

مروری بر حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن

سید محمدرضا میلانی حسینی^{۱*}، پریرزاد محمدنژاد^۲؛ الهه جباری^۳

^۱ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، دانشیار شیمی تجزیه.

^۲ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، کارشناسی ارشد نانوشیمی.

^۳ تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، کارشناسی ارشد شیمی تجزیه.

چکیده

^۱*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات

drmilani@iust.ac.ir

بخش مهم فرآیندها در شناسایی علائم مولکولی با روشهای آزمایشگاهی پیچیده انجام می‌شود. آنچه امروزه قابل مشاهده است، مربوط به بهره‌برداری از دستاوردها و ترکیب آنها به عنوان، فناوری‌های جدید قابل دسترس می‌باشند. انجام این هدف نیازمند پیشرفت فناوری‌های ۱-۱۰۰ نانومتر می‌باشد تا بتوانند در تجسم و حس برهمکنش‌های بین گیرنده‌ها و اجزای خاص کمک کند. نقاط کوانتومی گرافن با سهولت تولید و زیست سازگاری و سمیت کم قابل استفاده این در همه زمینه‌ها شده است. این نوع نقاط کوانتومی، حاوی گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید در سطح خود هستند که قابلیت تعویض با گروه‌های عاملی دیگر را داشته و موجب حلالت بسیار بالا آنها در آب شده است. همچنین آنها را برای عامل‌دار کردن با مواد آلی مختلف مثل پلیمرها، مناسب کرده است. قالب‌گیری مولکولی روشی سریع و دقیق برای تشخیص مولکولها و یکی از مهمترین روشهای تشخیص و تعیین کمی آنها می‌باشد. استفاده از حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن به جهت گزینش‌پذیری و حساسیت بالا و همچنین قابلیت انحلال در محیط‌های آبی، موجب عملکرد بالای آنها استفاده در اکثر زمینه‌های تشخیص و اندازه‌گیری شده است.

تعداد کلمات این چکیده ۱۸۰ تا است.

کلمات کلیدی: نقاط کوانتومی گرافن، پلیمرهای قالب مولکولی، حسگر.

۱ مقدمه

روش‌های زیادی برای تشخیص و اندازه‌گیری مواد زیستی وجود دارند. این روش‌ها شامل جداسازی [۱]، پیش‌تغلیظ [۲] استخراج مایع-مایع [۳] استخراج فاز جامد [۴] کروماتوگرافی [۵]، روش‌های تجزیه‌ای (پلاروگرافی، اسپکترومتری، رزنانس اسپین الکترون و غیره) هستند. اما این روش‌ها زمان‌بر و پرهزینه هستند و در بعضی مواقع به صورت انتخابی و با حساسیت بالا عمل نمی‌کنند.

بنابراین استفاده از روشی که دارای حساسیت بالا همراه با گزینش‌پذیری عالی و زمان کم باشد دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای می‌باشد. یکی از موادی که برای تشخیص مواد زیستی در روش اسپکترومتری استفاده شده، نقاط کوانتومی، به خصوص نقاط کوانتومی گرافن است. مشکلی که در استفاده از گرافن وجود داشت، پایداری کم

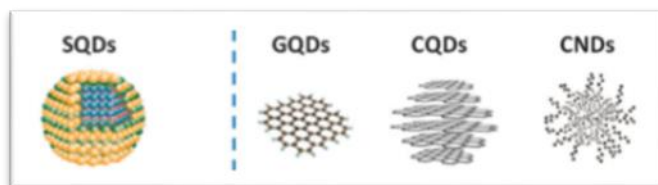
و باقی ماندن گرافن در سلول‌های زیستی بود. همچنین گرافن قادر به اندازه‌گیری برخی از سیگنال‌ها برای مثال فتولومینسانس در تصویربرداری نوری سلول‌های زیستی نیست [۶]. به همین دلیل از نقاط کوانتومی گرافن که دارای خواص نوری عالی، پایداری بالا و سمیت کم‌تر نسبت به سایر نقاط کوانتومی نیمه هادی است، استفاده کردند [۷]. جهت افزایش انتخاب‌پذیری و بالا بردن حساسیت نقاط کوانتومی گرافن نسبت به مولکول‌ها و مواد زیستی از پلیمرهای قالب‌مولکولی با گزینش‌پذیری بسیار بالا استفاده می‌شود.

