

بررسی اسپکتروفوتومتریک نانو ذرات طلای بیوستز شده با گیاه

کاکوتی کوهی

مهیار سندگل نظامی^{۱*}، مهدی رونده^۲، مسعود کیخوائی^۳، سمیرا حسینی^۴،

جعفر ولیزاده^۵، محمود چمساز^۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۰۲/۰۲

چکیده

در این تحقیق، از دستگاه اسپکتروفوتومتر مرئی - فرابنفش (UV-Vis) برای ویژگی‌یابی نانو ذرات طلای بیوستز شده استفاده گردید. بیوستز نانو ذرات طلا توسط برهم کنش نمک HAuCl_4 با عصاره گیاه کاکوتی کوهی انجام شد. برای تهیه عصاره گیاه کاکوتی کوهی پس از خشک کردن و آسیاب کردن برگ‌های شسته شده آن، مقدار ۱ گرم از پودر گیاه برداشته شد و در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شد که پس از سانتریفوژ کردن، عصاره شفافی حاصل شد. به منظور سنتز نانو ذرات طلا، نمک تترا کلرو اورات طلا (HAuCl_4) ۱ میلی‌مولار به عصاره گیاه اضافه شد که باعث احیاء یون‌های Au^{3+} به Au^0 می‌گردد و به صورت نانو ذرات معلق در محلول، آزاد می‌شوند. به منظور حصول نانو ذراتی با شکل یکنواخت کروی و هم اندازه، پارامترهای مؤثر بر بیوستز نانو ذرات شامل غلظت عصاره کاکوتی کوهی، غلظت نمک طلا، زمان واکنش، دمای واکنش و اثر pH مورد بررسی قرار گرفته و بهینه‌سازی شدند که بهترین نتایج برای ۲ میلی‌لیتر HAuCl_4 (۱ میلی‌مولار) وارد شده در ۳ میلی‌لیتر عصاره گیاه و مدت زمان واکنش ۱۵ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد و pH برابر ۲ (تنظیم شده بوسیله اسید کلریدریک ۰/۱ مولار) حاصل شد. طیف‌های جذبی حاصله پیک‌های قوی در طول موج ۵۳۰ نانومتر از خود نشان دادند که این خود یک طول موج مشخص برای نانو ذرات طلا می‌باشد. با مقایسه داده‌های اسپکتروفوتومتری با آنچه که از مطالعات میکروسکوپ الکترونی عبوری حاصل آمده بود، سایز نانو ذرات طلا در محدوده ۷ تا ۱۶ نانومتر تعیین شد. برای ویژگی‌یابی بیشتر نانو ذرات، تکنیک پراش اشعه ایکس نیز مورد استفاده قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: اسپکتروفوتومتری مرئی - فرابنفش، نانو ذرات طلا، کاکوتی کوهی، ویژگی‌یابی

^{۱*} نویسنده‌ی مسئول: کارشناس ارشد شیمی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور واحد زاهدان؛

Email: Mahyar20202003@gmail.com

^۲ کارشناس ارشد فیتوشیمی، مرکز تحقیقات گیاهان دارویی و زینتی دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۳ استاد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۴ مربی شیمی، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور مرکز خاش

^۵ دانشیار زیست‌شناسی، گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان

^۶ استاد شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

نانو ذرات طلا یکی از انواع نانو ذرات فلزی هستند که امروزه کاربردهای فراوانی در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی و داروسازی پیدا کرده‌اند بطوریکه استفاده از نانو ذرات فلزی در ساخت ابزار نانو الکترونیک بسیار قابل توجه بوده است (آلهاف و لین^۱، ۲۰۱۰). از این رو سنتز نانو ذرات طلا روشی بسیار مهم و قابل توجه می‌باشد که با استفاده از فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مختلف می‌توان آن را انجام داد. اخیراً تحقیقات گسترده‌ای در حوزه شیمی سبز برای یافتن روش‌هایی جدید جهت سنتز نانو ذرات طلا بدون استفاده از حلال‌های شیمیایی و به کمک گیاهان صورت گرفته است (ادوارد^۲، ۲۰۰۶). استفاده از اسپکتروفوتومتری ماورابنفش- مرئی جهت تعیین خواص اصلی فیزیکوشیمیایی مانند اندازه، خلوص و کمیت نانو ذرات طلا بیوسنتز شده به عنوان مسأله اساسی این تحقیق مطرح می‌باشد (تانیگوچی^۳، ۱۹۷۴).

