می‌توانند مراکزی برای پراکندگی نور باشند. زبری که برای بسترهای انعطاف‌پذیر پلاســمونیکی در تصویر میکروســکوپ نیروی اتمی (AFM) مشاهده می‌شود، به پراکندگی نور از نقاط زبر کمک می‌کند. با چســباندن بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی برروی میوهٔ ســیب، باقیماندهٔ آفت‌کش متیل‌پاراتیون روی میوهٔ ســیب به بستر پلاسمونیکی منتقل می‌شــود که در نتیجه طیف رامان ارتعاشــات مولکولی متیل‌پاراتیون به دلیل تشدید پلاسمون‌های ســطحی نانوذرات کوچک‌تر و پراکندگی نور از نقاط زبر و ترک‌های روی بستر

۱. *کارشناسی ارشــد، پژوهشکدهٔ علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران*

۲. ۲- *استادیار، گروه فوتونیک و پلاسما، دانشکدهٔ فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران*

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]

انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی تقویت می‌شوند و شدت طیف SERS در مقایسه با شدت طیف رامان آن‌ها افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد.

نتیجه‌گیری: بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی ساخته‌شده به‌وسیلهٔ چسب دوطرفه و محلول کلوئیدی طلا، به‌دلیل تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوذرات طلا و پراکندگی نور از ترک‌های ایجادشده روی بستر و زبری لایهٔ ایجادشده، سیگنال رامان ارتعاش‌های مولکولی آفت‌کش متیل‌پاراتیون باقیمانده برروی میوهٔ سیب را تقویت می‌کند. بنابراین، با استفاده از این بسترها به‌راحتی آفت‌کش متیل‌پاراتیون از سطح محصول کشاورزی به سطح بستر منتقل می‌شود و آشکارسازی سریع و راحت غلظت‌های مختلف قابل انجام است. از طرفی با کالیبراسیون انجام‌شده، با اندازه‌گیری طیف SERS، می‌توان غلظت متیل‌پاراتیون باقیمانده برروی محصول کشاورزی را با استفاده از شدت سیگنال رامان به‌دست آورد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات طلا، متیل‌پاراتیون، طیف‌سنجی رامان بهبود یافتهٔ سطحی (SERS)[1]، روش قطره‌افشان، بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

نویسندهٔ مسئول: نفیسه شریفی، تلفن: ۰۳۱۵۵۹۱۳۲۲۰
پست الکترونیک: sharifi@kashanu.ac.ir

1. Surface-enhanced Raman Spectroscopy

مقدمه

امروزه، به‌منظور دفع آفات گیاهی، تأمین غذا و جلوگیری از کاهش تولید، مصرف سموم شیمیایی که از مهم‌ترین علت‌های آلودگی مواد غذایی و محیط زیست است، افزایش یافته است. ایجاد آفات با نژادهای مقاوم در برابر آفت‌کش‌های شیمیایی، از بین رفتن حشرات مفید و دشمنان طبیعی آفات، اثر مخرب برروی موجودات زنده و افرادی که در تماس مستقیم با آن‌ها هستند، کاهش تنوع زیستی و مصرف انرژی در تولید و مصرف آفت‌کش‌های شیمیایی از جمله مهم‌ترین مشکلات زیست‌محیطی ناشی از وابستگی کشاورزی به آفت‌کش‌های شیمیایی است. سم‌پاشی‌های مکرر، استفادهٔ نابجا و بیش از حد آفت‌کش‌ها، به‌کارگیری سموم غیر مجاز، عدم توجه به دورهٔ سموم، برداشت زودهنگام محصولات سم‌پاشی شده و ارائهٔ آن‌ها به بازار و مصرف این محصولات در مدت‌زمان کوتاهی پس از سم‌پاشی، منجر به افزایش باقی‌ماندهٔ سموم در آن‌ها می‌شود که مخاطرات جدی برای سلامت مصرف‌کننده درپی دارد. ازیک‌طرف مزارع، باغات، سبزیجات و میوه‌جات به‌طور مداوم در معرض خطر آفات و بیماری‌ها و علف‌های هرز مختلف قرار دارند که مصرف آفت‌کش‌های شیمیایی مختلف را امری اجتناب‌ناپذیر می‌نماید اما، به دلیل مشکلات زیست‌محیطی و تبعات ناشی از بقایای سموم در غذای مصرف‌کنندگان، کاهش استفاده از سموم مورد توجه قرار گرفته است. آفت‌کش متیل‌پاراتیون ($C_8H_{10}NO_5PS$) یکی از سموم گروه ارگانوفسفره است که به‌عنوان حشره‌کش در مزارع کشاورزی استفاده می‌شود[۱و۲]. هرچند در ایران، مصرف متیل‌پاراتیون چند سالی است به علت سمیت زیاد برای انسان و حیوانات اهلی به‌خصوص زنبورعسل محدود گردیده است اما، این حشره‌کش برای مبارزه با شته‌ها به‌خصوص آن‌هایی که پیچیدگی در برگ‌ها ایجاد می‌کنند، بسیار مناسب است. تحقیقات نشان داده است که می‌تواند باعث بروز بیماری‌های مختلفی از جمله سردرد، تنگی نفس و مسمومیت شدید شود۲. آفت‌کش متیل‌پاراتیون به‌صورت محلول در آب و به‌صورت اسپری روی محصولات کشاورزی پاشیده می‌شود و به مدت دو هفته می‌تواند برروی محصولات کشاورزی باقی بماند. کنترل باقیماندهٔ سموم در مواد غذایی به دلایل پیامدهای بهداشتی و اقتصادی ضرورت دارد تا بقایای سموم در مواد غذایی پایش شود. در حال حاضر، برای تعیین بقایای آفت‌کش‌ها در محصولات کشاورزی روش‌های متعددی[۲] مانند کروماتوگرافی گازی و اسپکترومتری جرم (GC/MS) [۳و۴]، کروماتوگرافی مایع با کارآیی‌بالا (HPLC) [۵]، اسپکترومتریک[۶]، الکتروشیمیایی[۷] و طیف‌سنجی تبدیل فوریهٔ رامان (FT-Raman) [۸-۱۰] به‌کار برده می‌شود. این روش‌ها، روش‌هایی مخرب، دشوار، آلاینده، درون‌آزمایشگاهی، و نیازمند آماده‌سازی نمونه، نیروی متخصص آموزش‌دیده، آزمایشگاه‌های مجهز و صرف وقت و هزینهٔ بسیار هستند. طیف‌سنج‌های مبتنی بر الکترون و یون نیز به خلأ بالا نیاز دارند. ازاین‌رو، توسعهٔ یک روش غیرمخرب با کاربری ساده، سریع، کم‌هزینه، ناآلاینده، با قابلیت حمل و کاربرد خارج از محیط آزمایشگاه و نیاز به آماده‌سازی کم‌تر نمونه بسیار ضروری است. ازطرفی شناسایی و تشخیص مقادیر بسیار اندک از سموم نیز مورد توجه

