جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية / كلية العلوم

قسم الكيمياء

مستشعر فلوري للكشف عن المحللات الحيوية في المحاليل المائية

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية العلوم / جامعة القادسية كجزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء

من قبل

حنين غانم بهلول

بكالوريوس كيمياء 2016

بإشراف

أ. د. بسام فرعون عبد الفرحاني

1448هـ

2026م


أعوذ بالله من الشيطان الرجيم
بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين ٢
الرحمن الرحيم ٣ مالك يوم الدين ٤
إياك نعبد وإياك نستعين ٥
اهدنا الصراط المستقيم ٦
صراط الذين أنعمت عليهم
غير المغضوب عليهم ولا الضالين ٧
سورة الفاتحة

إقرار المشرف

أقُرِ أن إعداد هذه الرسالة الموسومة بـ **(مستشعر فلوري للكشف عن المحللات الحيوية في المحاليل المائية)**، التي قدمتها طالبة الماجستير **(حنين غانم بهلول)** قد جرت بإشرافي في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة القادسية وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء/ الكيمياء التحليلية.

التوقيع:

الاسم: أ.د. بسام فرعون عبد الفرحاني

اللقب العلمي: أستاذ

التاريخ: / / ٢٠٢٦

إقرار رئيس القسم / مقرر لجنة الدراسات العليا، بناء على التوصيات المقدمة من قبل المشرف أرشح هذه الرسالة للمناقشة.

رئيس قسم الكيمياء

التوقيع:

الاسم: أ.د. بسام فرعون عبد الفرحاني

اللقب العلمي: أستاذ

التاريخ: / / ٢٠٢٦

إقرار المقوم اللغوي

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ **(مستشعر فلوري للكشف عن المحللات الحيوية في المحاليل المائية)**، التي قدمتها طالبة الماجستير **(حنين غانم بهلول)** في قسم الكيمياء في كلية العلوم – جامعة القادسية، قد راجعتها، وأقر بأنها صالحة للمناقشة من الناحيتين اللغوية والتعبيرية.

الاسم: م.د. حامد عبد الرضا جبار

اللقب العلمي: مدرس

مكان العمل: جامعة القادسية/ كلية العلوم

التاريخ: / /2026

إقرار المقوم العلمي الأول

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ **(مستشعر فلوري للكشف عن المحللات الحيوية في المحاليل المائية)**، التي قدمتها طالبة الماجستير **(حنين غانم بهلول)** في قسم الكيمياء في كلية العلوم – جامعة القادسية، قد راجعتها، وأقر بأنها صالحة للمناقشة من الناحية العلمية.

الاسم: أ.م.د. معتز عدنان علي

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

مكان العمل: جامعة النهرين/ المعهد العالي للعلوم العدلية (الجنائية – المدنية)

التاريخ: / /2026

إقرار المقوم العلمي الثاني

أشهد أن هذه الرسالة الموسومة بـ **(مستشعر فلوري للكشف عن المحللات الحيوية في المحاليل المائية)**، التي قدمتها طالبة الماجستير **(حنين غانم بهلول)** في قسم الكيمياء في كلية العلوم – جامعة القادسية، قد راجعتها، وأقر بأنها صالحة للمناقشة من الناحية العلمية.

الاسم: أ.م.د. عادل احمد عواد حمود

اللقب العلمي: أستاذ مساعد

مكان العمل: الجامعة المستنصرية/ كلية العلوم

التاريخ: / /2026

إقرار لجنة المناقشة

نشهد نحن رئيس وأعضاء لجنة المناقشة، أننا اطلعنا على الرسالة الموسومة بـ **(مستشعر فلوري للكشف عن المحللات الحيوية في المحاليل المائية)**، التي قدمتها طالبة الماجستير **(حنين غانم بهلول)**، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في (علوم الكيمياء/ الكيمياء التحليلية)، وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وفيما له علاقة بها، ونعتقد أنها جديرة بالقبول للحصول على شهادة ماجستير في علوم الكيمياء/ الكيمياء التحليلية بتقدير ( ).

التوقيع:

الاسم: أ.د. زينا محمد كاظم

اللقب العلمي: أستاذ

مكان العمل: جامعة القادسية/ كلية العلوم

التاريخ: / /2026

رئيساً

التوقيع:

الاسم: أ.د. زينب طارق ابراهيم

اللقب العلمي: أستاذ

مكان العمل: جامعة القادسية/ كلية العلوم

التاريخ: / /2026

عضواً

التوقيع:

الاسم: م.د. يعرب جواد سهر

اللقب العلمي: مدرس

مكان العمل: جامعة القادسية/ كلية العلوم

التاريخ: / /2026

عضواً

التوقيع:

الاسم: أ.د. بسام فرعون عبد

اللقب العلمي: استاذ

مكان العمل: جامعة القادسية/ كلية العلوم

التاريخ: / /2026

عضواً ومشرفاً

صدقت في عمادة كلية العلوم في جامعة القادسية.

التوقيع:

الاسم:

التاريخ: / /2026

الإهداء

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ

إلى مولاي باب الحوائج

الإمام موسى الكاظم (عليه السلام)

وإلى سيدي ومولاي

صاحب العصر والزمان

(عجل الله تعالى فرجه الشريف)

أهدي ثمرة جهدي المتواضع،

راجية القبول والتوفيق،

وأن يكون هذا العمل خالصاً لوجه الله تعالى،

وتحت رعايته المباركة

الشكر والتقديـــر

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى الأستاذ الدكتور بسام فرعون عبد، لما قدمه من دعمٍ علمي وتوجيهاتٍ قيّمة ومتابعةٍ مستمرة طوال مدة إعداد هذا البحث، فله مني خالص التقدير والاحترام.

كما أتقدم بالشكر والتقدير إلى م.د. نورا حسين حران، لما قدمته من تعاونٍ ومساعدةٍ علميةٍ قيّمة، وأتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى **عمادة كلية العلوم في جامعة القادسية، وإلى رئاسة قسم الكيمياء**، لما بذلوه من جهود علمية مباركة.

وأتقدم بكل الحب والتقدير إلى والدي العزيز، حفظه الله وأطال في عمره، لما كان له من دعمٍ وتشجيعٍ دائم، وإلى والدتي الكريمة، سندي ونور حياتي، لما غمرتني به من حبٍ ودعاءٍ واهتمام، وإلى زوجي العزيز، لدعمه ووقوفه إلى جانبي طوال مدة الدراسة، كما أتقدم بخالص الشكر والامتنان إلى عائلتي الكريمة، لما قدموه من محبةٍ ودعمٍ متواصل.

وفي الختام، أشكر كل من ساهم في مساعدتي ومساندتي خلال مسيرتي الدراسية.

الخلاصة

تُعَدّ الجسيمات النانوية الفضية (Silver nanoparticles, AgNPs) من أكثر المواد النانوية ديناميكيةً وإثارةً للاهتمام نظراً لخصائصها البيولوجية والفيزيائية-الكيميائية الاستثنائية. تم تحضير الجسيمات النانوية باستخدام حامض التانيك بوصفه عامل اختزال ومثبت بطريقة اختزال كيميائية بسيطة وصديقة للبيئة، تم الحصول على معلوماتها البنيوية باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية (XRD)، ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، وتحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، ومطيافية التألق الفلوري. أظهرت نتائج التوصيف نجاح تحضير الجسيمات النانوية الفضية، حيث أكدت نتائج XRD امتلاكها بنية بلورية مكعبة متمركزة الوجوه (FCC) بمتوسط حجم بلوري يقارب 23nm، بينما أظهر تحليل FTIR وجود مجاميع وظيفية مسؤولة عن اختزال أيونات الفضة وتثبيت الجسيمات النانوية. كما أكد تحليل EDX أن الفضة هي العنصر الرئيس في العينة، في حين بينت صور SEM أن الجسيمات تمتلك شكلاً شبه كروي مع توزيع متجانس نسبياً، وتراوح حجمها بين 47 nm–91 nm. وأظهرت أطياف التألق الفلوري قمة إثارة عند 363nm وقمة انبعاث عند 440 nm، مما يدل على امتلاك الجسيمات النانوية خصائص فلورية مميزة تؤهلها للاستخدام في تطبيقات الاستشعار واستخدمت كمنصة استشعار فلورية للكشف الانتقائي عن أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في المحاليل المائية والبول الصناعي.

وقد أظهرت انتقائيةً ملحوظةً لأيونات الحديديك (Fe^{+3}) مقارنةً بأيونات المعادن الأخرى في المحلول المائي. وأظهرت شدة الفلورة علاقةً عكسيةً مع تركيز أيونات الحديديك (Fe^{+3}). وأظهر منحنى المعايرة انحداراً خطياً (R^2) ضمن نطاق التركيز المحدد من 50-250 µmol L^{-1} (R^2 = 0.9950) ، وبين 500–2000 µmol L^{-1} في البول الصناعي .(R^2 = 0.9908) وبلغ حد الكشف (LOD) µmol L^{-1} 0.207968في المحاليل المائية و1.516784 µmol L^{-1} في البول الصناعي، مما يدل على كفاءة النظام التحليلي وحساسيته في الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي.