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

نمک طلائی بکار رفته، تترا کلرو اورات طلا (HAuCl_4) می‌باشد که از شرکت سیگما-آلدریج تهیه شد. محلول اولیه HAuCl_4 با غلظت ۰/۰۰۱ مولار از حل کردن ۲۰ میلی گرم از HAuCl_4 در حلال آب و در بالن ژوژه ۱۰۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. همچنین قبل از استفاده، کلیه شیشه آلات به مدت ۴ ساعت در اسید نیتریک ۱ مولار خیسانده شد. کلیه مواد شیمیایی دیگر ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص حداقل تجزیه‌ای می‌باشند.

۲-۲- روش کار

گیاه کاکوتی کوهی^۴ از مناطق کوهستانی شهرستان خاش استان سیستان و بلوچستان جمع آوری شد. پس از خشک کردن و پاکسازی اولیه گیاه، مقدار ۳۰ گرم از آن داخل آسیاب برقی ریخته شد و بعد از گذشت ۱۰ دقیقه مقدار ۱ گرم از گیاه پودر شده به درون ارلن مایری که حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر بود انتقال داده شد. محلول تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه

1. Allhof & Lin

2. Edwards

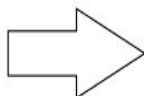
3. Taniguchi

4. Ziziphora Clinopodioides

توسط همزن برقی به هم زده شد و سپس توسط کاغذ صافی واتمن ۴۰ صاف گردید. محلول سبز رنگ بدست آمده، عصاره کاکوتی کوهی بود که برای جداسازی ناخالصی‌های احتمالی از دستگاه سانتریفوژ بر روی ۱۴ هزار دور بر دقیقه و مدت زمان ۱۵ دقیقه استفاده شد. پس از تهیه عصاره گیاه به منظور سنتز و حصول نانو ذراتی با شکل کروی یکنواخت و اندازه کوچکتر (۵ تا ۲۰ نانومتر) از برهم کنش محلول HAuCl_4 با عصاره گیاه استفاده شد. بدین منظور محلولی شامل ۳ میلی‌لیتر عصاره گیاه به همراه ۲ میلی‌لیتر از HAuCl_4 ۱ میلی‌مولار به مدت ۱۵ دقیقه در داخل حمام با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد که مقدار pH آن توسط یکی از دو محلول NaOH و یا HCl ۰/۱ مولار در $\text{pH}=2$ تنظیم شده بود قرار گرفت. مشاهده شد که رنگ محلول به سمت قرمز تیره یا صورتی پر رنگ تغییر کرده که نشان از تشکیل نانو ذرات طلا بود (شکل ۱). طیف جذبی گرفته شده از محلول در ناحیه ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر هم نشان داد که در ناحیه ۵۳۰ نانومتر جذب نسبتاً شدیدی نشان می‌دهند که مویند سنتز نانو ذرات طلا بود.



عصاره کاکوتی کوهی



محلول نانو ذرات طلا سنتز شده

شکل ۱. تغییر رنگ عصاره، قبل و بعد از آزاد شدن نانو ذرات طلا در آن

۳- نتایج و بحث

برای بدست آوردن بهترین شرایط جهت سنتز نانو ذرات طلا با اندازه‌های منظم و حجم بیشتر، بایستی پارامترهای مؤثر بر آن بررسی و بهینه‌سازی شوند.