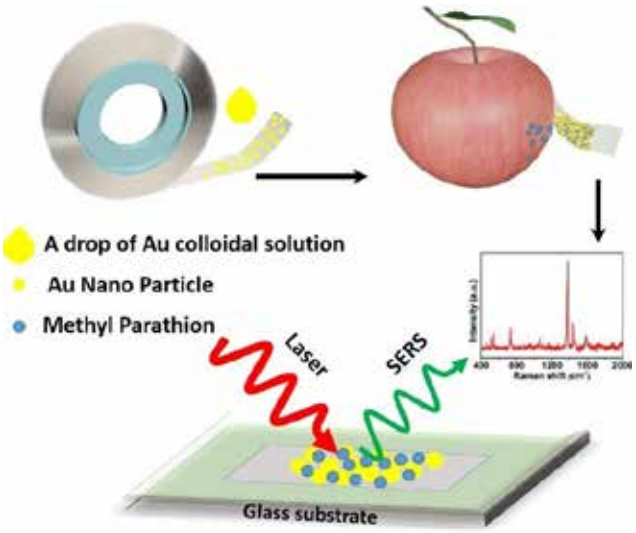
[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]

است. با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز و طیف‌سنجی رامان که هر دو طیف‌سنجی اثر انگشتی محسوب می‌شوند و ارتعاش‌های مولکولی ماده را بررسی می‌کنند، می‌توان مواد و آنالیت‌های بیولوژیکی و سموم را شناسایی کرد[۱۱و۱۲]. در طیف‌سنجی زیرقرمز به دلیل فعال بودن ارتعاش‌های مولکولی آب، شناسایی گونه‌های زیستی دشوار است و حساسیت آشکارسازهای آن نیز پایین است. در طیف‌سنجی رامان نیز به دلیل ضعیف بودن ذاتی سیگنال حاصل از پراکندگی رامان، مطالعهٔ مولکول‌ها با غلظت‌های اندک عملاً امکان‌پذیر نیست[۱۳]. یکی از روش‌هایی که می‌توان سیگنال رامان را بهبود داد، استفاده از نانوساختارهای فلزی است که به دلیل تشدید پلاسمون‌های سطحی می‌توانند میدان الکتریکی قوی را در نزدیک نانوساختارها ایجاد کنند یا با افزایش میزان پراکندگی نور از این نانوساختارها، سیگنال پراکندگی را به طور مؤثر بهبود می‌دهند که به دنبال آن ارتعاش‌های مولکولی با سیگنال بهتر و بیشتری مشاهده خواهند شد. این روش طیف‌سنجی رامان بهبودیافتهٔ سطحی (SERS) نام دارد که یک روش حساس و انتخابی است که نتیجهٔ آن بهبود پراکندگی رامان مولکول‌هایی است که برروی ساختارهای فلزی جذب سطحی شده‌اند[۱۴]. درواقع، با تابش نور (لیزر) به سطح ناصاف فلزی، در اثر تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوساختارهای فلزی به‌وسیلهٔ میدان الکترومغناطیسی لیزر، میدان‌های الکتریکی بهبودیافته در اطراف فلز ایجاد می‌شود[۱۵و۱۶]، گویی میدان الکتریکی حاصل از تابش نور لیزر تقویت شده است. بنابراین، مولکولی که در این میدان الکتریکی بهبودیافته قرار می‌گیرد، بیشتر قطبیده می‌شود و درنتیجه سیگنال رامان آن بهبود می‌یابد[۱۷]. در این روش، هنگامی‌که آنالیت‌های مورد مطالعه در نزدیک سطح فلز قرار می‌گیرند یا به‌طور فیزیکی جذب نانوذرات فلزی می‌شوند، به علت برهم‌کنش آنالیت‌ها و پلاسمون‌های سطحی فلز، شدت سیگنال رامان افزایش می‌یابد و بدین ترتیب SERS می‌تواند برای تشخیص سریع و دقیق آنالیت‌های میکروبیولوژیکی و آفت‌کش‌ها استفاده شود. در این مطالعه به هدف طراحی و ساخت حسگر ساده با سرعت تشخیص بالا، حساسیت، گزینش‌پذیری، تکرارپذیری و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، ابتدا نانوذرات طلا با استفاده از روش سادهٔ شیمیایی با عامل کاهندهٔ تری‌سدیم‌سیترات ساخته شدند و سپس برروی بسترهای چسب‌های دوطرفه قرار گرفتند تا بسترهای انعطاف‌پذیر پوشش‌داده‌شده با طلا به‌عنوان بسترهای فعال در SERS برای تشخیص و تعیین غیرمخرب باقی‌ماندG سم متیل‌پاراتیون موجود محصولات کشاورزی استفاده شود.