قائمة المحتويات

الموضوع	الصفحة
الخلاصة	I
قائمة المحتويات	II-III
قائمة الجداول	IV
قائمة الاشكال	IV-V
قائمة الرموز والمختصرات	V-VI

الفصل الأول: المقدمة		
1.1	المقدمة	3-2
1.2	جسيمات الفضة النانوية	5-4
1.3	تحضير الجسيمات النانوية الفضية	12-5
1.3.1	الطرق الفيزيائية	8-7
1.3.1.1	طريقة الطحن الكروي	7
1.3.1.2	طريقة الاستنصال بالليزر	7
1.3.1.3	طريقة الترسيب الفيزيائي للبخار	8
1.3.1.4	طريقة التفريغ القوسي الكهربائي	8
1.3.2	الطرائق الكيميائية	10-8
1.3.2.1	طريقة الاختزال الكيميائي	9
1.3.2.2	طريقة التحضير الكهروكيميائي	9
1.3.2.3	طريقة التحضير بمساعدة الموجات الدقيقة	9
1.3.2.4	طريقة الاختزال الضوئي	10
1.3.2.5	طريقة تقنية المستحلبات الدقيقة	10
1.3.3	التحضير الحيوي للجسيمات النانوية الفضية	12-11
1.4	خصائص جسيمات الفضة النانوية	14-12
1.5	السمية	15-14
1.6	العوامل المؤثرة في تحضير جسيمات الفضة النانوية	16-15

1.7	العوامل المؤثرة في استقرار جسيمات الفضة النانوية	18-17
1.8	مبدا مطيافية الفلورة	21-18
1.8.1	العوامل المؤثرة في الفلورة	21-20
1.9	مراجعة الادبيات	24-21
1.9.1	الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في المحاليل المائية	23-21
1.9.2	الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في البول الصناعي	24-23
1.10	اهداف البحث	25-24
الفصل الثاني: الجزء العملي		
2.1	المواد الكيميائية المستعملة	27
2.2	الأجهزة المستخدمة	28
2.3	التقنيات المستخدمة للمواد النانوية المحضَّرة	29
2.4	تحضير جسيمات الفضة النانوية المغلفة بحامض التانيك (TA-AgNPs)	30
2.5	إجراء الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في الوسط المائي	31
2.6	إجراء الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في عينات البول الاصطناعي	32-31
الفصل الثالث – النتائج والمناقشة		
3-1	توصيف جسيمات الفضة النانوية	39-34
3-1-1	تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) للفضة النانوية	36-34
3-1-2	تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء(FT-IR)	36
3-1-3	تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة(EDX)	37
3-1-4	المجهر الإلكتروني الماسح(SEM)	39-38
3-2	التحليل البصري للجسيمات النانوية الفضية المحضّرة	40-39
3-2-1	التحليل الطيفي للفلورية	40-39
3-3	الكشف الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي المائي (Fe^{+3})	45-40
3-3-1	الكشف الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي المائي (Fe^{+3}) في المحلول المائي	43-40
3-3-2	الكشف الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي المائي (Fe^{+3}) في البول الصناعي	45-44
الفصل الرابع – الاستنتاجات والعمل المستقبلي		

قائمة الجداول

التسلسل	الموضوع	الصفحة
2-1	المواد المستخدمة في الدراسة	27
2-2	الاجهزة المستخدمة في الدراسة	28
1-3	نتائج تحليل حيود الاشعة السينية وحسابات الحجم البلوري والتباعد البيني لجسيمات الفضة النانوية	35

قائمة الاشكال

التسلسل	الموضوع	الصفحة
1–1	طرق تحضير الجسيمات النانوية الفضية باستخدام نهجي الأعلى إلى الأسفل والأسفل إلى الأعلى، عبر الطرق الفيزيائية والكيميائية والحيوية	6
1–2	توضيح الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية الفضية	14
1–3	يوضح العوامل المختلفة المؤثرة في تحضير واستقرار الجسيمات النانوية الفضية،	15
1–4	مخطط جابلونسكي الذي يوضح المبدأ الأساسي لمطيافية الفلورة	18
1–5	المكونات الأساسية لمطيافية الفلورة.	19
2-1	جسيمات الفضة النانوية بعد عملية التجفيف باستخدام جهاز التجفيف بالتجميد (Freeze Dryer)	30
3-1	نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لجسيمات الفضة النانوية المحضرة باستخدام إشعاع Cu-Kα	34
3-2	طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR spectrum) لجسيمات الفضة النانوية المحضرة.	37
3-3	طيف تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs)والذي يوضح وجود عنصر الفضة (Ag) كعنصر رئيسي في العينة.	38
3-4	صور SEM للشكل والبنية السطحية وتوزيع واحجام الجسيمات النانوية الفضية.	39
3-5	أطياف الفلورية لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) للإثارة والانبعاث.	40
3-6	طيف الفلورة للجسيمات النانوية الفضية بوجود أيونات معدنية مختلفة التركيز	41
3-7	شدة الفلورة النسبية لـ AgNPsفي وجود أيونات مختلفة (العمود الأزرق) وفي وجود أيون الحديد (III) (العمود الأحمر).	41
3-8	مخطط ستيرن–فولمر 1-(F_0/F) مقابل تركيز Fe^{+3} للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي باستخدام الفضة النانوية	42
3-9	أطياف الفلورية للجسيمات النانوية الفضية عند تراكيز مختلفة من أيون الحديد الثلاثي.	42
3-10	العلاقة الخطية بين كفاءة إخماد الفلورية وتراكيز الجسيمات النانوية الفضية ضمن المدى 50–200 µmol L^{-1}	43
3- 11 A	العلاقة الخطية بين نسبة F_0/F وتركيز Fe (III) ضمن مدى التراكيز (500 - 2000 µmol L^{-1})	44

3- 11 B	العلاقة الخطية بين F_0/F وتركيز Fe (III) ضمن مدى (2000 - 500 µmol L^{-1}).	45
3- 12	أطياف الفلورية لـ AgNPs عند تراكيز مختلفة من Fe^{+3} المحضّرة في البول الصناعي	45

قائمة الرموز والمختصرات

المختصر	الاسم باللغة العربية	الاسم باللغة الإنكليزية
MNPs	الجسيمات النانوية المعدنية	Metal nanoparticles
AgNPs	الجسيمات النانوية الفضية	Silver nanoparticles
MRI	التصوير بالرنين المغناطيسي	Magnetic Resonance Imaging
SPR	رنين البلازمون السطحي	Surface Plasmon Resonance
$AgNO_3$	نترات الفضة	Silver Nitrate
T–A	حامض التانيك	Tannic Acid
LOD	حد الكشف	Limit of Detection
LOQ	حد التقدير الكمي	Limit of Quantification
XRD	حيود الأشعة السينية	X-ray Diffraction
FESEM	المجهر الإلكتروني الماسح بالانبعاث الحقلي	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FTIR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
TA-AgNPs	جسيمات الفضة النانوية المُحضَّرة باستخدام حمض التانيك	Tannic Acid–Silver Nanoparticles
EDX	مطيافية الأشعة السينية المشتتة للطاقة	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
LSPR	الرنين السطحي الموضعي للبلازمون	Localized Surface Plasmon Resonance
FCC	المكعب متمركز الوجوه	Face-Centered Cubic
FWHM	العرض الكامل عند نصف القيمة العظمى	Full Width at Half Maximum

الفصل الأول

المقدمـــــــة

1.1 المقدمة

تُعَدّ الجسيمات النانوية المعدنية(Metal nanoparticles) ، نظراً لخصائصها البيولوجية والفيزيائية-الكيميائية الاستثنائية، محطَّ اهتمامٍ متزايد لاستخدامها كمكوّنات ناشئة في العديد من التطبيقات المختلفة(1). ومن بين هذه الجسيمات، تُعَدّ الجسيمات النانوية الفضية (Silver nanoparticles, AgNPs) من أكثر المواد النانوية ديناميكيةً وإثارةً للاهتمام، إذ حظيت باهتمامٍ كبير في مجال تقنية النانو(2). وقد أظهرت جسيمات الفضة النانوية ومركّباتها النانوية إمكانات هائلة وتطبيقات بارزة في مجالات متعددة، لا سيما في العلاجات الطبية الحيوية، وعوامل التباين في التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI)، وأنظمة توصيل الأدوية، والأجهزة الطبية الحيوية المستخدمة في الكشف عن العديد من الأمراض والمضاعفات الخطيرة(3). علاوةً على ذلك، فإن التطبيقات الطبية الحيوية وغيرها من الاستخدامات المتعددة لجسيمات الفضة النانوية جديرةٌ بالذكر، إذ أصبحت مادةً متقدمة تحظى باهتمام المستهلكين. وقد اكتسبت هذه الجسيمات شعبيةً واسعة في القطاعات الصناعية، بما في ذلك صناعة المنسوجات، والصناعات الغذائية، ومنتجات النظافة النسائية، ومنتجات الرعاية الصحية، ومستحضرات التجميل، ومحطات تنقية المياه، ومجالات التحكم في التلوث البيئي. كما تُستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الحرارية والإلكترونية والهندسية ومجالات الطاقة والتطبيقات المرتبطة بالمجالات المغناطيسية (4،5). يعود سبب نجاح جسيمات الفضة النانوية إلى امتلاكها مزيجاً متميزاً من الخصائص الفيزيائية والكيميائية. فهي تتميز بنسبة مساحة سطح إلى حجم كبير، وإمكانية الارتباط بروابط ذات وظائف متنوعة للحصول على خصائص مُصمَّمة حسب الطلب، إضافةً إلى سُمّيتها تجاه مسببات الأمراض، وقدرتها على قتل الخلايا السرطانية، وخصائصها التحفيزية (4،6). ويُعَدّ رنين البلازمون السطحي (Surface Plasmon Resonance, SPR) الخاصية الرئيسة للجسيمات النانوية المعدنية، والتي تتأثر بعدة عوامل مثل شكل الجسيمات وحجمها وثابت العزل للوسط التفاعلي. وتُظهِر جسيمات الفضة النانوية قمم SPR ضمن المدى 400–480nm(7). كما أن معاملات الانطفاء لهذه الجسيمات أعلى بمقدار 10^5 إلى 10^6 مرة مقارنةً بالكروموفورات الجزيئية التقليدية. ونظراً لضعف الاقتران مع الانتقالات بين الروابط، يكون رنين البلازمون السطحي للفضة أكثر شدةً مقارنةً بغيرها من الجسيمات النانوية المعدنية. ويمكن أيضاً تعديل تردد SPR لجسيمات الفضة من المجال المرئي إلى القريب من الأشعة تحت الحمراء عبر التحكم في الشكل والحجم. وقد أدّت هذه الخصائص الفريدة إلى تشجيع العديد من الدراسات والتطبيقات. بالإضافة إلى ذلك، تُعَدّ المركبات المعتمدة على الفضة أقل تكلفةً بكثير مقارنةً بتلك المعتمدة على الذهب، مما يجعل جسيمات الفضة النانوية فئةً مهمة من المواد النانوية. تمت دراسة عدة طرق لتحضير جسيمات الفضة النانوية، وهي الطريقة الفيزيائية، الطريقة الكيميائية، الطريقة الضوئية الكيميائية، والطريقة الحيوية. ولكل طريقة مزايا وتحديات