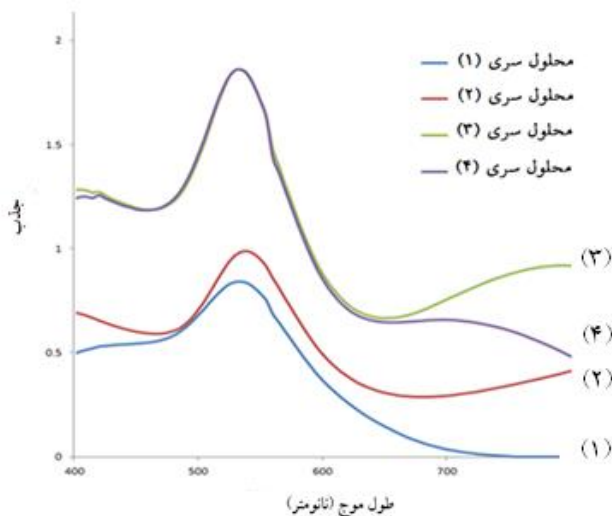
۳-۱- بررسی اثر غلظت عصاره گیاه

عصاره گیاه به عنوان عامل اصلی احیاء کنندگی یون‌های Au^{3+} به Au^0 استفاده شد. برای بهینه‌سازی غلظت عصاره، چهار سری محلول در دمای اتاق و زمان ۴۵ دقیقه تهیه و طیف جذبی هر یک در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت شد (جدول ۱). مشاهده شد که هر یک از محلول‌ها در ناحیه ۵۳۰ نانومتر جذب ماکزیمم نشان می‌دهند که دلیلی بر سنتز نانو ذرات طلا بود زیرا نانو ذرات طلا همواره در ناحیه ۴۶۰ تا ۵۴۰ نانومتر پیک‌های نسبتاً شدیدی نشان می‌دهند (شکل ۲) (استیونسون^۱، ۲۰۱۱). می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت عصاره، احیاء یون‌های Au^{3+} سریع‌تر، جذب بیشتر، پیک‌ها شدیدتر و سنتز نانو ذرات طلا سریع‌تر اتفاق می‌افتد زیرا با افزایش غلظت، نانو ذرات طلا در محلول آزاد می‌شوند.

جدول ۱. جذب محلول‌های ساخته شده جهت بهینه‌سازی غلظت عصاره

رنگ محلول	جذب محلول (A)	حجم نمک طلا ۱ میلی مولار	حجم عصاره	سری محلول
صورتی کم رنگ	۰/۸۲۹	۲ میلی لیتر	۱ میلی لیتر	۱
صورتی	۰/۹۶۸	۲ میلی لیتر	۲ میلی لیتر	۲
صورتی پر رنگ یا قرمز تیره	۱/۸۲۷	۲ میلی لیتر	۳ میلی لیتر	۳
قرمز تیره متمایل به سیاه	۱/۸۲۰	۲ میلی لیتر	۴ میلی لیتر	۴