روش بررسی

روش ساخت بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

ابتدا به‌منظور ساخت نانوذرات طلا به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱ mM نمک طلای $HAuCl_4$ در حال جوش و هم‌خوردن، ۲ میلی‌لیتر محلول ۳۸/۸ mM از محلول تری‌سدیم‌سیترات دوآبه ($N_aC_6H_5O_7 .H_2O$) اضافه شد که کلوئید ارغوانی‌رنگ نهایی حاوی نانوذرات طلا است. سپس ۱۰۰ میکرولیتر از این محلول کلوئیدی برروی بسترهای چسب دو طرفهٔ شفاف که همان بستر انعطاف‌پذیر است، پخش و در دمای آزمایشگاه خشک شدند. درادامه، قطعات شیشه‌ای با ابعاد ۲cm × ۲cm پس از شستشو با شوینده و آب، با استون شستشو داده شدند که هم‌زمان از امواج فراصوت نیز استفاده شد. پس از خشک شدن این قطعات شیشه‌ای، در دمای ۴۰۰ درجهٔ سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه در کوره حرارت‌دهی شدند تا آلودگی‌های آلی نیز از سطح شیشه حذف و سطح آن‌ها آب‌دوست شوند. بسترهای انعطاف‌پذیر به‌وسیلهٔ چسبی که دارند، برروی بسترهای شیشه‌ای جهت اندازه‌گیری و حمل راحت‌تر چسبانده شدند تا حسگر زیستی SERS آماده شود. به هدف آشکارسازی آفت‌کش متیل‌پاراتیون، ابتدا غلظت M ۰/۱ از آن با استفاده از با حلال آب بدون یون (DI) ساخته شد و سپس غلظت‌های $۲^{-۱۰}$، $۳^{-۱۰}$، $۴^{-۱۰}$، $۵^{-۱۰}$ و $۶^{-۱۰}$ مولار با استفاده از آن تهیه شد. جهت تشخیص متیل‌پاراتیون روی میوهٔ سیب (خریداری‌شده از سوپرمارکت محل)، ابتدا میوه های سیب به‌صورت کامل با آب DI شسته شدند. سپس در محیط آزمایشگاه قرار داده شدند تا به‌صورت کامل خشک شوند. درادامه، غلظت‌های مختلف تهیه‌شده از آفت‌کش متیل‌پاراتیون به‌صورت جداگانه روی هرکدام از میوه‌ها با استفاده از دستگاه اسپری پخش شد و به مدت ۱ ساعت در محیط آزمایشگاه خشک شدند، پس از خشک شدن، قطعه کوچکی با حدود ۲cm × ۲cm از پوست نمونه‌ها برش داده شد و به مدت ۱۰ ثانیه روی حسگر زیستی SERS فشار داده شدند و درادامه طیف رامان و SERS نمونه‌های ساخته‌شده بررسی شدند. (شکل ۱) طرح‌واره‌ای از بستر



شکل ۱: طرح‌واره‌ای از ساخت بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی فعال در SERS با پوشش‌دهی چسب دوطرفه با نانوذرات طلای ساخته‌شده و نحوهٔ قرار دادن آفت‌کش متیل‌پاراتیون از سطح پوست میوه (سیب) با چسباندن بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی روی محصول آغشته به متیل‌پاراتیون جهت آشکارسازی آن

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]

انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی زیستیِ SERS و نحوهٔ خارج‌سازی آفت‌کش متیل‌پاراتیون از سطح پوست میوه (سیب) جهت آشکارسازی مادهٔ آفت‌کش متیل‌پاراتیون را نشان می‌دهد که با تابش نور لیزر با طول‌موج ۷۸۵ نانومتر، سیگنال نور رامان پراکنده‌شده اندازه‌گیری می‌شود. درادامه، روش ساخت حسگر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی زیستی، قرار دادن آفت‌کش متیل‌پاراتیون روی آن و نتایج طیف رامان ارائه می‌شود.

مشخصه‌یابی

دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، زایس مدل EM900، دستگاه پراکندگی دینامیکی نور (DLS)، مدل Zetasizer Nano-ZS ساخت شرکت مالورن– انگلستان، طیف‌سنجی UV-Vis و الگوی پراش پرتوی X پودر طلا به‌ترتیب به‌وسیلهٔ دستگاه Perkin-Elmer مدل Lambda25 و دستگاه X Pert -Pro ساخت شرکت Panalytical کشور هلند، با پرتوی تک‌فام Cu Kα با طول‌موج ۰/۱۵۴ نانومتر، جریان ۴۰ میلی‌آمپر و با ولتاژ ۴۰ کیلوولت در دمای اتاق انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) به‌وسیلهٔ دستگاه Hitachi مدل S۴۱۶۰ و تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه شرکت نانوسیستم پارس ساخت ایران بررسی شد. دستگاه طیف‌سنجی رامان دستگاه رامان Metrohm Raman مدل MIRA ساخت شرکت متروم با تابش نور لیزر Nd:YAG، با طول‌موج ۷۸۵ نانومتر و توان خروجی قابل تنظیم ۷۵ میلی‌وات برای اندازه‌گیری طیف رامان و طیف SERS نمونه‌ها استفاده شد.