خاصة، من أبرزها التكلفة وقابلية التوسّع وتوزيع حجم الجسيمات، ومن بين هذه الطرق، تُعَدّ الطرق الكيميائية الأكثر استخداماً لتحضير جسيمات الفضة النانوية، نظراً لسهولتها النسبية. في الآونة الأخيرة، ازداد الاهتمام بتحضير جسيمات الفضة النانوية بطرق صديقة للبيئة. واستجابةً للحاجة إلى تصنيع مستدام للمواد النانوية، تم تطوير العديد من الطرق الجديدة القائمة على الاختزال الحيوي المستوحى من الطبيعة(8–9)، والتي تُعرف عموماً بالطرق الحيوية. وقد تم استخدام العديد من الكائنات والمواد الحيوية غير التقليدية في اختزال أيونات المعادن، مثل البكتيريا والفطريات والطحالب والأحماض الأمينية البسيطة والسكريات والبوليمرات القابلة للتحلل والفيتامينات والمستخلصات النباتية (8-10). تتميّز هذه المواد المستخدمة في إنتاج الجسيمات النانوية بمزايا عدة، منها كونها صديقة للبيئة، وأقل سمّية، وقابلة لإعادة التدوير، وآمنة، خاصةً عند استخدامها في تقنيات الغذاء والطب(11). كما تتوافق الطرق الحيوية مع مبادئ الكيمياء الخضراء، مثل استخدام المواد الأولية المتجددة وغير الخطرة، وتقليل إنتاج النفايات، واستخدام مذيبات صديقة للبيئة، وخفض استهلاك الطاقة (12–13). وبالتالي شهد هذا المجال تطوراً ملحوظاً نحو ابتكار استراتيجيات مستدامة ومعايير لإنتاج مواد نانوية صديقة للبيئة (14–15). وقد تم تحضير هذه المواد النانوية بما يتوافق مع مبادئ الكيمياء الخضراء (16–17)، مما يفتح آفاقاً جديدة لتطوير جسيمات فضة نانوية خضراء يمكن استخدامها في تطبيقات متعددة.

وقد شهدت الجسيمات النانوية الفضية تطوراً ملحوظاً في طرائق تحضيرها عبر العقود الماضية، الأمر الذي أسهم في توسيع نطاق تطبيقاتها المختلفة. تاريخياً، يمتلك تحضير الجسيمات النانوية الفضية (Silver nanoparticles, AgNPs) سجلاً علمياً طويلاً يمتد لأكثر من 120 عاماً، إذ أشار Lea عام 1889 إلى تحضير غرويات الفضة المثبتة بالسترات، والتي تُعَدّ من أوائل الدراسات المتعلقة بالجسيمات النانوية الفضية. وفي بدايات القرن العشرين، تم توثيق استخدام البروتينات كعوامل تثبيت لجسيمات الفضة النانوية، ثم تتابعت الدراسات لتطوير طرائق جديدة لتحضيرها. وفي عام 1953 تم تطوير جسيمات فضة نانوية مثبتة بالجيلاتين بأحجام تراوحت بين 2–20 nm، الأمر الذي مثّل خطوةً مهمة في مجال التصنيع المنظم للجسيمات النانوية. وقد أسهم التطور المستمر في طرائق التحضير خلال العقود اللاحقة في بناء قاعدة علمية واسعة حول تصنيع الجسيمات النانوية الفضية وخصائصها وتطبيقاتها المختلفة (18).

1.2 جسيمات الفضة النانوية

إن الاهتمام المتزايد بجسيمات الفضة النانوية والاستكشاف المكثف لخصائصها البيولوجية والكيميائية ينبعان من خصائصها الفريدة وتعدد مجالات تطبيقها. وعلى الرغم من أن الجسيمات النانوية المعدنية المشتقة من النحاس والحديد والذهب والبلاتين والبلاديوم والفضة قد خضعت لدراسات واسعة، فإن جسيمات الفضة النانوية حظيت باهتمام استثنائي في السنوات الأخيرة، ويُعزى ذلك إلى خصائصها الفيزيائية والكيميائية المتميزة التي دفعتها إلى مقدمة العديد من التطبيقات العلمية والطبية.

تتكون جسيمات الفضة النانوية عادةً من نحو 20 إلى 15000 ذرة فضة، ويبلغ قطرها أقل من 100 nm. وتمنحها النسبة العالية لمساحة السطح إلى الحجم قدرةً كبيرة على تعزيز تفاعليتها وكفاءتها في التفاعلات التحفيزية، فضلاً عن إظهارها نشاطاً قوياً مضاداً للميكروبات حتى عند التراكيز المنخفضة.

علاوةً على ذلك تتميز جسيمات الفضة النانوية بانخفاض تكلفتها، وقد أظهرت مستويات محدودة من السمية الخلوية والاستجابات المناعية، مما يجعلها مرشحة واعدة في العديد من التطبيقات الطبية الحيوية، مثل توصيل الأدوية، والتصوير الطبي، والتشخيص الجزيئي. كما تُستخدم في التطبيقات العلاجية، بما في ذلك الشبكات الجراحية، وضمادات الجروح، وتسريع التئامها.

وقد ازداد الاهتمام البحثي بهذه الجسيمات نتيجةً لإمكانية التحكم في عمليات التنوية والنمو باستخدام مجموعة متنوعة من الكواشف الاصطناعية، إضافةً إلى إمكانية تعديلها وظيفياً من خلال عوامل تغليف جزيئية، مثل البروتينات والمجاميع الكيميائية المختلفة، بما يسمح بتوجيهها نحو تطبيقات محددة (19). كما يمكن تعديل جسيمات الفضة النانوية بشكل انتقائي باستخدام هذه العوامل، مما يعزز من مرونتها وتعدد استخداماتها في التطبيقات الموجهة.

وقد أسهم نشاط جسيمات الفضة النانوية ضد المكروبات في توسيع نطاق استخدامها في العديد من التطبيقات، مثل الطلاءات المضادة للبكتيريا، وأنظمة تنقية المياه، وضمادات الجروح(20).

وتظُهر جسيمات الفضة النانوية خصائص بصرية وكهربائية استثنائية، ويعُزى ذلك إلى خصائصها الفيزيائية والكيميائية، والتي تتأثر بعوامل متعددة تشمل الحجم والشكل والتركيب. ومن أبرز هذه الخصائص ظاهرة رنين البلازمون السطحي، والتي تحدث نتيجة تذبذب إلكترونات التوصيل على سطح الجسيمات النانوية عند تعرضها للضوء، مما يؤدي إلى امتصاص وتشتيت ضوئي ملحوظ.

ويتأثر رنين البلازمون السطحي بشكل كبير بحجم الجسيمات وشكلها والوسط المحيط بها، مما يتيح إمكانية ضبط الاستجابة البصرية ضمن نطاق الطيف المرئي. وفي الجسيمات النانوية الفضية صغيرة الحجم، يظهر أعلى امتصاص عند طول موجي يقارب 400 nm ضمن نطاق الأشعة فوق البنفسجية–المرئية، حيث تعُد هذه الخاصية عاملاً مهماً في تحسين الأداء(21).

يسهم صِغر حجم جسيمات الفضة النانوية في تمكينها من اختراق الأغشية الخلوية بسهولة، مما يعزز من كفاءتها في إيصال العوامل العلاجية بشكل موجَّه إلى خلايا أو أنسجة محددة. كما تظُهر هذه الجسيمات توافقاً حيوياً مناسباً ومستويات منخفضة من السمية، مما يجعلها مناسبة لمجموعة واسعة من التطبيقات البيولوجية.

وتتيح هذه الخصائص المعتمدة على الحجم قدرة الجسيمات النانوية الفضية على التفاعل مع الأنظمة البيولوجية، مما يسهل نفاذها إلى داخل الخلايا ويعزز نشاطها داخل الحيز الخلوي(22) .

1.3 تحضير الجسيمات النانوية الفضية

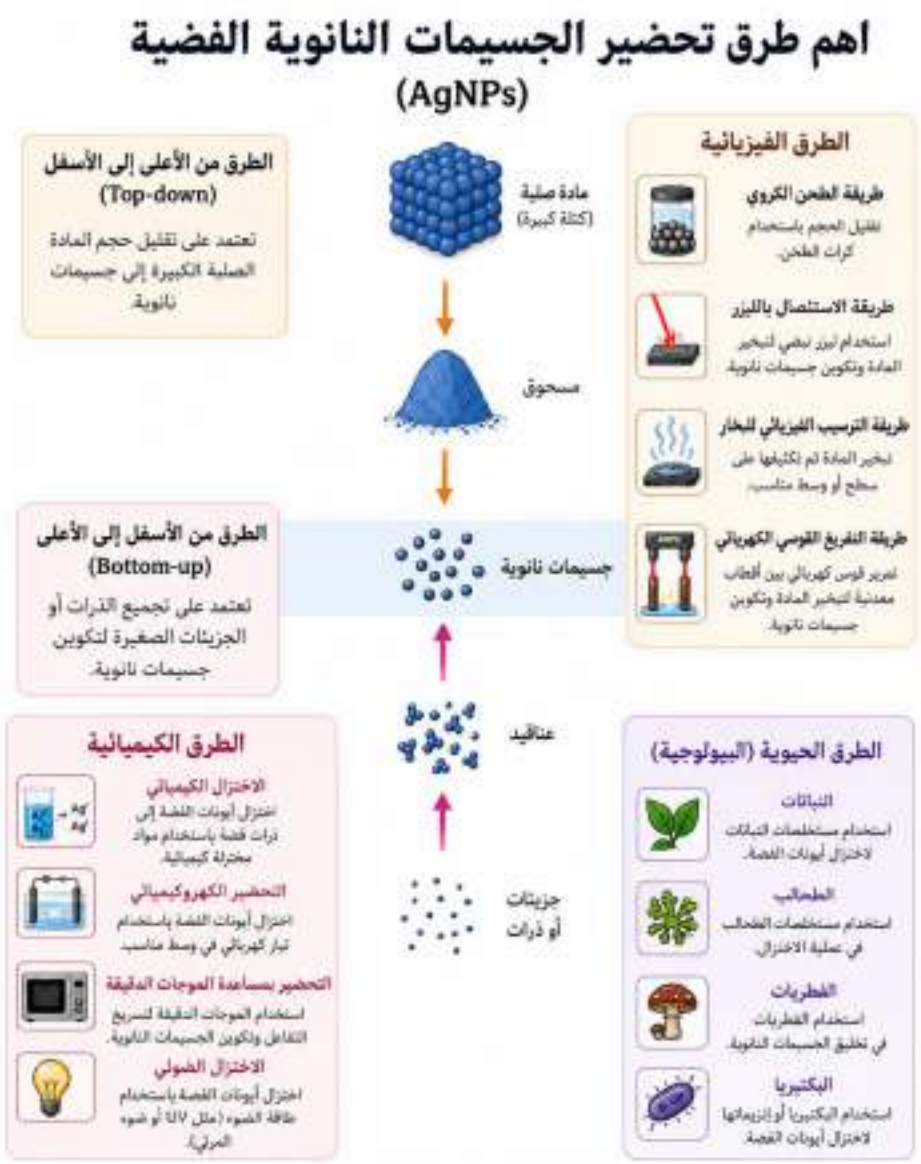
تعُد الجسيمات النانوية الفضية من المواد المتقدمة في مجال تقنية النانو، نظراً لما تتميز به من استقرار ملحوظ وانخفاض تفاعليتها الكيميائية مقارنةً بغيرها من الفلزات. وقد أسهمت خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة في جذب اهتمام واسع لاستخدامها في العديد من التطبيقات الحيوية. ويمكن تحضير هذه الجسيمات باستخدام طرق عدة، تشمل الطرق الكيميائية والحيوية والفيزيائية (23).