¹. Stevenson



شکل ۲. طیف جذب نانو ذرات طلا در مقادیر متفاوتی از عصاره کاکوتی کوهی

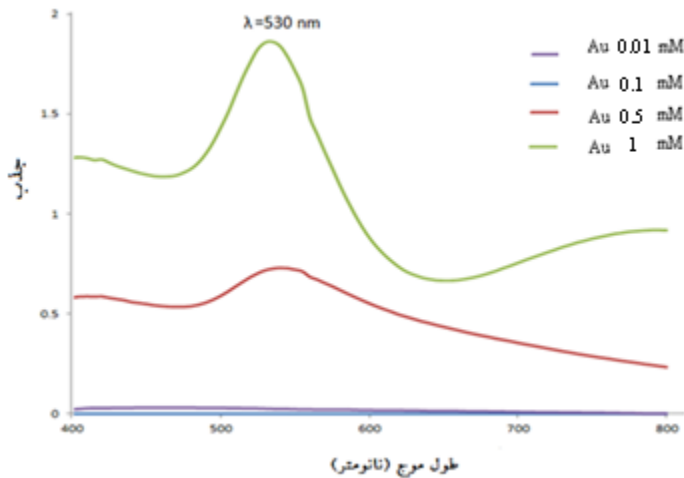
۳-۲- بررسی اثر غلظت نمک طلا

بدین منظور چهار سری محلول با مقادیر متفاوتی از نمک طلا تهیه و طیف جذبی آنها در محدوده ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ثبت شد (جدول ۲). مشاهده شد که در غلظت‌های بالا، طیف جذبی بدست آمده از نانو ذرات طلا تیز است در حالی که در غلظت‌های پایین، پیک بسیار پهنی دیده می‌شود که نشان دهنده کیفیت بد نانو ذرات سنتز شده می‌باشد (شکل ۳). مقصود از کیفیت بد، نانو ذراتی با ابعاد بزرگ و شکل‌هایی غیر یکنواخت (غیر کروی) است. پس با افزایش غلظت یون‌های فلزی، میزان جذب افزایش می‌یابد و سنتز نانو ذرات طلا بهتر انجام می‌شود بطوریکه در غلظت ۱ میلی‌مولار بیشترین جذب و بالاترین کیفیت از نانو ذرات طلا سنتز شده قابل مشاهده می‌باشد (قوش^۱، ۲۰۱۱).

¹. Ghosh

جدول ۲. جذب محلول‌های ساخته شده جهت بهینه سازی غلظت نمک طلا

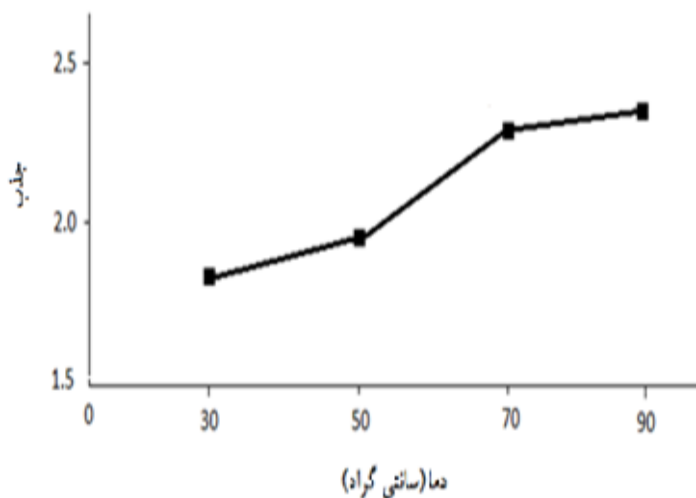
سری محلول	حجم عصاره	حجم نمک طلا ۱ میلی مولار	جذب محلول (A)	رنگ محلول
۱	۳ میلی لیتر	۱ میلی لیتر	۰/۰۲۴	صورتی
۲	۳ میلی لیتر	۲ میلی لیتر	۱/۸۵۷	صورتی پر رنگ یا قرمز تیره
۳	۳ میلی لیتر	۳ میلی لیتر	۰/۷۲۶	صورتی خیلی تیره
۴	۳ میلی لیتر	۴ میلی لیتر	۰/۰۲۷	قرمز پر رنگ متمایل به سیاه



شکل ۳. طیف جذبی نانو ذرات طلا در غلظت‌های متفاوتی از نمک طلا

۳-۳- تاثیر دمای واکنش بر روند تشکیل نانو ذرات طلا

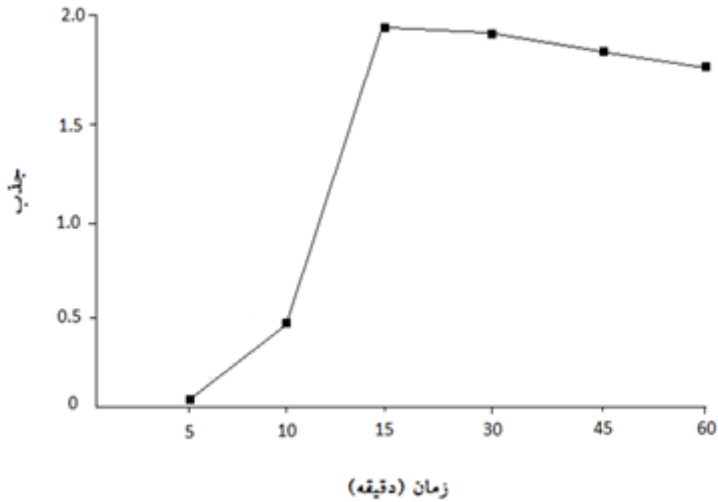
برای تعیین بهترین دما جهت سنتز نانو ذرات طلا، چهار سری محلول که شامل ۳ میلی لیتر عصاره و ۲ میلی لیتر از نمک طلای ۱ میلی مولار بودند به حجم کلی ۱۰ میلی لیتر و در دماهای ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲۵ دقیقه داخل حمام آب گرم قرار گرفتند و در نهایت طیف جذبی هر یک ثبت شد (شکل ۴). مشاهده شد که با افزایش دما از ۳۰ به ۹۰ درجه سانتیگراد، پیک‌ها تیزتر شده، میزان جذب افزایش یافته و سنتز نانو ذرات طلا سریع‌تر انجام می‌شود.