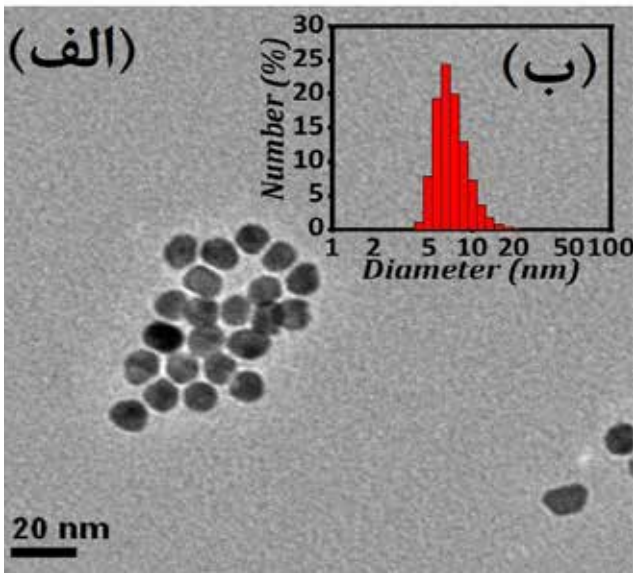
یافته‌ها

تصویر TEM و توزیع اندازهٔ نانوذرات طلا اندازه‌گیری‌شده به‌وسیلهٔ آنالیز DLS

شکل ۲-الف، تصویر نانوذرات طلا ساخته‌شده در حضور عامل کاهندهٔ تری‌سدیم‌سیترات دوآبه را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد. همان طورکه در تصویر مشخص است، نانوذرات طلا به شکل کروی و شبه‌کروی هستند که به‌طور متوسط اندازهٔ ۱۵ نانومتر دارند. شکل ۲-ب، توزیع اندازهٔ ذرات طلا را نشان می‌دهد که اندازه‌های بین ۴ تا ۳۰ نانومتر دارند و تعداد ذرات با اندازهٔ ۶ و ۷ نانومتر بیشتر از سایر اندازه‌های نانوذرات است.

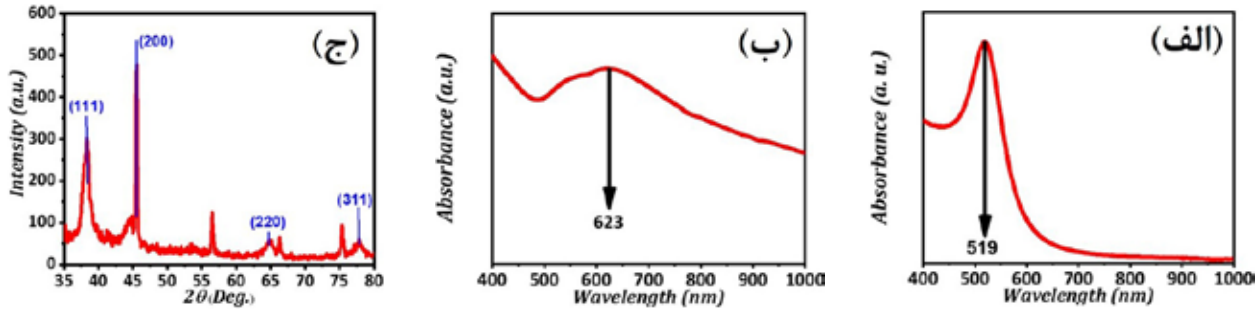
طیف جذب محلول کلوئیدی طلا، طیف خاموشی بستر پلاسمونیکی و الگوی XRD نانوذرات طلا

شکل۳ – الف، طیف جذب نانوذرات طلا ساخته‌شده به روش شیمیایی با عامل کاهندهٔ تری‌سدیم‌سیترات دوآبه را نشان می‌دهد. ظاهر شدن قلهٔ تشدید پلاسمونی در ۵۱۹ نانومتر، تشکیل نانوذرات طلا را تأیید می‌کند[۱۸]. شکل۳- ب، طیف جذب بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی را نشان می‌دهد. قلهٔ تشدید پلاسمونی در طول‌موج ۶۲۳ نانومتر حضور نانوساختارهای طلا را برروی بسترهای انعطاف‌پذیر چسب دوطرفهٔ شفاف نشان می‌دهد. مشاهدهٔ یک قلهٔ جذبی در طیف‌های جذبی نانوذرات پلاسمونیک مانند طلا و نقره بیانگر کروی یا شبه‌کروی بودن نانوذرات است[۱۹] که در تصاویر TEM نیز کروی بودن ذرات مشاهده شد. همان‌طورکه مشاهده می‌شود با نشاندن نانوذرات طلا برروی بسترهای انعطاف‌پذیر، با تغییر محیط دربردارندهٔ این ذرات که از آب به فصل مشترک هوا و چسب، قلهٔ پلاسمونی جابه‌جایی را تجربه می‌کند و ارتفاع آن کاهش و پهنای قله نیز افزایش می‌یابد. افزایش پهنای قلهٔ پلاسمونی می‌تواند به‌دلیل تجمع نانوذرات و تشکیل ذرات بزرگ‌تر برروی سطح باشد[۲۰]. برخلاف محلول کلوئیدی پایدار که نانوذرات طلا در داخل محلول آبی پراکنده هستند و به فاصله‌های مشخصی از یکدیگر قرار دارند، با قرار گرفتن نانوذرات طلا روی سطح، حین خشک شدن، ذرات در مجاورت یکدیگر قرار می‌گیرند و کلوخه‌هایی متشکل از چندین نانوذره روی سطح شکل می‌گیرد به‌گونه‌ای که می‌توان این کلوخه‌ها را ذرات بزرگ‌تری درنظر گرفت که منجر به افزایش پهنای طیف می‌شود[۲۰]. این که زمینهٔ طیف خاموشی (طیف جذب + طیف پراکندگی) بستر پلاسمونیکی در مقایسه با طیف جذب محلول کلوئیدی در مقادیر بالاتری رخ داده است، ناشی از بازتاب و پراکندگی نور از سطح بسترهای انعطاف‌پذیر است. شکل۳- ج، الگوی پراش اشعهٔ ایکس نانوذرات طلا است که با مشاهدهٔ بزرگ‌ترین و اصلی‌ترین قله‌ها در زاویه‌ی 2θ برابر با ۳۸/۳۸، ۴۵/۵۲، ۶۴/۸۹ و ۷۷/۸۳ درجه که به‌ترتیب مربوط به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است، ساختار FCC طلا را تأیید می‌کند.



شکل۲: (الف)، تصویر TEM نانوذرات طلا، ساخته‌شده به روش شیمیایی و با عامل کاهندهٔ محلول تری‌سدیم‌سیترات دوآبه و (ب)، نمودار توزیع اندازهٔ نانوذرات طلا که با استفاده از DLS اندازه‌گیری شده است.