تعتمد الطرق التقليدية في تحضير الجسيمات النانوية الفضية بشكل أساس على الأساليب الكيميائية والفيزيائية، إلا أن هذه الطرق تعاني من عيوب عدة، من بينها استخدام مواد متفاعلة خطرة، وتعقيد عمليات التنقية، وانخفاض كفاءة التحويل، وعدم استقرار الناتج، إضافة إلى المخاطر البيئية وارتفاع استهلاك الطاقة والتكلفة(24). بالمقابل تظُهر الجسيمات الناتجة من الطرق الحيوية تفوقاً ملحوظاً، الأمر الذي يدفع نحو تطوير طرق تحضير تكون اقتصادية، منخفضة التكلفة، غير سامة، وذات كفاءة عالية، بهدف تقليل النفايات الخطرة (25). وتعتمد الطرق الحيوية على استخدام النباتات أو الطحالب أو الكائنات الحية الدقيقة، إلا أن استخدام الكائنات الدقيقة يواجه بعض التحديات، مثل طول مدة التحضير وصعوبة الحفاظ على الظروف المناسبة لنمو المزارع الحيوية(26).

تصُنفّ تقنيات تحضير الجسيمات النانوية إلى نهجين أساسيين، هما: النهج من الأعلى إلى الأسفل، والنهج من الأسفل إلى الأعلى، حيث تندرج ضمنهما ثلاث فئات رئيسية من طرق التحضير، وهي الطريقة الفيزيائية والكيميائية والحيوية(27). يعتمد النهج من الأعلى إلى الأسفل على استخدام العمليات الفيزيائية لتحويل المواد السائبة إلى جسيمات نانوية، ومن أمثلة ذلك التفريغ القوسي، وتكاثف البخار، والطحن،

والسحق، والاستئصال بالليزر. وتتميز هذه الطرق بإنتاج جسيمات نانوية يتراوح حجمها عادة بين 10 إلى 100nm، دون الحاجة إلى استخدام مواد كيميائية مضافة، كما أنها تعطي جسيمات ذات نقاوة عالية وتوزيع حجمي متجانس. ومع ذلك، فإن من أبرز عيوب هذا النهج غياب عوامل التثبيت، مما يؤدي إلى تكتل الجسيمات النانوية على الرغم خلو العملية من المواد الكيميائية الضارة(28).

أما النهج من الأسفل إلى الأعلى فيعتمد على تجميع الذرات أو الجزيئات لتكوين الجسيمات النانوية انطلاقاً من وحدات بنائية صغيرة. وتشمل هذه الطريقة عدة تقنيات عدة، مثل الترسيب البخاري، والتحلل الحراري بالليزر، وتقنية المحلول-الهلام، والتحضير المدعوم حيوياً، والتجميع الذاتي للجزيئات، والرش بالبلازما أو اللهب، إضافة إلى الترسيب الكهروكيمياوي أو الكيميائي لتكوين التراكيب النانوية(29).



الشكل (1–1) يوضح طرق تحضير الجسيمات النانوية الفضية باستخدام نهجي الأعلى إلى الأسفل والأسفل إلى الأعلى، عبر الطرق الفيزيائية والكيميائية والحيوية. (30)

1.3.1 الطرق الفيزيائية:

تحُضَّر الجسيمات النانوية الفضية فيزيائياً باستخدام الطرائق المعتمدة على البخار أو الطرائق الميكانيكية. وتعتمد عملية تقليل حجم الجسيمات على استخدام أنواع مختلفة من الطاقة، مثل الطاقة الحرارية كما في الترسيب الفيزيائي للبخار، والطاقة الضوئية كما في طريقة الاستئصال بالليزر، والطاقة الكهربائية كما في طريقة التفريغ القوسي الكهربائي، إضافةً إلى الطاقة الميكانيكية كما في طريقة الطحن الكروي(31).

1.3.1.1 طريقة الطحن الكروي:

تعُد طريقة الطحن الكروي من الطرائق الفيزيائية التقليدية المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية، وتعتمد على انتقال الطاقة الحركية من كرات الطحن إلى المادة، مما يؤدي إلى تكسير الجسيمات وتقليل حجمها إلى المدى النانوي. وتتأثر خصائص الجسيمات الناتجة بعوامل متعددة، مثل زمن الطحن، وسرعة الدوران، وطبيعة الوسط المستخدم أثناء عملية الطحن (31،32). كما تتيح هذه الطريقة إمكانية التحكم بحجم الجسيمات النانوية، إذ أمكن الحصول على جسيمات فضية نانوية بأحجام تراوحت بين 10– 34 nm باستخدام عوامل تثبيت مختلفة (33،34). وتتميز طريقة الطحن الكروي بانخفاض تكلفتها وإمكانية إجرائها عند درجة حرارة الغرفة مع تحكم مقبول في حجم الجسيمات(35).

1.3.1.2 طريقة الاستئصال بالليزر:

تعُد طريقة الاستئصال بالليزر من الطرائق الفيزيائية المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية، إذ يسُتخدم ليزر نبضي لتسخين هدف معدني مغمور في الماء أو مذيب عضوي بسرعة عالية، مما يؤدي إلى تكوين سحابة بلازمية تتشكل منها الجسيمات النانوية تدريجياً (36). وتتأثر خصائص الجسيمات الناتجة بعوامل متعددة، مثل طول موجة الليزر، وطاقة النبضة، ومدة النبض، إضافةً إلى نوع الوسط المستخدم أثناء التحضير(37). وتمتاز الجسيمات النانوية الفضية المحضّرة بهذه الطريقة بدرجة نقاوة عالية لعدم الحاجة إلى استخدام عوامل تثبيت أو مواد كيميائية مضافة، كما تتميز بانخفاض معدل التكتل والتوزيع الحجمي الضيق (38-39). إلا أن هذه الطريقة تتطلب استخدام أجهزة ليزر عالية الطاقة، مما يزيد من كلفتها ويحد من استخدامها على النطاق الصناعي(39).

1.3.1.3 طريقة الترسيب الفيزيائي للبخار:

تصُنفَ طريقة الترسيب الفيزيائي للبخار ضمن الطرائق الفيزيائية المستخدمة لتحضير الجسيمات النانوية الفضية، وتشمل بصورة رئيسية عمليتي التبخير والقذف القوسي. وتعتمد هذه الطريقة على تبخير المادة المعدنية ثم تكثيفها لتكوين جسيمات نانوية صغيرة الحجم(40). وتمتاز تقنية الترسيب الفيزيائي للبخار بإنتاج جسيمات نانوية فضية نقية وقابلة للتشتت وبأحجام صغيرة، إلا أنها تتطلب معدات معقدة ومصدراً خارجياً عالي الطاقة، مما يزيد من كلفة العملية(40).

1.3.1.4 طريقة التفريغ القوسي الكهربائي:

تعُد طريقة التفريغ القوسي الكهربائي من الطرائق الفيزيائية المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية، إذ تعتمد على تمرير تيار كهربائي عالي بين قطبين داخل وسط سائل، غالباً ما يكون الماء منزوع الأيونات(41). وعند استخدام أقطاب فضية، تنصهر الفضة وتتبَخر من أطراف الأقطاب ثم تتكاثف لتكوين جسيما ت نانوية فضية(41).

وتمتاز هذه الطريقة ببساطة الأجهزة المستخدمة وقلة الشوائب الناتجة، إضافةً إلى سرعة تحضير الجسيمات النانوية. إلا أن الجسيمات الناتجة تظُهر توزيعاً حجمياً واسعاً نسبياً مقارنةً بالطرائق الكيميائية(42-43).

1.3.2 الطرق الكيميائية:

تعُد الطرائق الكيميائية من أكثر الطرائق استخداماً في تحضير الجسيمات النانوية الفضية، إذ تعتمد بصورة أساسية على اختزال أيونات الفضة ($Ag+$) الموجودة في أملاح الفضة وتحويلها إلى ذرات فضة متعادلة (Ag^0) تحت ظروف محددة(44).

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$$

وقد طُورت العديد من الطرائق الكيميائية لتحسين كفاءة التحضير وتقليل المخاطر البيئية، من خلال استخدام عوامل اختزال وعوامل تثبيت أكثر توافقاً حيوياً وأقل سمّية (45،46). وتسُتخدم المواد الفعالة سطحياً والبوليمرات بصورة شائعة كعوامل تثبيت، حيث تعمل على تغليف الجسيمات النانوية الفضية ومنع تكتلها عبر تقليل التصاق الجسيمات بعضها ببعض(47).

1.3.2.1 طريقة الاختزال الكيميائي:

تعُد طريقة الاختزال الكيميائي من أبسط وأكثر الطرق كفاءةً في تحضير الجسيمات النانوية الفضية دون حدوث تكتل كبير(48). وتعتمد هذه الطريقة على ثلاث مكونات رئيسية، هي: مصدر أيونات الفضة، والعامل المختزل، والعامل المثبت. إذ يعمل العامل المختزل على تحويل أيونات الفضة إلى ذرات فضة متعادلة لتكوين الجسيمات النانوية بوجود عوامل تثبيت تمنع تجمعها.