شکل ۴. نمودار میزان جذب نانو ذرات طلا در دماهای مختلف

۳-۴- تاثیر زمان واکنش بر روند تشکیل نانو ذرات طلا

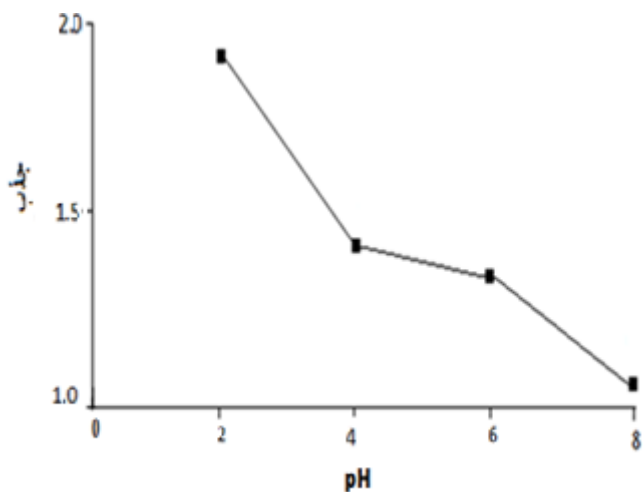
چهار سری محلول با حجم کلی ۱۰ میلی لیتر که شامل ۳ میلی لیتر عصاره و ۲ میلی لیتر نمک طلا بودند تهیه شد. هر یک از محلول‌ها برای زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه داخل حمامی با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته و طیف جذبی شان به طور جداگانه ثبت گردید (شکل ۵). مشاهده شد که بیشترین میزان جذب در ناحیه ۵۳۰ نانومتر و زمان ۱۵ دقیقه می‌باشد بطوریکه با کاهش زمان حضور محلول‌ها در داخل حمام، میزان جذب بیشتر، شدت پیک‌ها زیاده‌تر و نانو ذراتی با ابعاد کوچکتر و شکل یکنواخت‌تری (کروی) حاصل می‌شود.



شکل ۵. نمودار میزان جذب نانو ذرات طلا در زمان‌های مختلف

۳-۵- اثر pH بر روی واکنش

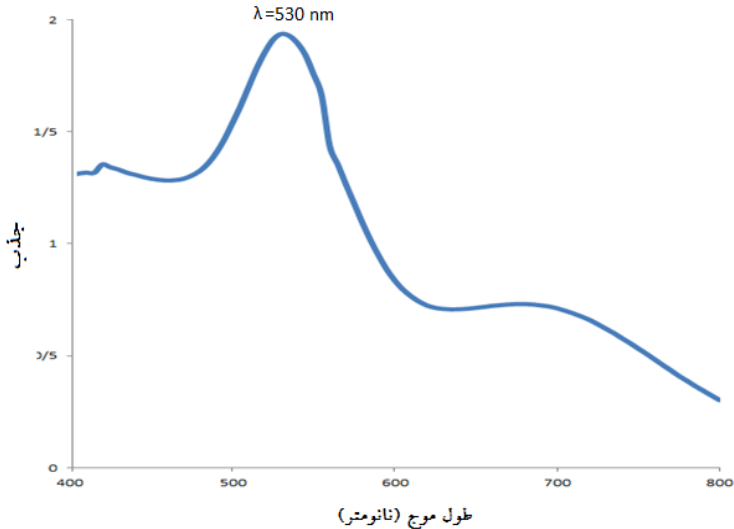
همواره نانو ذرات سنتز شده در محدوده وسیعی از pH پایدار هستند. محلولی شامل ۳ میلی-لیتر عصاره و ۲ میلی‌لیتر از نمک طلای ۱ میلی‌مولار تهیه و توسط یکی از دو محلول NaOH و یا ۰/۱ HCl مولار چهار سری محلول با pH های ۲، ۴، ۶ و ۸ ساخته و طیف جذبی شان ثبت شد (شکل ۶). مشاهده گردید که با افزایش میزان pH، جذب محلول‌ها کاهش می‌یابد زیرا در محیطی با OH⁻ بیشتر، یون‌های طلا به فرم هیدروکسید در می‌آیند و نمی‌توانند با عامل کاهنده به خوبی واکنش دهند. پس در pH های اسیدی پایداری نانو ذرات طلا بیشتر و اندازه آنها نسبتاً کوچکتر می‌باشد.