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]



شکل۳: (الف)، طیف جذب محلول کلوئیدی شامل نانوذرات طلا با بیشینهٔ جذب در طول‌موج ۵۱۹ نانومتر، (ب)، طیف خاموشی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی با بیشینهٔ جذب در طول‌موج ۶۲۳ نانومتر و (ج)، الگوی پراش اشعهٔ ایکس نانوذرات طلا

تصویر FESEM بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

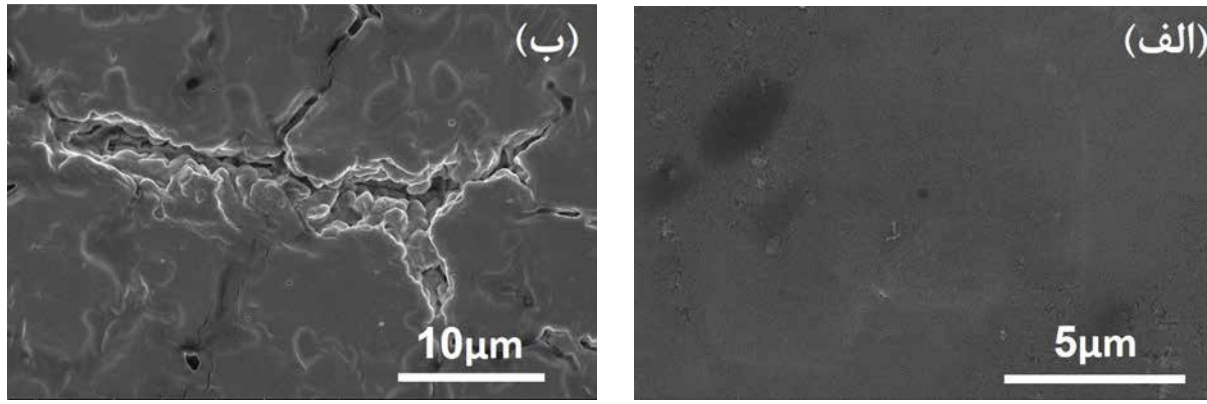
در شکل ۴- الف تصویر FESEM بسترهای انعطاف‌پذیر (چسب دوطرفه) مشاهده می‌شود که پوششی یکنواخت روی آن مشاهده می‌شود. شکل ۴- ب، تصویر بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی را نشان می‌دهد. ترک‌هایی که مشاهده می‌شود ناشی از خشک شدن لایه‌ای است که به روش قطره‌چکانی روی چسب دوطرفه قرار داده شده است که به علت فرآیند تبخیر آب ایجاد می‌شوند. در مرز ترک‌ها، نانوساختارهای طلا که به‌صورت کلوخه‌هایی از نانوذرات طلا هستند، مشاهده می‌شود. ترک‌ها می‌توانند مراکزی برای پراکندگی نور باشند. نانوذرات پلاسمونیکی کوچک‌تر میدان‌های الکتریکی نزدیک قابل‌توجهی ایجاد می‌کنند که حاصل تشدید پلاسمون‌های سطحی طلا است و نانوذرات بزرگ‌تر، میدان‌های الکتریکی نزدیک ناچیز دارند و نور تابیده‌شده به آن‌ها از سطح آن‌ها پراکنده می‌شود یا میدان الکتریکی دور را تقویت می‌کنند[۲۱و۲۲].

تصویر AFM بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

شکل ۵- الف و ب، به‌ترتیب تصویر AFM دوبعدی و سه‌بعدی بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی را نشان می‌دهد. با استفاده از نرم‌افزار Image Plus، (نسخهٔ ۲.۹) میانگین زبری ۲۳/۶ نانومتر، میانگین مرتفع‌ترین زبری ۸۸/۸ نانومتر و میانگین عمیق‌ترین زبری ۱۶/۹ به‌دست آمد. زبری سطحی که به‌وسیلهٔ نانوذرات طلا روی بسترهای انعطاف‌پذیر ایجاد شده‌است، می‌تواند مراکزی برای پراکندگی نور باشد و باعث تقویت سیگنال رامان شود[۱۹].

طیف رامان و آشکارسازی آفت‌کش متیل‌پاراتیون

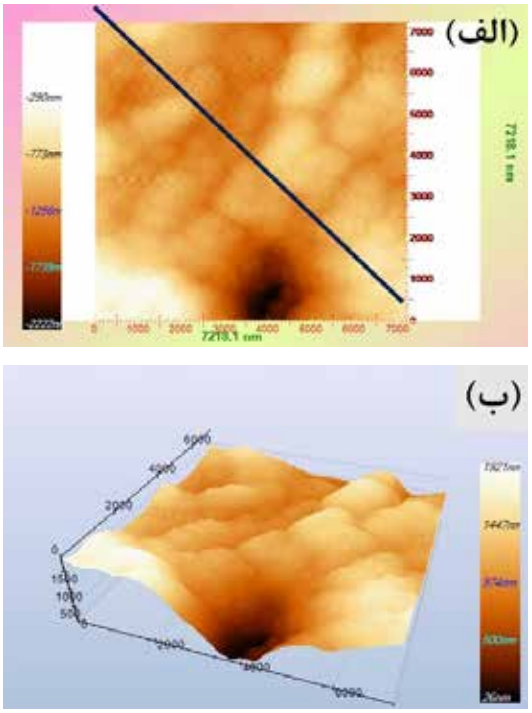
طیف رامان بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی (چسب دوطرفهٔ پوشیده‌شده با نانوذرات طلا (و طیف رامان آفت‌کش متیل‌پاراتیون با غلظت $۲^{-۱۰}$ مولار برروی بستر انعطاف‌پذیر (چسب دوطرفهٔ بدون پوشش طلا) به‌ترتیب با منحنی آبی و قرمز در شکل ۶- الف مشاهده می‌شوند. در هر دو منحنی، قلهٔ تیز و بزرگی که در حدود $۱۴۰۰\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های مولکولی مواد سازندهٔ چسب است. ازآن‌جایی‌که برای شناسایی غلظت‌های مختلف متیل‌پاراتیون، بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی (منحنی آبی) به‌کار برده می‌شود، این منحنی به‌صورت پس‌زمینه در طیف SERS غلظت‌های مختلف متیل-پاراتیون مشاهده خواهد شد. چنانچه متیل‌پاراتیون برروی بستر انعطاف‌پذیر غیرپلاسمونیکی قرار داده شود، در طیف رامان آن (منحنی قرمز شکل ۶- الف)، ارتعاش‌های مولکولی واضحی مشاهده نمی‌شود اما، با قرار دادن $۲^{-۱۰}$ مولار متیل‌پاراتیون برروی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی، ارتعاش‌های مولکولی آن در طیف SERS مشاهده می‌شود (شکل۶-ب). بنابراین عملاً شناسایی آفت‌کش