پلیمرهای قالب‌مولکولی که در واقع آنتی‌بادی‌های مصنوعی می‌باشند برای شناسایی، استخراج و حتی اندازه‌گیری مولکول‌های هدف مورد استفاده قرار می‌گیرند، حفرات سطحی پلیمر از لحاظ شکل، اندازه، موقعیت

و گروه های عاملی مشابه مولکول هدف هستند. بنابراین قادر به شناسایی گزینشی مولکول هدف مورد نظر می‌باشند [۸]. پلیمرهای قالب مولکولی در حدود بیش از نیم قرن است که توجه زیادی را به خود جلب کرده اند و منجر به شناخت مواد زیستی مقلد می‌شوند.

۲ نقاط کوانتومی گرافن

نانو نقاط فلورسانسی به دو دسته تقسیم می‌شوند، نانو نقاط بر پایه نیمه رساناها و نانو نقاط بر پایه کربن که شکل (۱) تقسیم بندی نقاط کوانتومی را نشان می‌دهد [۹].



شکل (۱) دسته بندی نقاط کوانتومی از نظر نوع اتم های سازنده [۹].

نقاط کوانتومی گرافن به عنوان یک ماده صفر بعدی با خواص منحصر به فرد و ویژگی های بدست آمده از گرافن و کربن تعریف شده است که می تواند به عنوان قطعه ای فوق العاده کوچک از گرافن با عملکرد بسیار عالی تر از آن در نظر گرفته شود. با تبدیل

گرافن دو بعدی به نقاط کوانتومی گرافن صفر بعدی، پدیده های جدید با توجه به اثرات لبه و حبس کوانتومی در نقاط کوانتومی گرافن پدید می‌آید. در مقایسه با رنگ های آلی و دیگر نقاط کوانتومی نیمه هادی، نقاط کوانتومی گرافن دارای خواص عالی از جمله پایداری نوری شدن بالا، فتوبلانچینگ (خاموشی نوری) و چشمک زدن، زیست سازگاری و سمیت پایین هستند. به همین دلیل نقاط کوانتومی گرافن توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است [۱۱]. [۱۰].

۲-۱ خواص و ویژگی های

نقاط کوانتومی

گرافن

نقاط کوانتومی دارای طیف پهن برانگیختگی در مقایسه با رنگ های آلی هستند که به آنها اجازه می‌دهد در رنج وسیعی از طول موج ها برانگیخته شوند [۱۲]. از مشکلات رنگ های آلی، می توان به باریک بودن پهنای طیف برانگیختگی و پهن بودن طیف نشری آنها اشاره کرد. همچنین با کنترل اندازه ی ذرات می توان طول موج

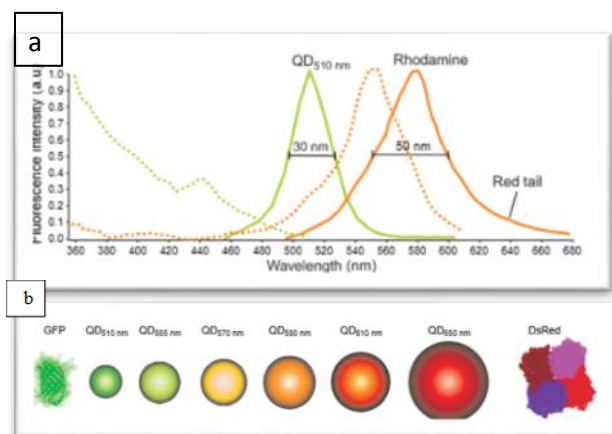
پایین، این روش شامل برش موادگرافنی به اندازه‌های کوچکتر در حد نقاط کوانتومی گرافن؛ که شامل: هیدرو ترمال [۱۵]، احیای الکتروشیمیایی [۱۶]، لیتوگرافی، سونوشیمیایی [۱۷]، میکروویو [۱۸] و روش هامر بهبود یافته [۱۹] است. در مقایسه با آن روش پایین به بالا مسیرهای سنتز پیچیده را ندارد و از پیش ماده‌های کربنی آلی مثل گلوکز، سیتریک اسید [۲۰] برای تهیه نقاط کوانتومی گرافن استفاده می‌شود.

همچنین دسته بندی نقاط کوانتومی را از نظر ساختار هسته-پوسته به دو دسته هسته کادمیوم سولفید/ سلنید با پوسته روی سولفید و نقاط کوانتومی با پوسته‌های پلیمری تقسیم می‌کنند [۲۱].

۳ حسگرها

حسگر توسط دو جزء اصلی مشخص می‌شود: یک عنصر تشخیصی یا سنجش، که به طور خاص با

های نشر را تعیین کرد، به طوری که نقاط کوانتومی بزرگ، نور قرمز از خود ساطع می‌کنند و نقاط کوانتومی کوچک نور آبی را منتشر می‌کنند. تصاویر در شکل (۲) نشان داده شده است [۱۳].