ومن أكثر مصادر الفضة استخداماً نترات الفضة ($AgNO_3$)، وكاشف تولنز، وكبريتات الفضة، وكلورات الفضة (49–52). كما تُستخدم عوامل عدة مختزلة، مثل هيدرازين، وبوروهيدريد الصوديوم($NaBH_4$) ، وحمض الأسكوربيك، والإيثيلين غلايكول، والسكريات المتعددة، والفورمالديهايد. وتتأثر خصائص الجسيمات النانوية الفضية الناتجة بعوامل متعددة، مثل نوع العامل المختزل، ونسبة المواد المتفاعلة، والأسّ الهيدروجيني، ودرجة الحرارة. وتتيح هذه الطريقة تحضير جسيمات نانوية بأشكال مختلفة، مثل الجسيمات الكروية، والمنشورات النانوية، والأسلاك النانوية، والمكعبات النانوية، والقضبان النانوية(53).

1.3.2.2 طريقة التحضير الكهروكيميائي:

تعتمد طريقة التحضير الكهروكيميائي على اختزال أيونات الفضة (+Ag) إلى ذرات فضة متعادلة (Ag^o) من خلال توليد جهد كهربائي داخل المحلول الإلكتروليتي(54). وتحدث عمليتا تكوين النوى ونمو الجسيمات النانوية الفضية بصورة متزامنة تقريباً تحت تأثير المجال الكهربائي الخارجي .

ويمكن التحكم بحجم الجسيمات النانوية الفضية الناتجة من خلال تغيير كثافة التيار الكهربائي، كما تؤثر طبيعة المذيب والإلكتروليت ونوع الأقطاب المستخدمة بصورة كبيرة على خصائص الجسيمات المتكونة. كذلك يؤدي طول زمن التحضير، وارتفاع تركيز المادة الأولية، وزيادة شدة التيار الكهربائي إلى إنتاج عدد أكبر من الجسيمات النانوية الفضية ذات الأحجام الأصغر(55).

1.3.2.3 التحضير بمساعدة الموجات الدقيقة:

تعُد طريقة التحضير بمساعدة الموجات الدقيقة من الطرائق الحديثة المستخدمة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية، إذ تعتمد على استخدام إشعاع الموجات الدقيقة لتسخين المادة الأولية بسرعة، مما يسهم في تكوين النوى وتحسين السيطرة على مرحلتي التكوّن والنمو للجسيمات النانوية (56،22) وتتأثر عملية التحضير بعوامل عدة، مثل نوع وتركيز العامل المثبت، وثابت العزل للمذيب، وطبيعة العامل المختزل، إضافةً إلى قدرة الموجات الدقيقة ومدة التعرض لها. وتمتاز هذه الطريقة بسرعة التحضير، وكفاءة تحويل

الطاقة، وسهولة الاستخدام، فضلاً على قدرتها على إنتاج جسيمات نانوية فضية عالية التشتت وضيقة التوزيع الحجمي على نطاق واسع(57).

1.3.2.4 طريقة الاختزال الضوئي:

تعتمد طريقة الاختزال الضوئي على اختزال أيونات الفلزات من حالتها الأيونية إلى الحالة المتعادلة باستخدام عامل مختزل بوجود مصدر ضوئي، مما يؤدي إلى تكوين نوى تتجمع لاحقاً لتشكيل الجسيمات النانوية المعدنية(58). ويمكن استخدام مصادر ضوئية عدة في هذه الطريقة، مثل ضوء الشمس، وأشعة الليزر، والأشعة فوق البنفسجية، والتي تعُد الأكثر شيوعاً. كما يمكن تحضير الجسيمات النانوية الفضية ضوئياً في أوساط مختلفة، مثل المحاليل، والأغشية البوليمرية، والمستحلبات، والمذيلات السطحية. وتتأثر عملية التحضير بعوامل عدة، منها نوع الضوء المستخدم، وشدته، وطوله الموجي، ومدة التعريض، إذ تؤدي زيادة زمن وشدة الإشعاع إلى تعزيز اختزال أيونات الفضة وتكوين الجسيمات النانوية(59).

1.3.2.5 طريقة تقنية المستحلبات الدقيقة:

تسُتخدم تقنية المستحلبات الدقيقة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية من خلال تشتيت سائلين غير ممتزجين، مثل الماء والزيت، بوجود مواد فعالة سطحياً تعمل على تثبيت النظام (22). وتمتاز هذه الطريقة بإمكانية إنتاج جسيمات نانوية فضية متجانسة وذات أحجام يمكن التحكم بها بدقة(60). وتعتمد هذه التقنية على الفصل المكاني بين مصدر أيونات الفضة والعامل المختزل ضمن طورين غير ممتزجين، مما يسهم في التحكم بعملية تكوين الجسيمات النانوية(61). وتُستخدم أنواع مختلفة من المواد الفعالة سطحياً في هذه الطريقة، مثل المواد الأيونية والكاتيونية وغير الأيونية، ومن أمثلتها SDS و CTAB و PVP و Triton X-100 (62).

1.3.3 التحضير الحيوي للجسيمات النانوية الفضية

لتجاوز أوجه القصور في الطرق الكيميائية، برزت الطرق الحيوية كخيارات فعّالة. وقد أظهرت الدراسات الحديثة أن التحضير الحيوي للجسيمات النانوية يعُد طريقة بسيطة ومنخفضة التكلفة وموثوقة وصديقة للبيئة، وقد حظي باهتمام كبير لإنتاج الجسيمات النانوية الفضية بأحجام محددة وبمردود عالٍ باستخدام أنظمة حيوية مختلفة، بما في ذلك البكتيريا والفطريات والمستخلصات النباتية والجزيئات الحيوية الصغيرة مثل الفيتامينات والأحماض الأمينية، وذلك كبديل للطرق الكيميائية، ليس فقط لتحضير الجسيمات النانوية الفضية، بل أيضاً لتحضير جسيمات نانوية أخرى مثل الذهب والغرافين(63-69).

وقد وفر الامتزاز الحيوي للفلزات بواسطة البكتيريا موجبة وسالبة الغرام مؤشراً مبكراً لإمكانية تحضير المواد النانوية قبل تطور هذه الطريقة الحيوية، إلا أن المواد الناتجة كانت على شكل تجمعات وليست جسيمات نانوية منفصلة(70). وقد أشارت العديد من الدراسات إلى إمكانية تحضير الجسيمات النانوية الفضية باستخدام طرق خضراء ومنخفضة التكلفة ومتوافقة حيوياً دون استخدام مواد كيميائية سامة. ففي هذا النهج، تم استخدام أنواع متعددة من البكتيريا مثل *Pseudomonas stutzeri AG259*(71) وسلالات*Lactobacillus* (72)، و *Bacillus licheniformis*(67)، و*Escherichia coli*(63)، و *Brevibacterium casei*(73) وكذلك بعض الفطريات مثل*Fusarium oxysporum* (74) و *Ganoderma neo-japonicum Ima Zeki*(75)، إضافة إلى المستخلصات النباتية مثل *Allophylus Cobbe* (65) و *Artemisia princeps*(76)و *Typha angustifolia*(77)

وبالإضافة إلى ذلك استُخدمت عدة جزيئات حيوية مثل البوليمرات الحيوية (78)، والنشا (79)، والإنزيمات الحالّة للفيبرين (80)، والأحماض الأمينية(81). وقد أظهرت الدراسات الحديثة إمكانية استخدام المركبات متعددة الفينولات، مثل التانينات، كعوامل ثنائية الوظيفة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية، إذ تعمل كعوامل اختزال وتثبيت في الوقت نفسه. وتتميز هذه المركبات باحتوائها على مجاميع هيدروكسيديه وكربوكسيلية تسهم في اختزال أيونات الفضة وتكوين طبقات واقية حول الجسيمات النانوية، مما يقلل من التكتل ويحسن من استقرار وتشتت الجسيمات النانوية أثناء الخزن (82،83). ويعتمد التحضير الحيوي للجسيمات النانوية على ثلاثة عوامل رئيسية، هي: المذيب، والعامل المختزل، والمادة غير السامة المستخدمة. ومن أهم مزايا الطرق الحيوية توفر الأحماض الأمينية والبروتينات أو المستقبلات الثانوية خلال عملية التحضير، مما يلغي الحاجة إلى خطوة إضافية لمنع تكتل الجسيمات، كما أن استخدام هذه الجزيئات الحيوية يجعل العملية صديقة للبيئة وخالية من التلوث.

كما تتيح الطرق الحيوية التحكم في حجم وشكل الجسيمات النانوية، وهو عامل مهم في التطبيقات الحيوية المختلفة (84). ومن خلال استخدام البروتينات البكتيرية أو المستخلصات النباتية كعوامل مختزلة، يمكن التحكم في شكل الجسيمات وحجمها وتوزيعها، مما يؤدي إلى الحصول على جسيمات متجانسة (64). وتشمل المزايا الأخرى لهذه الطرق توفر مصادر حيوية متنوعة، وانخفاض زمن التحضير، وإنتاج جسيمات ذات كثافة واستقرار عاليين، إضافة إلى قابليتها الجيدة للذوبان في الماء(85).

تعتمد الفعالية الحيوية للجسيمات النانوية الفضية على مورفولوجيتها وبنيتها، والتي تتحكم بها بشكل رئيسي أبعاد الجسيمات وشكلها (86-87). وقد أظهرت الدراسات أن الجسيمات صغيرة الحجم، وخاصة ذات الأشكال المثلثية المبتورة، تمتلك خصائص متميزة وفعالية أعلى. وعلى الرغم من نجاح العديد من الدراسات في تحضير الجسيمات النانوية الفضية بأحجام وأشكال مختلفة، إلا أنها لا تزال تواجه بعض المحددات، ولتحقيق تحكم أفضل في البنية والمورفولوجيا، تم استخدام عوامل مختزلة قوية مثل بورهيدريد الصوديوم للحصول على جسيمات غروية متجانسة الحجم(88).

وبالمقارنة مع الطرق الكيميائية، تتيح الطرق الحيوية سهولة أكبر في التحكم في شكل وحجم وتوزيع الجسيمات النانوية الناتجة من خلال تحسين ظروف التحضير، مثل كمية المواد الأولية ودرجة الحرارة وقيمة الأس الهيدروجيني وكميات العوامل المختزلة والمثبتة(89).