شکل۴: تصویر FESEM (الف) بسترهای انعطاف‌پذیر (چسب دوطرفهٔ شفاف) و (ب) بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی که به روش قطره‌چکانی محلول کلوئیدی نقره برروی چسب دوطرفه ساخته شده‌اند.

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]

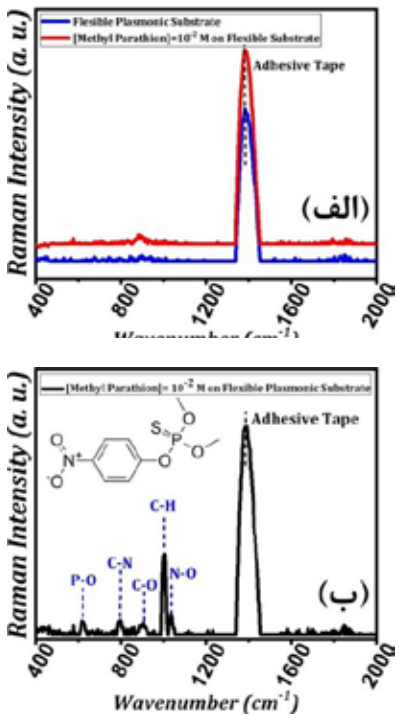
متیل‌پاراتیون با غلظت $۲^{-۱۰}$ مولار و با استفاده از طیف‌سنجی رامان و به‌کار نگرفتن بسترهای پلاسمونیکی امکان‌پذیر نیست. ارتعاش‌های مولکولی و ساختار مولکولی آفت‌کش متیل‌پاراتیون نیز در شکل ۶-ب نمایش داده شده است. ارتعاش‌های کششی P-O، خمشی C-N، کششی C-O، خمشی C-H و کششی N-O به‌ترتیب در ۶۱۹، ۷۹۷، ۹۰۵، ۱۰۰۱و ۱۰۳۵ cm^{-1}ظاهر می‌شوند[۲۳]. معمولاً در دماهای پایین، با از بین رفتن افت و خیزهای حرارتی، ارتعاش‌هایی که به‌خصوص در عددموج‌های کمتر اتفاق می‌افتند نیز قابل آشکارسازی می‌شوند[۲۴]، بنابراین به این دلیل که طیف‌سنجی در دمای اتاق انجام شده است، بهبود طیف رامان و درنتیجه مشاهدهٔ ارتعاش‌های مولکولی آفت‌کش متیل‌پاراتیون به دلیل اثر میدان الکتریکی قوی در اطراف نانوذرات و پراکندگی نور از ترک‌ها و زبری که روی پوشش طلا ایجاد شده است، می‌باشد. با تابش نور لیزر، تشدید پلاسمون‌های سطحی اتفاق می‌افتد و نوسان الکترون‌های آزاد فلز، میدان‌های الکتریکی قوی در نواحی کوچکی در اطراف نانوذرات ایجاد می‌کند. بنابراین نانوذرات به‌مانند لنز نوری عمل می‌کنند و نور لیزر فرودی را در فضای کوچکی اطراف خود متمرکز می‌کنند و شدت میدان الکتریکی در نزدیکی نانوذرات افزایش می‌یابد و با قرارگیری آفت‌کش متیل‌پاراتیون در اطراف نانوذرات، این ماده چگالی انرژی الکتریکی بسیاری را دریافت می‌کند و قطبیده‌تر می‌شود و درنتیجه ارتعاش‌های مولکولی آن‌ها تقویت می‌شود و شاهد سیگنال‌های ارتعاشی با شدت بالاتر هستیم[۲۵و۲۶].



شکل۵: تصاویر AFM، (الف)، دوبعدی و (ب)، سه‌بعدی بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

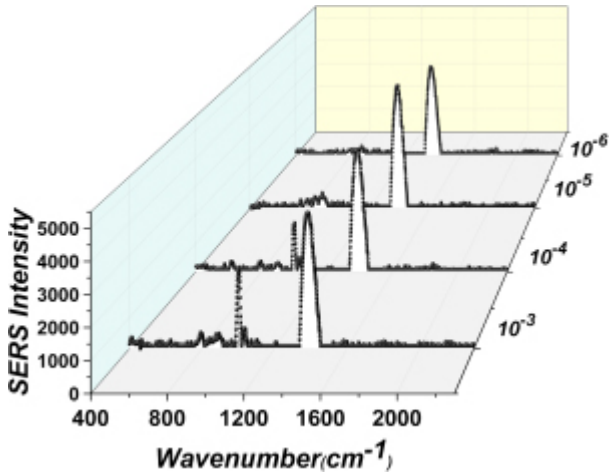
شکل۷، طیف SERS، آفت‌کش متیل‌پاراتیون با غلظت‌های $۳^{-۱۰}$، $۴^{-۱۰}$، $۵^{-۱۰}$ و $۶^{-۱۰}$ مولار لایه‌نشانی برروی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی را نشان می‌دهد. با کاهش غلظت آفت‌کش متیل‌پاراتیون، شدت قله‌های ارتعاش‌های مولکولی آن کاهش می‌یابد که به دلیل کاهش تعداد مولکول‌های آفت‌کش متیل‌پاراتیون و درنتیجه کاهش تعداد ارتعاش‌های مولکولی آن است به‌گونه‌ای که در غلظت‌های کمتر از $۵^{-۱۰}$ مولار، ارتعاش‌های خمشی C-H به‌راحتی قابل مشاهده نیستند. بنابراین بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی معرفی‌شده می‌تواند تا غلظت $۵^{-۱۰}$ مولار از آفت‌کش متیل‌پاراتیون را شناسایی کند.