شکل (۲) طیف برانگیختگی پهن فلوروفورهای آلی و طیف برانگیختگی باریک نقاط کوانتومی (a) نقاط کوانتومی بزرگ، نور قرمز از خود ساطع می‌کنند و نقاط کوانتومی کوچک، نور آبی را منتشر می‌کنند (b) [۱۳].

۲-۲ روش های سنتز نقاط کوانتومی گرافن

روش‌های آماده‌سازی نقاط کوانتومی گرافن به دو دسته شامل روش «بالا به پایین» و «پایین به بالا» تقسیم می‌شوند [۱۴]. روش بالا به

آنالیت هدف بر هم کنش دارد و یک عنصر (ترانس دیوسینگ) (Transducing) انتقال دهنده، که سیگنال را به یک اثر قابل سنجش تبدیل می‌کند. ویژگی یک حسگر مناسب توانایی تشخیص مولکول هدف در کمترین غلظت است. این مستلزم آن است که عنصر تشخیص به طور انتخابی به آنالیت با میل ترکیبی و انتخاب پذیری بالا اتصال برقرار کند. توانایی ایجاد حسگرهای شیمیایی با قدرت انتخابی بالا با داشتن استحکام در محیط‌های خشن عمل، مانند دمای بالا و یا حلال‌های آلی، یک هدف دراز مدت در تحقیقات حسگر است [۲۲] عناصر شناسایی زیستی مانند آنزیم و یا آنتی‌بادی به طور گسترده‌ای در طول سال برای توسعه حسگرهای زیستی استفاده می‌شدند. با این حال، آنها با اهداف طبیعی خود، گیرنده‌های بیولوژیکی، اتصالات بی‌ثبات داشتند و برای یک کاربرد دقیق و خاص مشکل تنظیم می‌شدند. در این زمینه،

محققان موفق به ایجاد گیرنده سفارشی ساخته شده از الیاف مصنوعی شدند که قادر به شناخت انتخابی و اتصال مولکول هدف با میل ترکیبی بالا، در همان زمان با ثبات‌تر، تهیه راحت‌تر، در دسترس، هزینه‌های پایین و فرآیندهای ساخت آسان می‌باشد. یکی از استراتژی‌های ساده برای ایجاد چنین گیرنده مصنوعی منقوش مولکولی استفاده از پلیمرهای مصنوعی است. این تکنیک که بر پایه پلیمریزاسیون مونومر عاملی و مونومر اتصال دهنده عرضی در حضور یک مولکول هدف است قالب مولکولی نامیده می‌شود [۲۳].

در واقع ساخت پلیمرهای قالب مولکولی شفاف و تولید حسگرهای نوری بر پایه آنها روش‌های امیدوارکننده و خوبی برای حذف بسیاری از مراحل استخراج گردیده و در نهایت موجب رفع خطاها و امکان شناسایی و اندازه‌گیری دقیق آنالیت‌ها را فراهم نموده است. یکی از

موفق‌ترین حسگرهای نوری قالب مولکولی دیده شده آنهایی بودند که در تشخیص افلاتوکسین (Aflatoxins) و اکراتوکسین (Ackratoxins) در محصولات غذایی با استفاده از تکنیک فلئورسانسی استفاده شدند [۲۴].

۴ پلیمرهای قالب مولکولی

عناصرا شناسایی طبیعی از جمله آنتی‌بادی‌ها، آنزیم‌ها، اسیدهای نوکلئیک و غیره با برهمکنش غیر کووالانسی برای اتصال به اهداف خود همبستگی فوق‌العاده قوی برقرار کردند. با توجه به این مهارت بی‌نظیر، دانشمندان از مدت‌ها به دنبال تقلید مسیر شناخت طبیعی بودند. یکی از این روش‌ها تهیه و استفاده از پلیمر قالب مولکولی (Molecolare Imprinted Polymer) (MIP) است، که به طور کامل سیستم‌های مصنوعی از طریق اتصال عرضی از پلیمرهای

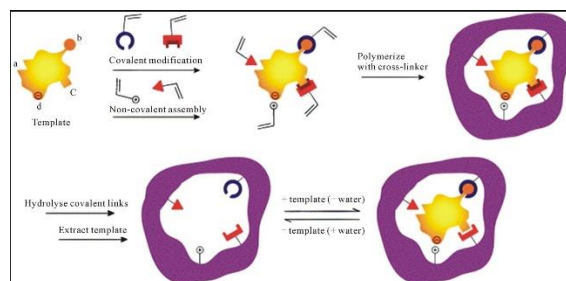
آلی در حضور یک مولکول الگو تشکیل می‌شود. تشخیص مولکولی متکی بر کمپلکس (اتصال) بین گیرنده و بستر است، که بیش از یک قرن پیش امیل فیشر اولین بار به عنوان "مدل قفل و کلید" توصیف کرد.

همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است؛ این مواد توسط پلیمریزاسیون مونومر عاملی و اتصال دهنده عرضی در اطراف یک مولکول الگو، منجر به یک شبکه سه بعدی پلیمر می‌شوند. مونومرها با توجه به توانایی خود برای تعامل با گروه‌های عاملی مولکول الگو انتخاب شده‌اند. هنگامی که پلیمریزاسیون صورت گرفت، مولکول الگو استخراج شده و سایت‌هایی با شکل، اندازه و ویژگی‌های مکمل آنالیت هدف اتصالی تهیه شده می‌شود [۲۵]. فرآیندهای قالب‌گیری مولکولی از سه مرحله؛ تهیه یک زوج کووالانسی یا تجمع ناکووالانسی

هیدروژنی، برهم کنش یونی بین مولکول الگو و مونومر انتخاب شده قبل از پلیمریزاسیون است. این رویکرد به مراتب بیشتر برای آماده سازی پلیمرهای قالب مولکولی استفاده شده است. روش نیمه کوالانسی؛ مزیت قالب گیری کوالانسی طبیعت واضح و قالب گیری ناکوالانسی اتصال سریع میهمان باعث شد این دو روش ترکیب شوند و روش نیمه کوالانسی را بوجود آورند [۲۶] [۲۷].

۴-۲ روش های تهیه پلیمرهای قالب مولکولی

روش های پلیمریزاسیون توده ای، پلیمریزاسیون در محل، رسوبی، تعلیقی، تورم دو مرحله ای، قالب گیری سطحی و روش سل-ژل برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی استفاده می شوند. از بین روش های یاد شده، پلیمریزاسیون توده ای، قالب گیری سطحی و روش های سل-ژل



شکل (۳) تصویر شماتیک از فرایند تهیه پلیمرهای قالب مولکولی و اجزای آن [۲۵].

بین مونومر عاملی و مولکول الگو، پلیمریزاسیون یا (تجمع) این زوج مونومر-الگو و خروج الگو از پلیمر تشکیل می شوند [۲۶].

۱-۴ روش های قالب گیری مولکولی

بسته به طبیعت تجمعات بین مونومر عاملی و الگو سه روش مختلف کوالانسی، غیر کوالانسی و روش های نیمه کوالانسی گزارش شده است.

روش کوالانسی؛ تشکیل پیوندهای کوالانسی برگشت پذیر بین قالب و مونومر قبل از پلیمریزاسیون می باشد. روش غیر کوالانسی؛ شکل گیری تعاملات غیر کوالانسی نسبتاً ضعیف به عنوان مثال پیوند

کاربرد گسترده‌تری در آماده سازی حسگرها دارند [۲۲]. انواع حسگرهای زیستی که با استفاده از روش سل-ژل تهیه می‌شوند: حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگر نوری و حسگرهایی که بر اساس دیگر اصول نقل و انتقالات کار می‌کنند.

۱-۲-۴ روش سل-ژل

سل-ژل از هیدرولیز و تراکم ترکیبات آلی-فلزی از جمله؛ الکوکسیدهای سیلیکون مانند تترا متیل سیلان و تترا اتیل ارتو سیلیکات تهیه می‌شود. ماتریس متخلخل سل-ژل حاوی خلل و فرج (یا به اصطلاح حفره) سه بعدی است که عموماً دارای اندازه ۱/۵ تا ۱۰ نانومتر هستند. معمولاً عوامل خارجی بزرگ در این حفره‌ها به دام می‌افتند، اما مولکول‌های کوچک می‌توانند به آسانی به داخل و خارج منافذ نفوذ کنند. به طور معمول پیش ماده با

آب و یک حلال همراه (معمولاً اتانول یا متانول) مخلوط می‌شود تا در نهایت محلولی تک فاز و هموژن تشکیل شود. واکنش هیدرولیز و به دنبال آن پلیمریزاسیون می‌تواند بوسیله استفاده از اسید یا باز مناسب به عنوان کاتالیزور تسریع شود. به همراه پیشرفت واکنش، ویسکوزیته محلول به تدریج افزایش می‌یابد و ژل متخلخل و سفت تشکیل می‌شود. خواص فیزیکی شیمیایی ژل به دست آمده بستگی به پارامترهای فرآیند، نظیر نوع پیش ساز، pH، ماهیت و غلظت کاتالیزور، نسبت مولی H_2O : Si (R)، نوع حلال، دما، روش و مدت خشک شدن دارد [۲۸]. سل-ژل روش شیمیایی مطمئن و با خلوص بالا برای به دست آوردن مواد عامل دار شده در دمای پایین و شرایط شیمیایی خفیف است. خصوصیات میزبانی و شناسایی این مواد و نیز ساختارهای شیمیایی قابل

انعطاف آنها که حاوی بسیاری از سایت‌های فعال است، به راحتی در دسترس هستند [۲۹].