شکل ۶. نمودار میزان جذب نانو ذرات طلا در pH های مختلف

۳-۶- شرایط بهینه بدست آمده برای سنتز نانو ذرات طلا توسط گیاه کاکوتی کوهی

در جدول ۳، شرایط بهینه بدست آمده برای سنتز نانو ذرات طلا توسط کاکوتی کوهی نشان داده شده است. همچنین در شکل ۷، یک نمونه طیف فرابنفش- مرئی (UV-Vis) گرفته شده از محلولی با شرایط بهینه، نمایش داده شده است.



شکل ۷. طیف جذبی نانو ذرات طلا در شرایط بهینه

جدول ۳. شرایط بهینه بدست آمده برای سنتز نانو ذرات طلا توسط گیاه کاکوتی کوهی

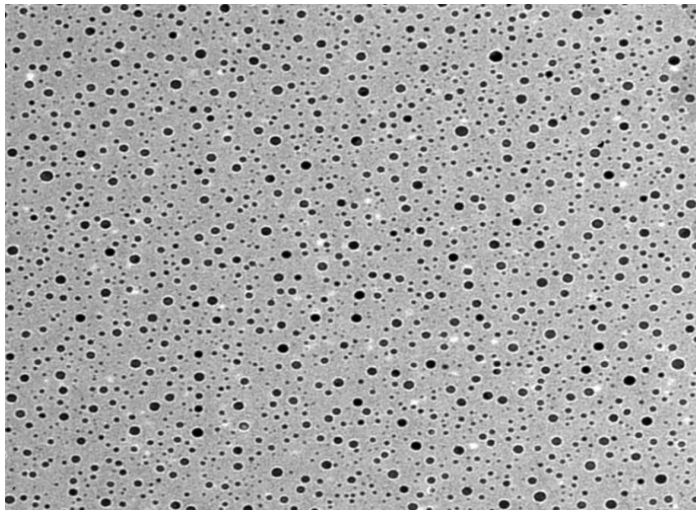
pH	زمان (دقیقه)	دما (درجه سانتیگراد)	حجم نمک طلا (میلی لیتر)	حجم عصاره (میلی لیتر)
۲	۱۵	۷۰	۲ (۱ میلی مولار)	۳