شکل ۸، منحنی کالیبراسیون است که منحنی تغییرات شدت قوی‌ترین سیگنال SERS یعنی ارتعاش مولکولی C-H در عدد موج ۱۰۰۱ cm^{-1} را برحسب تغییرات لگاریتمی غلظت متیل‌پاراتیون، C، نشان می‌دهد که با برازش انجام‌شده از رابطهٔ (R^2=۰/۹۷) $I = ۸۵۱/۶\ C+۵۰۵۷/۲$ پیروی می‌کند رابطهٔ خطی است و ضریب رگراسیون (R^2) آن برابر با ۰/۹۷ است. ازآنجاکه هدف از ساخت حسگر زیستی SERS، آشکارسازی غلظت بسیار پایین در نمونه‌های بیولوژیکی و محیطی است، خطی بودن منحنی کالیبراسیون غلظت‌های پایین از اهمیت بیشتری برخوردار است که در این مطالعه قابل مشاهده است و می‌توان با استفاده از این نمودار با مشاهدهٔ شدت قلهٔ ارتعاشی مولکول C-H در طیف رامان، غلظت آن را به‌دست آورد.

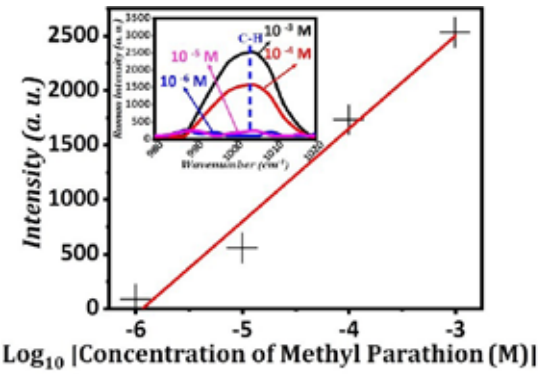


شکل۶: طیف رامان (الف)، بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی و آفت‌کش متیل‌پاراتیون با غلظت $۱۰^{-۲}$ مولار لایه‌نشانی‌شده برروی بستر انعطاف‌پذیر غیرپلاسمونیکی، (ب)، آفت‌کش متیل‌پاراتیون با غلظت $۱۰^{-۲}$ مولار لایه‌نشانی برروی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]



شکل۷: طیف SERS آفت‌کش متیل‌پاراتیون با غلظت‌های 10^{-3}، 10^{-4} ، 10^{-5} و 10^{-6} مولار لایه‌نشانی برروی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی



شکل۸: منحنی کالیبراسیون تغییرات شدت، I، قوی‌ترین سیگنال SERS مربوط به ارتعاش C–H در عدد موج cm^{-1} ۱۰۰۱، برحسب تغییرات لگاریتمی غلظت آفت‌کش متیل‌پاراتیون، C. داخل شکل همان طیف SERS نمایش داده شده در شکل ۷ برای غلظت‌های مختلف (منحنی مشکی) 10^{-3} مولار، (منحنی قرمز) 10^{-4} مولار، (منحنی صورتی) 10^{-5} مولار و (منحنی آبی) 10^{-6} مولار از آفت‌کش متیل‌پاراتیون قرارداده‌شده برروی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی است که فقط در بازهٔ ۹۸۰–۱۰۲۰ cm^{-1} نمایش داده شده است.

نتیجه‌گیری

به‌منظور شناسایی و کنترل بیماری‌های متعدد ناشی از آفت‌کش متیل‌پاراتیون، تشخیص آفت‌کش متیل‌پاراتیون برروی سطوح محصولات کشاورزی دارای اهمیت است. روش طیف‌سنجی رامان روشی غیرمخرب برای شناسایی مولکول‌ها است اما به دلیل ضعیف بودن سیگنال رامان، عملاً شناسایی غلظت‌های اندک از مولکول‌ها امکان‌پذیر نیست. با قرار دادن آفت‌کش متیل-پاراتیون در معرض تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوذرات فلزی مانند طلا و همچنین نور پراکنده‌شده از ذرات بزرگ فلزی، می‌توان سیگنال رامان را بهبود داد. بنابراین ابتدا نانوذرات طلا با استفاده از احیای شیمیایی نمک طلا ساخته شدند و درادامه با به‌کارگیری روش قطره‌چکان که روشی ساده، سریع و ارزان است، در دمای اتاق، نانوذرات طلا برروی بسترهای انعطاف‌پذیر یا همان چسب دوطرفهٔ شفاف لایه‌نشانی شدند و این بسترها به‌عنوان بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی جهت آشکارسازی آفت‌کش متیل‌پاراتیون برروی سطوح میوهٔ سیب استفاده شدند. از ویژگی این بسترها این است که برداشت سموم و قرار دادن آن برروی بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی به‌طور هم‌زمان انجام می‌شود. با کاهش غلظت آفت‌کش متیل‌پاراتیون قرارداده‌شده برروی میوهٔ سیب، سیگنال رامان آن نیز کاهش می‌یابد که بسترهای انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی قادر به شناسایی متیل‌پاراتیون تا غلظت 10^{-5} مولار هستند. بهبود سیگنال رامان متیل‌پاراتیون ناشی از تشدید پلاسمون‌های سطحی نانوذرات طلا که با دریافت نور لیزر فرودی، نور را در منطقهٔ کوچکی در اطراف خود متمرکز می‌کنند و با قرارگیری آفت‌کش متیل‌پاراتیون در این مناطق و درنتیجه به دلیل دریافت میدان الکتریکی قوی‌تر و یا رسیدن نور حاصل از پراکندگی از نقاط زبر پوشش طلا یا ترک‌های این پوشش، مولکول‌های سازندهٔ متیل‌پاراتیون قطبیده‌تر می‌شوند و درنتیجه ارتعاش‌های شدیدتری ظاهر می‌شوند. هرچند بسترهای انعطاف‌پذیر توانایی شناسایی از مزایای بستر انعطاف‌پذیر پلاسمونیکی معرفی‌شده، استفادهٔ آسان و توانایی تشخیص سریع غلظت‌های اندک است که برای ساخت آن نیز هزینهٔ چندانی صرف نمی‌شود و با آن‌ها می‌توان انواع سموم، پاتوژن‌های موجود در مواد غذایی و مواد بیولوژیکی را شناسایی کرد.