1.4 خصائص الجسيمات النانوية الفضية

تتميز الجسيمات النانوية الفضية بخصائص فيزيائية وكيميائية فريدة ناتجة عن صغر حجمها وارتفاع نسبة المساحة السطحية إلى الحجم، مما يمنحها نشاطاً عالياً وتفاعلية مميزة مقارنةً بالمواد السائبة(23). وتشمل هذه الخصائص التوصيلية الكهربائية والحرارية العالية، والنشاط المضاد للأحياء الدقيقة، إضافة إلى الخصائص البصرية، والتي تعتمد بشكل رئيسي على الحجم والشكل وكيمياء السطح والتركيب ودرجة التكتل(90).

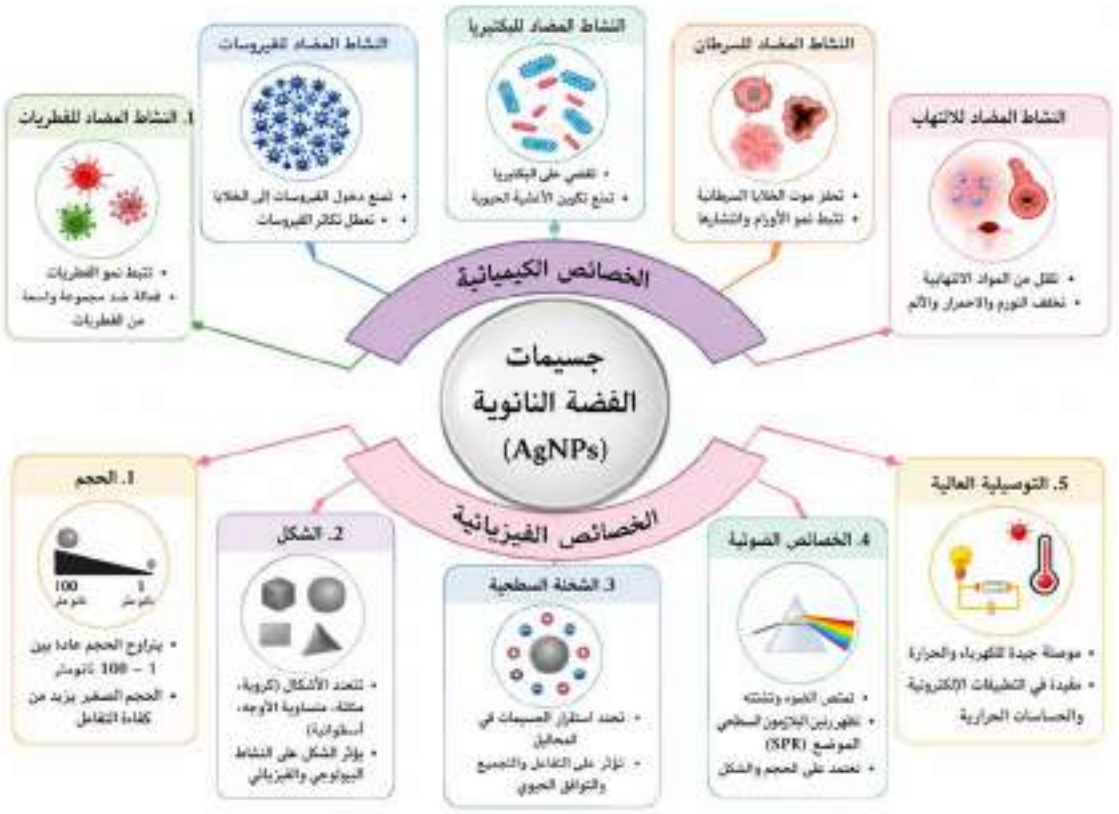
كما يلعب أسلوب التحضير دوراً مهماً في تحديد خصائص الجسيمات النانوية الفضية، إذ يؤثر في حجمها وشكلها واستقرارها، وبالتالي في كفاءتها التطبيقية(91)، وتمتاز هذه الجسيمات باستقرار نسبي وتفاعلية كيميائية أقل مقارنةً ببعض المعادن الأخرى، مما يجعلها مناسبة لتطبيقات متعددة، خاصة في المجالات الحيوية(92). وترتبط خصائص الجسيمات النانوية الفضية أيضاً بدرجة سميتها، والتي تعتمد على عدة عوامل مثل الحجم والتركيب السطحي(93).

تعتمد خصائص الجسيمات النانوية الفضية بصورة أساسية على عدة عوامل رئيسية، أبرزها الحجم والشكل والشحنة السطحية. إذ يؤثر الحجم بشكل مباشر في النشاط السطحي والتفاعلية، حيث تزداد هذه الخصائص مع انخفاض حجم الجسيمات (94-98). كما يؤثر الشكل في الخصائص البصرية والتحفيزية، حيث تمتلك الأشكال المختلفة خصائص مميزة تؤثر في كفاءة التطبيقات المختلفة (99،100).

أما الشحنة السطحية، فتُعد من العوامل المهمة في تحديد استقرار الجسيمات النانوية وتفاعلاتها مع الوسط المحيط، إذ تتحكم في قوى التنافر أو التجاذب بين الجسيمات، وبالتالي في درجة التكتل والتشتت(101،102). كما تسهم في تحديد التفاعل مع الأنظمة الحيوية وكفاءة التطبيقات المختلفة. تتعرض الجسيمات النانوية الفضية لتحولات كيميائية مختلفة في الأوساط المائية، مما يؤدي إلى تغيّر خصائصها الفيزيائية والكيميائية ويؤثر في استقرارها وتفاعليتها. وتحدث هذه التحولات نتيجة تفاعل الجسيمات مع الأيونات والجزيئات الموجودة في الوسط، الأمر الذي قد يؤدي إلى تغيّر الشحنة السطحية أو زيادة قابلية الجسيمات على التكتل. كما تؤثر هذه التغيرات في الاستقرار البصري والكيميائي للجسيمات النانوية الفضية، إضافةً إلى تأثيرها في ذوبانية الجسيمات وسلوكها داخل المحلول(103).

إضافةً إلى ذلك تمتلك الجسيمات النانوية الفضية خصائص كهربائية وحرارية متميزة نتيجة لوجود إلكترونات حرة تسهم في انتقال الشحنة والحرارة بكفاءة عالية(104). كما تُظهر خصائص بصرية فريدة ناتجة عن ظاهرة رنين البلازمون السطحي، مما يجعلها ذات أهمية كبيرة في تطبيقات الاستشعار والتحليل الطيفي(105،106). كما تمتلك الجسيمات النانوية الفضية خصائص عازلية قريبة نسبياً من الفضة غير النانوية نتيجة انخفاض نسبة الذرات السطحية مقارنةً بعدد الذرات الكلي داخل الجسيمات(107). ومع انخفاض حجم الجسيمات النانوية تزداد نسبة الذرات السطحية ذات الروابط غير المشبعة، مما يؤدي إلى تغيّر في البيئة الفيزيائية المحيطة بالجسيمات النانوية(108). إضافةً إلى ذلك فإن حصر الإلكترونات داخل التراكيب النانوية يؤدي إلى ظهور مستويات طاقة متقطعة بدلاً من المستويات المستمرة كما في المواد غير النانوية، الأمر الذي يمنح الجسيمات النانوية خصائص بصرية وإلكترونية مميزة تعتمد بصورة مباشرة على الحجم والشكل والتركيب السطحي للجسيمات.

وبشكل عام فإن التحكم في هذه الخصائص من خلال ضبط ظروف التحضير يُعد أمراً أساسياً للحصول على جسيمات نانوية فضية ذات أداء عالي في التطبيقات المختلفة.



الشكل (2-1) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية الفضية (109)

1.5 السمية

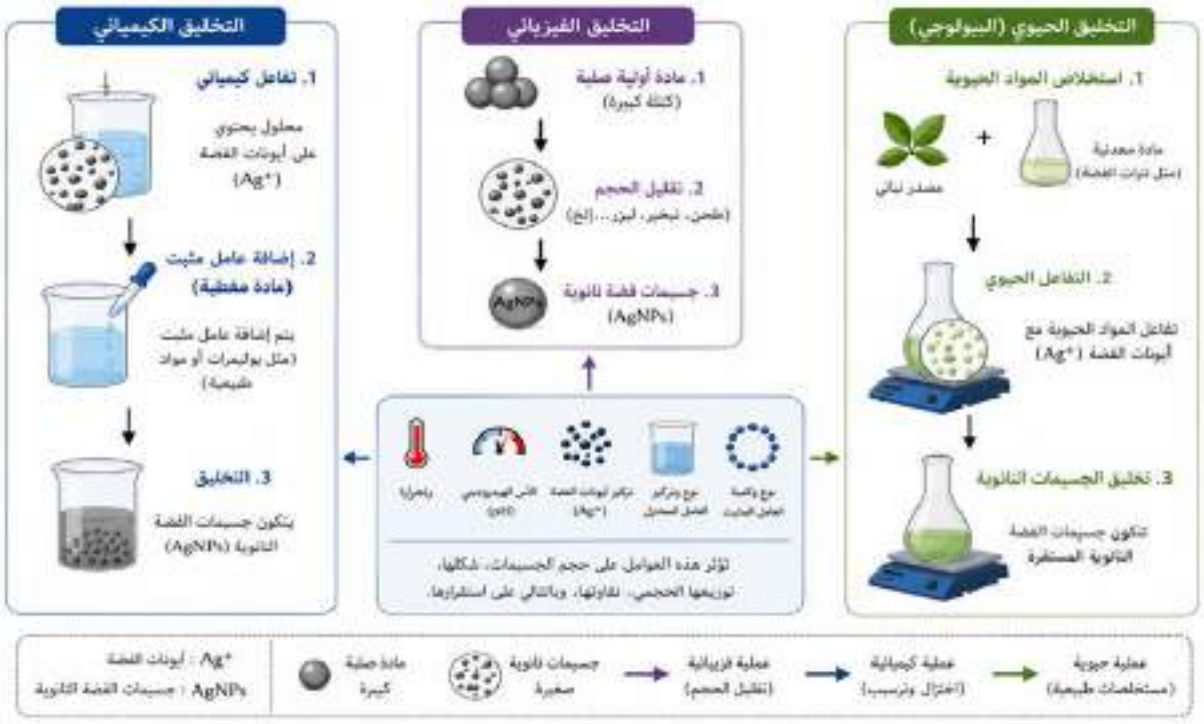
بالرغم من الاستخدامات الواسعة للجسيمات النانوية الفضية، تشير الدراسات الحديثة إلى آثارها السلبية على الكائنات الحية، إذ يتيح صغر حجم هذه الجسيمات قدرتها على اختراق الأغشية الحيوية والدخول إلى الخلايا، مما يؤدي إلى حدوث تأثيرات سامة (110). ترتبط سمية الجسيمات النانوية بصورة مباشرة بحجم الجسيمات والمساحة السطحية العالية، إذ يؤدي صغر الحجم إلى زيادة التفاعلية السطحية والتوافر الحيوي، مما قد يزيد من التأثيرات السمية مقارنةً بالجسيمات ذات الأحجام الأكبر. كما أن الخصائص الإلكترونية والبصرية والسطحية الفريدة للجسيمات النانوية تسهم في اختلاف سلوكها داخل الأنظمة الحيوية والكيميائية مقارنةً بالمواد التقليدية. وتتأثر سمية الجسيمات النانوية الفضية بعدة عوامل، من بينها الحجم والتركيز والشكل والتعديل السطحي وطريقة التحضير، إذ أظهرت الدراسات أن الجسيمات الأصغر حجماً تمتلك سمية أعلى نتيجة سهولة اختراقها للأغشية الحيوية وزيادة تفاعليتها السطحية. كما يؤدي ارتفاع تركيز الجسيمات النانوية إلى زيادة التأثيرات السمية والإجهاد التأكسدي داخل الخلايا(111).