۳-۷- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات طلا

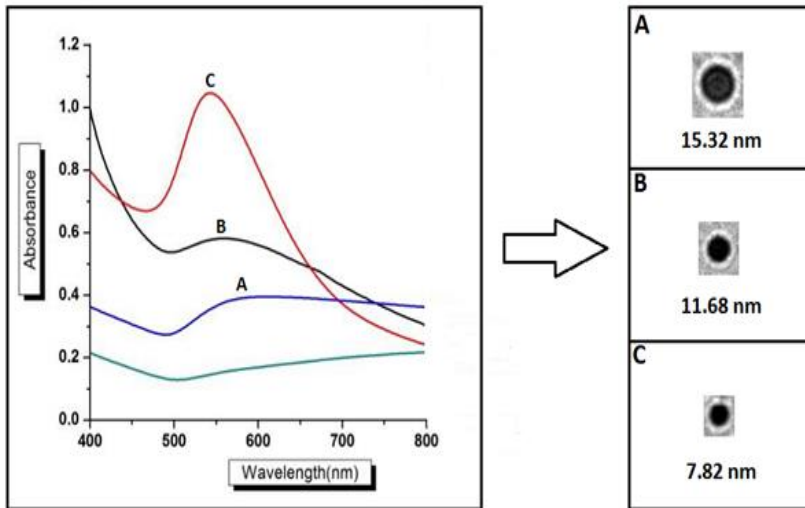
تصویر حاصله توسط دستگاه Leo مدل 912-AB ثبت گردید (شکل ۸). از این روش برای ویژگی‌یابی و تعیین شکل و اندازه نانو ذرات سنتز شده استفاده می‌شود. با توجه به شکل مشاهده شد که نانو ذرات بدست آمده هم شکل یکنواخت کروی دارند و هم اینکه اندازه آنها در محدوده ۷ تا ۱۶ نانومتر بدست آمده که اندازه‌ای کاملاً ایده آل برای نانو ذرات طلا می‌باشد. همواره می‌توان بین تصاویر TEM گرفته شده از نانو ذرات و طیف‌های UV-Vis آنها رابطه برقرار کرد، یعنی بین تیزی پیک‌های UV-Vis و ساختار نانو ذرات رابطه برقرار است (شکل ۹). با توجه به این شکل، محلولی با شرایط بهینه (جدول ۳) تهیه و طیف جذبی آن گرفته و در نهایت پیک (C) حاصل شد، این پیک جذب بالا و شدت زیادی دارد. از این محلول تصویر

¹. Transmission Electron Microscope (TEM)

TEM گرفته شد که بر اساس آن، اندازه نانو ذرات سنتز شده بسیار کوچک ($7/82$ نانومتر) و شکلی کروی دارا می‌باشند. دو سری محلول دیگر که شرایط بهینه در آنها به طور نسبی (خیلی دقیق نبود) رعایت شده بود تهیه شد و طیف جذبی آنها پیک‌های A و B را نشان داد. این پیک‌ها در مقایسه با پیک C شدت و جذب کمتری نشان دادند. تصاویر TEM این دو سری محلول نشان داد که اندازه نانو ذرات در مقایسه با محلول سری قبل بزرگتر شده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که از روی شدت طیف‌های جذبی نانو ذرات می‌توان اندازه، شکل و بزرگی آنها را پیش‌بینی کرد. یعنی هرچه شدت پیک‌ها بیشتر باشد، سنتز نانو ذرات بهتر، اندازه آنها کوچکتر و شکل آنها یکنواخت‌تر (کروی) خواهد بود. پس بدون استفاده از تصاویر TEM هم، پیش‌بینی شکل و اندازه نانو ذرات قابل انجام می‌باشد و با یک طیف ساده فرابنفش - مرئی (UV-Vis) هم می‌توان این کار را انجام داد.