۲-۲-۴ حسگر پلیمرهای قالب مولکولی با استفاده از روش سل-ژل

روش معمولی آماده سازی مولکول‌های پلیمرهای قالب مولکولی (MIPs) شامل پلیمریزاسیون مونومرهای عاملی آلی می‌باشد و بیشتر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه پلیمرهای آلی، کریستال آلی یا پلی اتیلن اکریلیک است. محدودیت شدید این نوع پلیمرهای قالب مولکولی این است که پتانسیل کامل پلیمرهای قالب مولکولی به عنوان یک عنصر اتصال خاص مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. از آنجا که پلیمرهای آلی، معمولاً ضخیم هستند، نفوذ آنالیت در پلیمر نسبتاً ضعیف است و سایت‌های تشخیصی

تماس مستقیم با مبدل‌های نوری یا الکتریکی ندارند. به علت سادگی و قابلیت انعطاف پذیری آن، تکنولوژی سل ژل به طور فزاینده‌ای برای توسعه حسگرهای نوری و بیوحسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۹]، [۲۸].

۵ اهمیت استفاده از حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن

حساسیت و کارایی حسگرهای مبتنی بر MIP به طور مستقیم با تعداد حفره‌های ایجاد شده در سطح حسگر ارتباط دارند. روش قالب‌گیری مولکولی به یک ابزار قدرتمند برای آماده سازی مواد پلیمری با ظرفیت شناسایی بالا تبدیل شده است. پایداری مکانیکی/شیمیایی خوب، آماده سازی آسان و ارزان، انعطاف پذیری برای انتخاب مونومر پلیمریزاسیون و ارزان بودن پلیمر قالب مولکولی حاصل، جایگزین خوبی برای گیرنده های طبیعی است. اگرچه MIPs آماده شده با روش‌های مرسوم انتخاب پذیری بالایی را نشان می‌دهند. اما بعضی از

معایب از جمله پلیمریزاسیون نامنظم، میل کم به اتصال با مولکول هدف به دلیل شلوغی و پوشاندن حفره‌ها، گزینش‌پذیری کم، دسترسی کم به مکان‌ها به جهت تحرک محدود، هم‌چنان وجود دارد که انتخاب‌پذیری پلیمر را به خطر انداخته و باعث کاهش سیگنال آن می‌شود. بنابراین حساسیت هنوز هم یک چالش است. اخیراً ترکیب سطح قالب‌دار شده با مواد نانو، تبدیل به یک راه حل مؤثر برای مشکلاتی که در بالا اشاره شد، شده است. محبوبیت گسترده این مواد می‌تواند با ویژگی‌های اساسی آنها شامل سهولت اصلاح و عامل‌دار کردن سطح، هدایت خوب، زیست‌سازگاری، مساحت سطح بزرگ، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی بالا در ارتباط باشد که نشان دهنده پتانسیل آنها برای کاربردهای مختلف است. از آنجایی که ترکیبات نانو ساختار قالب‌دار شده، دارای ابعاد کوچکی با نسبت بسیار بالای سطح به حجم هستند، بیشتر مولکول‌های الگو یا در قالب یا در جایی نزدیک به سطح آن قرار گرفته‌اند که انتظار می‌رود دارای چندین مزیت قابل توجه به عنوان مثال: حذف کامل‌تر از الگوها، ظرفیت بالای اتصال،

سینتیک سریع‌تر جذب، نسبت به مواد قالب‌دار شده عادی داشته باشد [۳۳-۳۰]. نقاط کوانتومی گرافن دارای گروه‌های عاملی فعال در سطح زیادی هستند که در اکثر مواقع برهمکنش فیزیکی قوی فراهم می‌کند. نسبت سطح به حجم بالا، بار سطح قابل تنظیم و منبع پروتون برای یونیزاسیون شیمیایی باعث پتانسیل‌های تجزیه‌ای بالا به عنوان پایه‌ای مؤثر برای MIP در هنگام تعیین آنالیت هدف در ماتریس‌های پیچیده شده است [۳۳].