وعلى الرغم من أن الآلية الدقيقة لهذه السمية لم تُفهم بشكل كامل، إلا أنها تُعزى بشكل رئيسي إلى توليد أنواع الأوكسجين التفاعلية، وحدوث اضطرابات في الوظائف الخلوية، بالإضافة إلى تحفيز الاستجابات الالتهابية في مختلف الأنسجة، مما يؤدي إلى تلف المادة الوراثية واضطراب وظائف الأعضاء(112).

1.6 العوامل المؤثرة في تحضير الجسيمات النانوية الفضية

تتأثر عملية تحضير الجسيمات النانوية الفضية بعدة عوامل، من بينها تركيز المادة الأولية، والعوامل المختزِلة والمثبِّتة، وقيمة الأسّ الهيدروجيني للوسط التفاعلي، ودرجة الحرارة، وزمن التفاعل، إضافةً إلى التحريك ومن بين هذه العوامل، يُعد تركيز ملح الفضة من أهم العوامل التي تتحكم في حجم الجسيمات وتوزيعها. إذ تؤدي التراكيز المرتفعة عادةً إلى تكوين جسيمات أكبر حجماً.

فعلى سبيل المثال، أظهرت إحدى الدراسات أن متوسط حجم البلورات للجسيمات النانوية الفضية ازداد من 23.87 nm إلى 24.51 nm ثم إلى 25.16 nm عند زيادة تركيز نترات الفضة من 0.5 إلى 0.7 ثم إلى 0.9 $\mu mol\ L^{-1}$. وتشير هذه النتائج إلى أن التركيز الابتدائي لأيونات الفضة يؤثر بشكل مباشر في حجم الجسيمات المتكوّنة، حيث يؤدي ارتفاع التركيز إلى تكوين جسيمات نانوية أكبر حجماً(113).



الشكل (3-1): العوامل المختلفة المؤثرة في تحضير واستقرار الجسيمات النانوية الفضية (28,30).

يؤثر نوع وتركيز العوامل المختزِلة بشكل كبير في سرعة اختزال أيونات الفضة إلى جسيمات نانوية فضية. فالعوامل المختزِلة القوية، مثل حمض الأسكوربيك وبوروهيدريد الصوديوم والسترات، تؤدي إلى

تكوين جسيمات صغيرة بسرعة عالية، في حين أن العوامل المختزِلة الأضعف تُنتج جسيمات أكبر خلال فترات زمنية أطول. كما تؤثر العوامل المثبِّتة، مثل السترات وبولي فينيل بايروليدون وبولي إيثيلين غلايكول، بصورة كبيرة في استقرار الجسيمات وحجمها وشكلها، إذ تعمل على منع التكتل من خلال الحفاظ على تشتت الجسيمات ومنع تجمعها(114).

كما أن التغيرات في قيمة الأسّ الهيدروجيني للوسط التفاعلي تؤدي إلى اختلافات في حجم وشكل الجسيمات، نتيجة تأثيرها في الشحنة السطحية ومعدل الاختزال. وقد أظهرت الدراسات أن أفضل كفاءة لتحضير الجسيمات النانوية الفضية تكون عند قيمة أسّ هيدروجيني تقارب 7، مع تحقيق أعلى إنتاج عند قيمة 7.6. وفي هذه الظروف، تكون التفاعلات بين أيونات الفضة والمكونات الحيوية ذات طبيعة أيونية، إذ تتوفر مجاميع وظيفية موجبة الشحنة تسهّل ارتباط أيونات الفضة بمواقع الارتباط .

وتعُد الفضة من المعادن اللينة التي ترتبط بالمكونات الحيوية بشكل رئيسي عبر المجاميع الأمينية والكبريتية، والتي تمتلك شحنة موجبة أكبر عند القيم المنخفضة للأسّ الهيدروجيني، مما يعزز ارتباطها بأيونات الفضة واختزالها. كما أن المجاميع الكربوكسيلية، رغم كونها أقل فعالية، يمكن أن تسُهم في ارتباط أيونات الفضة عند القيم الحامضية نتيجة بروتنتها (اكتسابها بروتون)، وهي مجاميع شائعة في المواد الحيوية(115).

تلعب درجة الحرارة دوراً مهماً في حركية التفاعل، إذ تؤدي درجات الحرارة المرتفعة إلى زيادة سرعة التفاعل بشكل ملحوظ، مما ينتج عنه تكوين جسيمات أكبر وقد يسبب تفاعلات غير مرغوب فيها. فعند درجة حرارة 50 °م، يتحول لون المزيج بسرعة إلى البني ويتكوّن مسحوق أسود، كما تُظهر الصور المجهرية جسيمات كبيرة وغير كروية تميل إلى التكتل. كما أن زيادة درجة الحرارة إلى مدى (110–120°م) تؤدي إلى زيادة حدة قمة الامتصاص، مما يدل على زيادة تركيز الجسيمات المتكوّنة. في المقابل، عند 10°م، يكون التفاعل بطيئاً جداً ولا يحدث تغير ملحوظ في لون المحلول إلا بعد عدة ساعات(116). وعلى الرغم من أن ارتفاع درجة الحرارة يسرّع عملية التحضير، إلا أن جودة الجسيمات يجب أخذها بعين الاعتبار(113).

كما يؤدي إطالة زمن التفاعل إلى تكوين جسيمات أكبر، نتيجة استمرار اختزال أيونات الفضة وترسيبها على النوى المتكوّنة، مما يؤثر في نمو الجسيمات وحجمها(115). إضافةً إلى ذلك يتأثر تجانس الجسيمات وتوزيع أحجامها بنوع وشدة التحريك، مثل التحريك الميكانيكي أو استخدام الموجات فوق الصوتية، مما يساهم في تحسين توزيع الجسيمات وتقليل التكتل(113).

1.7 العوامل المؤثرة في استقرار الجسيمات النانوية الفضية

يتأثر استقرار الجسيمات النانوية الفضية بعدة عوامل، من بينها الأسّ الهيدروجيني، ودرجة الحرارة، والتعرض للضوء، ووجود الأنواع التفاعلية، وكيمياء السطح، وتركيز الجسيمات النانوية، إضافةً إلى ظروف الخزن. تؤدي العوامل المثبِّتة، المعروفة أيضاً بعوامل التغليف، دوراً أساسياً في منع ارتباط أو ترسّب الجسيمات النانوية على أسطح بعضها البعض، مما يقلل من حدوث التكتل. وتعتمد كفاءة هذه العوامل في منع التكتل والأكسدة بشكل كبير على نوعها وتركيزها. وقد يحدث التكتل نتيجة تقليل قوى التنافر الكهروستاتيكي بين الجسيمات بسبب زيادة القوة الأيونية أو وجود الأملاح في المحلول. ولتعزيز استقرار الجسيمات النانوية الفضية، تم تعديل أسطحها باستخدام مواد مختلفة مثل بولي إيثيلين غلايكول، والكيتوسان، وبولي فينيل بايروليدون، وبولي فينيل الكحول، والبولي ستايرين، إضافةً إلى تراكيب نواة – غلاف باستخدام الذهب أو تكوين سبائك مع الكروم، فضلاً عن استخدام أنواع أخرى من البوليمرات (118،117). تؤثر المواد المغلفة بصورة مباشرة في استقرار الجسيمات النانوية الفضية داخل الأوساط المائية، إذ يمكنها تقليل التكتل ومنع الذوبانية من خلال توفير تثبيت كهروستاتيكي أو فراغي للجسيمات. كما أن وجود الإلكتروليتات والأيونات في الوسط قد يؤدي إلى زيادة التكتل نتيجة تقليل قوى التنافر بين الجسيمات، إضافةً إلى إمكانية تكوّن رواسب مثل كلوريد الفضة في الأوساط المحتوية على أيونات الكلوريد(119).

يُعد الجهد السطحي من المؤشرات الشائعة المستخدمة لتقييم استقرار الجسيمات النانوية، إذ تُعد الجسيمات غير مستقرة عندما تكون قيمة الجهد السطحي أقل من 20 ملي فولت، مما يشير إلى قابلية عالية للتكتل. في المقابل، تُعد القيم الواقعة بين 40-60 mV مؤشراً على استقرار جيد، سواء كانت موجبة أو سالبة. كما تؤثر عوامل أخرى في استقرار الأنظمة النانوية المعدنية، مثل الأسّ الهيدروجيني، والقوة الأيونية، وتعددية الأحجام، وتركيز الوسط، حيث يُعد الجهد السطحي مؤشراً مهماً لاستقرار التشتت. ويُلاحظ عموماً أن الجسيمات الأصغر حجماً وذات الشكل الكروي تتمتع بدرجة استقرار أعلى(121،120).

كما أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية، مما قد يعزز من تكتل الجسيمات، في حين تؤثر التغيرات في الأسّ الهيدروجيني في استقرارها من خلال تعديل الشحنة السطحية والجهد السطحي. فعلى سبيل المثال، قد يؤدي التعرض لدرجات حرارة مرتفعة جداً (80–100°م) إلى تحلل البروتينات المسؤولة عن تغليف الجسيمات، مما يؤثر في عملية التكوّن النووي لأيونات الفضة ويؤدي إلى تكتل الجسيمات. كما أن الظروف غير الملائمة تقلل من نشاط الإنزيمات المرتبطة بعملية التحضير، مما يؤدي إلى زيادة حجم الجسيمات وانخفاض استقرارها(122). يؤثر الأسّ الهيدروجيني بصورة مباشرة في الشحنة السطحية وذوبانية الجسيمات النانوية الفضية، مما ينعكس على استقرارها الغروي وسلوكها داخل المحلول.