شکل ۸. تصویر TEM نانو ذرات طلا

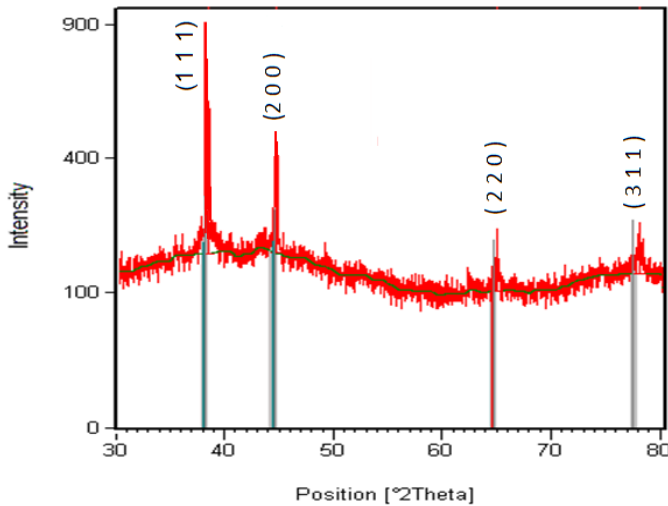


شکل ۹. رابطه بین پیک‌های UV-Vis نانو ذرات طلا و تصاویر TEM

۳-۸- تعیین ساختار نانو ذرات طلا بوسیله پراش اشعه ایکس^۱

آزمون XRD بوسیله دستگاه Xpert Philips با اشعه دارای طول موج ۱/۱۵۴۰۶ آنگسترم در محدوده 2θ (۸۰-۳۰ درجه) بر روی نانو ذرات طلا انجام شد. با این روش می‌توان ساختار کریستالی و سایز تقریبی نانو ذرات را به کمک رابطه دبی-شرر محاسبه کرد. الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات طلا نشان می‌دهد که در نواحی ۳۸/۴۷، ۴۴/۶۹، ۶۵/۰۴ و ۷۸/۱۵ پیک‌های شدیدی وجود دارد که دلیلی بر سنتز نانو ذرات طلاست (شکل ۱۰). نانو ذرات دارای ساختار بلوری با شاخص‌های میلر (۱ ۱ ۱)، (۲ ۰ ۰)، (۲ ۲ ۰) و (۳ ۱ ۱) در شبکه مکعبی می‌باشند که وجود قله‌های تیز در این الگو نشان دهنده درجه بالایی از بلورینگی برای نانو ذرات می‌باشد. اندازه متوسط نانو ذرات را می‌توان به کمک رابطه دبی-شرر محاسبه کرد. پس از محاسبه، اندازه متوسط آنها در محدوده ۷ تا ۱۶ نانومتر بدست آمد که این نتایج با داده‌های حاصل از TEM کاملاً همخوانی دارد.

^۱. X-Ray Diffraction (XRD)



شکل ۱۰. الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات طلا سنتز شده

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق از دستگاه اسپکتروفوتومتر فرابنفش - مرئی (UV-Vis) برای ویژگی یابی، بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر سنتز نانو ذرات طلا با استفاده از عصاره کاکوتی کوهی استفاده شد. از روش های مختلفی مانند TEM و XRD برای ویژگی یابی نانو ذرات طلا و مقایسه نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از روش اسپکتروفوتومتر UV-Vis بهره گرفته شد. در نهایت روش اسپکتروفوتومتري UV-Vis به عنوان یکی از راه های مناسب برای ویژگی یابی نانو ذرات طلا معرفی شد. این روش دارای یک سری مزایا و ویژگی ها در مقایسه با روش های میکروسکوپ الکترونی عبوری و پراش پرتو ایکس می باشد مثل: ۱- سرعت بالا، ۲- سادگی روش کار، ۳- عدم نیاز به مهارت بالا، ۴- در دسترس بودن، ۵- ارزان بودن، ۶- کم حجم بودن و ۷- مصرف کم انرژی، می باشد. می توان این تحقیق را برای نانو ذرات سایر فلزات و یا حتی ترکیبات غیر فلزی نیز انجام داد تا بتوان به کمک اسپکتروفوتومتر UV-Vis ویژگی هایی مثل سایز، شکل و مقدار نانو ذرات سنتز شده را ملاحظه کرد. و اینکه آیا ارتباط خطی بین جذب نور با خواص متفاوت فیزیکی شیمیایی نانو ذرات برقرار است یا خیر.

منابع

- Allhoff, F. and Lin, P. (2010). *What is Nanotechnology and Why Does it Matter?*; Blackwell Publisher: United Kingdom, 1-37.
- Edwards, S.A. (2006). *The Nanotech Pioneers*; Die Deutsche Publisher: Germany, 15-21.
- Ghosh, S., Patil, S., Ahire, M. and Kitture, R. (2011). Synthesis of Gold Nanoanisotrops using *Dioscorea bulbifera* tuber Extract, *Journal of Nanomaterials*, 2011: 51-59.
- Stevenson, M. (2011). *An Optimist`s Tour of the Future*; Profile Books Publisher: London, 39-51.
- Taniguchi, N. (1974). *On the Basic Concept of Nanotechnology*. Proceedings of the International Conference Production Engineering, London, Part 2. British Society of Precision Engineering, 1-18.