بنابراین، تهیه حسگرهای نوری بر پایه‌ی GQD هایی که دارای واکنش حساس و گزینش‌پذیر نسبت به یک هدف خاص هستند، مورد توجه بسیاری قرار گرفت؛ تعداد کمی حسگر فلورسانسی گزینش‌پذیر مبتنی بر نقاط کوانتومی گرافن گزارش شده است [۳۴]. نقاط کوانتومی به دلیل نسبت سطح به حجم بالای خود، گزینه‌ای مناسب برای بستر در تکنولوژی قالب‌گیری مولکولی

(Molecular Imprinting Technology) می‌باشد [۳۵]. با توجه به

عامل‌دار کردن نقاط کوانتومی با پلیمرهای قالب مولکولی دارای اهمیت زیادی می‌باشد. ژل‌های پلیمری، پلیمرهای قالب مولکولی و کامپوزیت‌های پلیمری تعبیه شده بر روی نقاط کوانتومی تاکنون موجب بهبود خاصیت فتولومینسانس شده‌اند. علاوه بر خواص فتولومینسانس نقاط کوانتومی، سبب استفاده آنها در زمینه‌هایی مثل دارورسانی، تصویربرداری زیستی و اندازه‌گیری های زیستی شده‌اند. به تدریج در هر جنبه‌ای از کاربردهای نقاط کوانتومی نفوذ کرده‌اند. از آنجایی که ویژگی فتولومینسانس نقاط کوانتومی به شدت به طبیعت سطح وابسته است، برهم‌کنش‌های بین گونه‌های شیمیایی و سطح نقاط کوانتومی باعث تغییراتی در بازده فتولومینسانس می‌شود. این ویژگی منحصر به فرد نقاط کوانتومی می‌تواند در توسعه روش‌های شناسایی نوری جدید

نسبت سطح به حجم بالاتر سایت‌های بیشتری برای اصلاح با پلیمرهای قالب مولکولی در دسترس است. معمولاً گروه عاملی کربوکسیل برای بستر MIP، تکنیک پرکاربردی است. حدهای تشخیص حسگرهای ایجاد شده توسط این مکانیزم به مقادیر nm رسیده و حساسیت و انتخاب پذیری خوبی برای مولکول‌های هدف دارند [۳۳]. اخیراً، نانو حسگرهای فلورسانسی مبتنی بر نقاط کوانتومی برپایه MIPها پتانسیل بسیار خوبی در شناسایی و تشخیص آنالیت‌های مختلف نشان داده‌اند. پس از ورود گونه‌های آنالیت در حفره‌های MIP، فلورسانس انتشار نقاط کوانتومی تغییر می‌کند. این پدیده برای شناسایی و اندازه‌گیری گونه‌های مختلف آنالیتی مفید است [۳۶]. به عنوان مثال می‌توان به شناسایی متامفتامین (methamphetamine) توسط مجید فراهانی و همکارانش [۳۶]، پارانیتروانیلین (p-nitroaniline) توسط لی و همکارانش [۳۷]، با استفاده از نقاط کوانتومی گرافن بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی اشاره کرد.

بر پایه‌ی نقاط کوانتومی برای آنالیت‌های خاص قابل استفاده باشد. استفاده از نقاط کوانتومی برای تعیین دقیق آنالیت‌های مهم، هنوز در مراحل اولیه است و به طور پیوسته رو به افزایش است [۳۸]. بنابراین عامل‌دار کردن نقاط کوانتومی با پلیمرها بازده کوانتومی را افزایش می‌دهد [۳۹].

۶ نتیجه گیری

تشخیص و اندازه‌گیری مقادیر خیلی کم بعضی از مواد امری مهم و حیاتی می‌باشد. پلیمرهای قالب مولکولی که در واقع آنتی‌بادی‌های مصنوعی می‌باشند برای شناسایی، استخراج و حتی اندازه‌گیری ملکول‌های هدف مورد استفاده قرار می‌گیرند، حفرات سطحی پلیمر از لحاظ شکل، اندازه، موقعیت و گروه‌های عاملی مشابه مولکول هدف هستند. بنابراین قادر به شناسایی‌گزینه‌ی مولکول هدف

مورد نظر می‌باشند. عملکرد بهتر نقاط کوانتومی گرافن در شناسایی و بررسی ترکیبات مختلف نسبت به رنگ-های متداول آلی در مطالعات مختلف به اثبات رسیده است. همچنین دارای روش تهیه آسان و قابلیت حل شدن در محیط آبی می‌باشند. جهت حساسیت و گزینه‌پذیری بالای نقاط کوانتومی گرافن از پلیمرهای قالب مولکولی استفاده می‌شود. بنابراین حسگر پلیمرهای قالب مولکولی بر پایه نقاط کوانتومی گرافن علاوه بر حساسیت و گزینه‌پذیری بالا دارای سمیت پایین و روش تهیه آسان و سریع می‌باشند.