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]

References:

1. Pablos Espada MC, Arrebola-Liebnas FJ, Garrido-Frenich A. Analysis of Pesticides in Water Samples Using GC-ECD and GC-MS/MS Techniques. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 1999; 75: 165-79.

2. Lee D, Lee S, Seong GH. Quantitative Analysis of Methyl Parathion Pesticides in a Polydimethylsiloxane Microfluidic Channel Using Confocal Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Applied Spectroscopy. 2006; 60: 373-7.

3. Patsias J, Papadopoulou-Mourkidou EJ. Rapid method for the analysis of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry. Journal of Chromatography. 1996; 740: 83-98.

4. Goncalves C, Alpendurada MF. Solid-phase micro-extraction–gaschromatography–(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. Journal of Chromatography. 2004; 1020: 239-50.

5. Papadopoulou-Mourkidou E, Patsias JJ. Development of asemi-automated high-performance liquid chromatographic-diode array detection system for screening pesticides at trace levels in aquatic systems of the Axios River basin. Journal of Chromatography. 1996; 726: 99-113.

6. Naidu UV, Gangaiah T, Ramadevi P. Photometric determination of malathion with molybdenum. Tantala. 1990; 37: 761-2.

7. Hart AL, Collier WA, Janssen D. The response of screen-printed enzyme electrodes containing cholinesterases to organo-phosphates in solution and from commercial formulations. Biosensors and Bioelectronics.1997; 12: 645-54.

8. Skoulika SG, Georgiou CA. Univariate and Multivariate Calibration for the Quantitative Determination of Methyl-parathion in Pesticide Formulations by FT-Raman Spectroscopy. Applied Spectroscopy. 2000; 54: 747-52.

9. Sato-Berru RY, Medina-Valtierra J, Medina Gutierrez C. Quantitative NIR–Raman analysis of methyl-parathion pesticide microdroplets on aluminum substrates. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2004; 60: 2231-4.

10. Alak-Ala M, Vo-Dinh T. Surface-enhanced Raman spectrometry of organo phosphorus chemical agents. ACS Publication Analytical Chemistry. 1987; 59: 2149-53.

11. Ivanov AN, Evtyugin GA, Brainina KZ. Cholinesterase Sensors Based on Thick-Film Graphite Electrodes for the Flow-Injection Determination of Organophosphorus Pesticides Journal of Analytical Chemistry. 2002; 57: 1042-8.

12. Alizadeh T. High Selective Parathion Voltammetric Sensor Development by Using an Acrylic Based Molecularly Imprinted Polymer-Carbon Paste Electrode. Electroanalysis. 2009; 21: 1490-8.

13. Duan N, Chang B, Zhang H. Salmonella typhimurium detection using a surface-enhanced Raman scattering-based aptasensor. International Journal Food Microbiology. 2016; 218: 38-43.

14. Wang LR, Fang Y. IR-SERS study and theoretical analogue on the adsorption behavior of pyridine carboxylic acid on silver nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2006; 63: 614-8.

15. Ren B, Liu GK, Lian XB. Raman spectroscopy on transition metals. Analytical and bioanalytical chemistry. 2007; 388: 29-45.

16. Matricardi C, Hanske C, Garcia-Pomar JL. Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. ACS Nano. 2018; 12: 8531-9.

17. Lin KQ, Yi J, Hu S, Liu BJ. Size effect on SERS of gold nanorods demonstrated via single nanoparticle spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry C. 2016; 120: 20806-13.

18. Ngumbi PK, Mugo SW, Ngaruiya JM. Determination of Gold Nanoparticles Sizes via Surface Plasmon Resonance. IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC). 2018; 11: 25–9.

19. Tarik Baytekin H, Baytekin B, Huda S. Mechanochemical Activation and Patterning of an Adhesive Surface toward Nanoparticle Deposition. Journal of the American Chemical Society. 2015; 137: 1726-9.

20. Bohren CF, Huffman DR. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, 306. Wiley: New York. 1983: 625.

21. Wang LR, Fang Y. IR-SERS study and theoretical analogue on the adsorption behavior of pyridine carboxylic acid on silver nanoparticles. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2006; 63: 614-8.

22. Canamares MV, Garcia-Ramos JV, Sanchez-Cortes S. Comparative SERS effectiveness of silver nanoparticles prepared by different methods: A study of the enhancement factor and the interfacial properties. Journal of colloid and interface science. 2008; 326: 103-9.

23. Lee D, Lee S, Seong G. Quantitative Analysis of Methyl Parathion Pesticides in a Polydimethylsiloxane Microfluidic Channel Using Confocal Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. APPLIED SPECTROSCOPY. 2006; 60: 373-7.

24. Surovtsev NV, Adichtchev SV, Malinovsky VK. Glycine phases formed from frozen aqueous solutions: Revisited. THE. JOURNAL.OF. CHEMICAL. PHYSICS. 2012; 137: 065103.

25. Chen HY, Lin MH, Wang CY. Large-scale hot spot engineering for quantitative SERS at the single-molecule scale. Journal of the American Chemical Society. 2015; 137: 13698-705.

26. Granger JH, Schlotter NE, Crawford AC. Prospects for point-of-care pathogen diagnostics using surface-enhanced Raman scattering (SERS). Chemical Society Reviews. 2016; 45: 3665-82.

[Downloaded from icml.ir on 2025-12-13]