مراجع

- [1] B. Zheng, H. Fu, J. P. Berry, and B. McCord, "A rapid method for separation and identification of

- Solid-Phase Extraction Method,” *J. Appl. Lab. Med. An AACC Publ.*, vol. 1, no. 6, pp. 637–648, **2017**.
- [5] Y. Hernández, M. G. Lobo, and M. González, “Determination of vitamin C in tropical fruits: A comparative evaluation of methods,” *Food Chem.*, vol. 96, no. 4, pp. 654–664, **2006**.
- [6] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, and S. T. Lee, “Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 46, pp. 24230–24253, **2012**.
- [7] X. Michalet *et al.*, “Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics,” *Science (80-.)*, vol. 307, no. 5709, pp. 538–544, **2005**.
- [8] D. Pacheco-Alvarez, R. S. Solórzano-Vargas, and A. L. Del Río, “Biotin in metabolism and its relationship to human disease,” *Arch. Med. Res.*, vol. 33, no. 5, pp. 439–447, **2002**.
- [9] A. Cayuela, M. L. Soriano, C. Carrillo-Carrión, and M. Valcárcel, “Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 7, pp. 1311–1326, **2016**.
- [10] M. Holzinger, A. Le Goff, and S. Cosnier, “Nanomaterials for biosensing applications: A review,” microcystins using capillary electrophoresis and time-of-flight mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1431, pp. 205–214, **2016**.
- [2] D. Mendil, Z. Demirci, O. D. Uluozlu, M. Tuzen, and M. Soylak, “A new separation and preconcentration method for selenium in some foods using modified silica gel with 2,6-diamino-4-phenil-1,3,5-triazine,” *Food Chem.*, vol. 221, pp. 1394–1399, **2017**.
- [3] M. A. Farajzadeh, B. Feriduni, and M. R. Afshar Mogaddam, “Development of a new extraction method based on counter current salting-out homogenous liquid-liquid extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction: Application for the extraction and preconcentration of widely used pesticides from fruit ,” *Talanta*, vol. 146, pp. 772–779, **2016**.
- [4] T. A. Sandvik, A. Husa, M. Buchmann, and E. Lundanes, “Routine Supercritical Fluid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Method for Determination of Vitamin K1 Extracted from Serum with a 96-Well

pp. 734–738, **2010**.

[16] Y. Li *et al.*, “An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 6,

pp. 776–780, **2011**.

[17] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, and C. Li, “Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 31,

pp. 3686–3699, **2012**.

[18] S. Chen, X. Hai, C. Xia, X. W. Chen, and J. H. Wang, “Preparation of excitation-independent photoluminescent graphene quantum dots with visible-light excitation/emission for cell imaging,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 47,

pp. 15918–15923, **2013**.

[19] Y. Sun *et al.*, “Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite with tunable fluorescence properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 24,

pp. 9907–9913, **2013**.

[20] M. Mehrzad-Samarin, F. Faridbod, A. S. Dezfuli, and M. R. Ganjali, “A novel metronidazole fluorescent

Front. Chem., vol. 2, no. AUG,

pp. 1–10, **2014**.

[11] S. Zhu *et al.*, “Surface chemistry routes to modulate the photoluminescence of graphene quantum dots: From fluorescence mechanism to up-conversion bioimaging applications,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 22,

pp. 4732–4740, **2012**.

[12] J. C. Bonilla, F. Bozkurt, S. Ansari, N. Sozer, and J. L. Kokini, “Applications of quantum dots in Food Science and biology,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 53, pp. 75–89, **2016**.

[13] J. K. Jaiswal and S. M. Simon, “Potentials and pitfalls of fluorescent quantum dots for biological imaging,” *Trends Cell Biol.*, vol. 14, no. 9,

pp. 497–504, **2004**.

[14] S. Bak, D. Kim, and H. Lee, “Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 16, no. 9, pp. 1192–1201, **2016**.

[15] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, and M. Wu, “Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 6,

- Detection: New Trends,” *Am. J. Anal. Chem.*, vol. 03, no. 03, pp. 210–232, **2012**.
- [26] E. Turiel and A. Martín-Esteban, “Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 668, no. 2, pp. 87–99, **2010**.
- [27] A. Martín-Esteban, “Molecularly-imprinted polymers as a versatile, highly selective tool in sample preparation,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 169–181, **2013**.
- [28] Z. H. Meng, *Molecularly Imprinted Sol-Gel Sensors*. **2012**.
- [29] S. N. Tan, “Biosensors Based on Sol – Gel-Derived Materials,” pp. 471–489, **2011**.
- [30] Kuilla, T., et al., “Recent advances in graphene based polymer composites”. *Progress in polymer science*, 35(11): p. 1350-1375, **2010**.
- [31] Y. He, T. Yang, H. Mo, T. Chen, J. Feng, W. Zhang, “Low-cost potentiometric sensor based on a molecularly imprinted polymer for the rapid determination of matrine in herbal medicines”, *Instrum. Sci. Technol*, pp. 1–16, **2019**.
- [32] Y. Lai, C. Zhang, Y. Deng, G. Yang, S. Li, C. Tang, N. He, “A novel α -nanosensor based on graphene quantum dots embedded silica molecularly imprinted polymer,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 92, no. August, pp. 618–623, **2017**.
- [21] H. Chen, L. Lin, H. Li, and J. M. Lin, “Quantum dots-enhanced chemiluminescence: Mechanism and application,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 263–264, no. 1, pp. 86–100, **2014**.
- [22] D. R. Kryscio and N. A. Peppas, “Critical review and perspective of macromolecularly imprinted polymers,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 2, pp. 461–473, **2012**.
- [23] Y. Fuchs, O. Soppera, and K. Haupt, “Photopolymerization and photostructuring of molecularly imprinted polymers for sensor applications-A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 717, pp. 7–20, **2012**.
- [24] G. Guan, B. Liu, Z. Wang, and Z. Zhang, “Imprinting of molecular recognition sites on nanostructures and its applications in chemosensors,” *Sensors*, vol. 8, no. 12, pp. 8291–8320, **2008**.
- [25] A. Sassolas, B. Prieto-Simón, and J.-L. Marty, “Biosensors for Pesticide

- [37] Cai, L., Zhang, Z., Xiao, H., Chen, S., & Fu, J. An eco-friendly imprinted polymer based on graphene quantum dots for fluorescent detection of p-nitroaniline. *RSC Advances*, 9 (71), pp.41383-41391, **2019**.
- [38] J. Yuan, W. Guo, and E. Wang, "Utilizing a CdTe quantum dots-enzyme hybrid system for the determination of both phenolic compounds and hydrogen peroxide," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 4, pp. 1141–1145, **2008**.
- [39] Y. Zhou, S. K. Sharma, Z. Peng, and R. M. Leblanc, "Polymers in carbon dots: A review," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 2, p. 67, **2017**.
- fetoprotein-MIP immunosensor based on AuNPs/PTh modified glass carbon electrode", *Chin. Chem. Lett*, 30, pp. 160–162, **2019**.
- [33] Beluomini, Maísa Azevedo, et al. "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials: A review." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840, pp.343–366, **2019**.
- [34] C. Chen, D. Zhao, T. Hu, J. Sun, X. Yang, "Highly fluorescent nitrogen and sulfur codoped graphene quantum dots for an inner filter effect-based cyanide sensor", *Sensors Actuators B Chem.* 241, pp. 779–788, **2017**.
- [35] G. Díaz-Díaz, D. Antuña-Jiménez, M. Carmen Blanco-López, M. Jesús Lobo-Castañón, A. J. Miranda-Ordieres, and P. Tuñón-Blanco, "New materials for analytical biomimetic assays based on affinity and catalytic receptors prepared by molecular imprinting," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 33, pp. 68–80, **2012**.
- [36] Masteri-Farahani, M., Mashhadi-Ramezani, S. and Mosleh, N. Molecularly imprinted polymer containing fluorescent graphene quantum dots as a new fluorescent nanosensor for detection of methamphetamine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, p.118021, **2020**.

Abstract

An important part of molecular markers identification has been performed by sophisticated laboratory methods. What is visible today is referred to exploit the achievements and combine them as new available technologies. To accomplish this goal, we need to develop technologies of 1 to 100 nm to help imagine and sense the interactions between the receptors and specific components. Graphene quantum dots have been developed with easy production methods, biocompatibility, and low toxicity and have been applicable in all fields. This type of quantum dots contains carboxylic acid functional groups on their surfaces, which are interchangeable with other functional groups and have a high solubility in water. It also makes them appropriate for functionalizing with various organic materials such as polymers. Molecular imaging is a fast and accurate method for molecule detection and it is one of the most important methods for molecule detection and quantification. Molecularly imprinted polymer based on graphene quantum dots have been had high-performance applications in most fields of detection and measurement, due to their high selectivity and sensitivity as well as solubility in aqueous media.