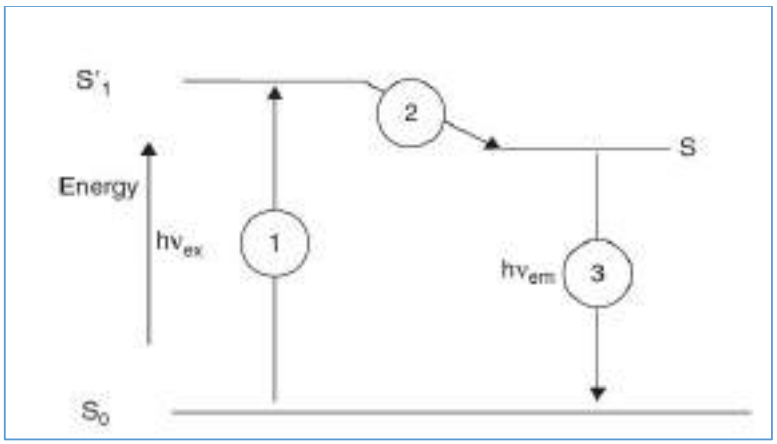
وقد أظهرت الدراسات أن زيادة قيمة الأسّ الهيدروجيني تؤدي إلى تقليل حجم الجسيمات وتقليل ظاهرة التكتل، مما يساهم في زيادة استقرار الجسيمات النانوية الفضية، في حين تزداد قابلية الذوبانية والأكسدة في الأوساط الحامضية نتيجة زيادة تأثير البروتونات والأوكسجين المذاب(123).

تؤثر الظروف البيئية المحيطة بصورة مباشرة في تحولات الجسيمات النانوية الفضية داخل الأوساط المائية، إذ يمكن أن تخضع لعمليات الذوبانية والتكتل والأكسدة والترسيب، مما يؤدي إلى تغيّر خصائصها الفيزيائية والكيميائية مع مرور الزمن. ويُعد الأسّ الهيدروجيني من أهم العوامل المؤثرة في هذه التحولات، نظراً لتأثيره في الشحنة السطحية وذوبانية الجسيمات النانوية الفضية، الأمر الذي يحدد استقرارها وسلوكها داخل المحلول(123).

كما يتأثر الاستقرار بتركيز الجسيمات النانوية في المحلول، حيث تؤدي التراكيز المرتفعة إلى زيادة احتمالية التفاعل بين الجسيمات وحدوث التكتل. وللحفاظ على استقرار الجسيمات النانوية الفضية، ينبغي خزنها تحت ظروف مناسبة، مثل درجة حرارة ثابتة، والحماية من الضوء، وتوفير وسط خامل(113).

1.8 مبدأ مطيافية الفلورة

الفلورة هي انبعاث الضوء الناتج عن امتصاص الضوء فوق البنفسجي أو الضوء المرئي بواسطة جزيء أو تركيب فلوري يُعرف باسم الفلوروفور. يمتص الفلوروفور الطاقة على شكل ضوء عند طول موجي محدد، ثم يطلق هذه الطاقة على شكل ضوء منبعث عند طول موجي أطول وطاقة أقل. ويمكن توضيح هذه العملية باستخدام مخطط جابلونسكي(124)، كما هو موضح في الشكل(4-1).

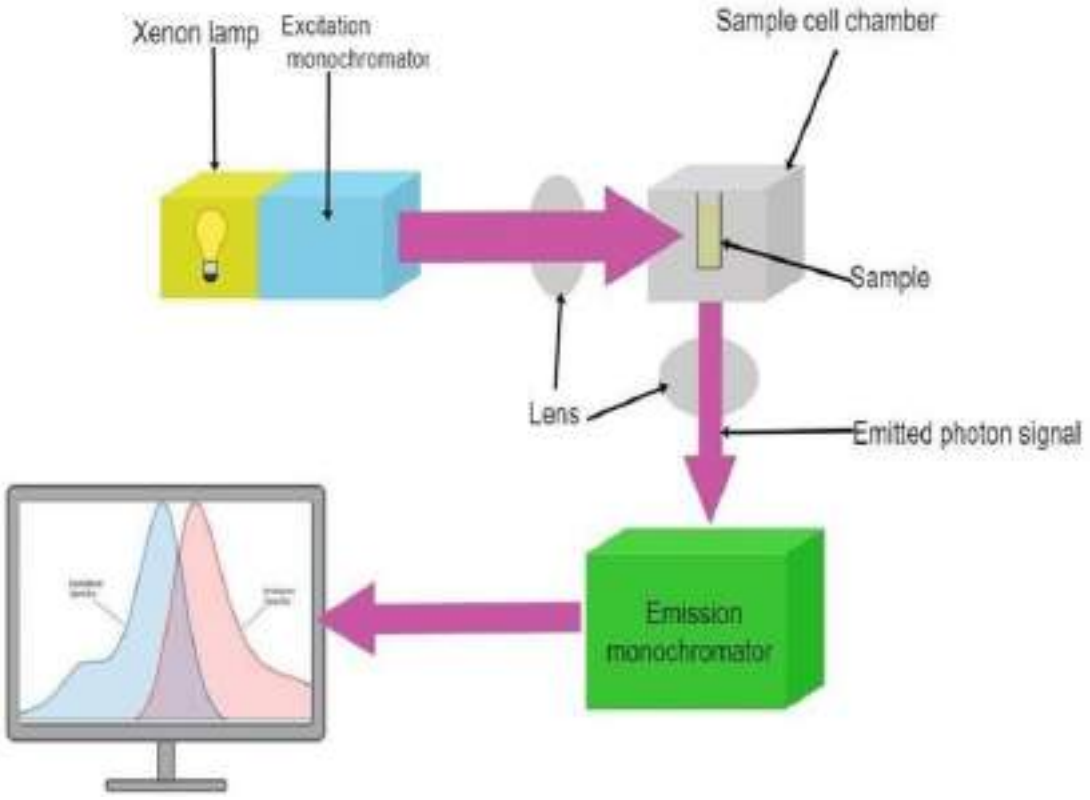


الشكل (4-1): مخطط جابلونسكي الذي يوضح المبدأ الأساسي لمطيافية الفلورة (124).

تتكون عملية الفلورة من عدة مراحل. في البداية، وخلال مرحلة الإثارة (1)، يمتص الجزيء الضوء، مما يؤدي إلى انتقال إلكترون من الحالة الأحادية الأرضية (S_0) إلى الحالة الأحادية المثارة (S_1). يلي ذلك الاسترخاء الاهتزازي أو التحول الداخلي (2)، حيث ينتقل الجزيء من مستوى إلكتروني مثار أعلى إلى

مستوى أقل ضمن الحالة المثارة نفسها (S_1) دون انبعاث إشعاع. وأخيراً تحدث عملية الانبعاث (125)، والتي تتم عادة خلال زمن يقارب 10^{-8}s بعد الإثارة، إذ يعود الإلكترون إلى الحالة الأرضية الأكثر استقراراً (S_0)، مطلقاً ضوءاً بطول موجي يعتمد على فرق الطاقة بين الحالتين الإلكترونيتين.

وعلى الرغم من أن هذا التفسير مبسّط نسبياً، إلا أنه من المهم الإشارة إلى أن لكل حالة إلكترونية في الجزيئات عدة مستويات اهتزازية مرتبطة بها. ففي الحالة الأرضية تشغل معظم الجزيئات أقل مستوى اهتزازي. وعند إثارة الجزيء بواسطة الضوء فوق البنفسجي أو الضوء المرئي، يمكن انتقاله إلى أحد المستويات الاهتزازية المختلفة ضمن الحالة الإلكترونية المثارة. لذلك، فإن انبعاث الفلورة لا يحدث عند طول موجي واحد فقط، وإنما عبر مدى من الأطوال الموجية الناتجة عن عدة انتقالات اهتزازية ضمن انتقال إلكتروني واحد. ولهذا السبب يتم الحصول على أطياف الإثارة والانبعاث لوصف الخصائص الفلورية التفصيلية للجزيئات (126–128). ويوضح الشكل (5-1) المكونات الأساسية لمطيافية الفلورة.



الشكل (5-1): المكونات الأساسية لمطيافية الفلورة.

1.8.1 العوامل المؤثرة في الفلورة

يمكن أن تتأثر الفلورة بعدة عوامل، منها نوع المذيب، ودرجة الحرارة، والأسّ الهيدروجيني، والقوة الأيونية، بالإضافة إلى وجود مواد أخرى في الوسط. ويُعرف الانخفاض في شدة الفلورة الناتج عن تأثير هذه العوامل بظاهرة الإخماد الفلوري، بينما تُعرف المواد المسببة لهذا التأثير باسم المُخمِدات. وقد يحدث انخفاض شدة الفلورة نتيجة تفاعلات داخلية ضمن الجزيء نفسه أو نتيجة تفاعلات بين الجزيئات، ويُعد الأوكسجين الجزيئي من أكثر المواد القادرة على إخماد الفلورة، إذ يؤثر في معظم الجزيئات الفلورية المعروفة. كما تشمل المواد المُخمِدة الأخرى الأكريلاميد، والأمينات، والهالوجينات.

ويحدث الإخماد الفلوري من خلال آليتين رئيسيتين هما الإخماد الساكن والإخماد الديناميكي. ففي الإخماد الساكن يتكون معقد غير فلوري بين الجزيء الفلوري والمُخمِد، في حين يحدث الإخماد الديناميكي، المعروف أيضاً بالإخماد التصادمي، عندما يتفاعل المُخمِد مع الجزيء الفلوري أثناء وجوده في الحالة المثارة، يؤدي هذا التداخل إلى تعطيل الجزيء المثار وإخماده من خلال التفاعلات مع الجزيئات الأخرى أو نتيجة التصادمات(129).

كما يؤثر نوع المذيب المستخدم في محلول الجزيء الفلوري بصورة كبيرة في الفلورة. وقد يظهر تأثير المذيب على شكل انزياح في القمم الطيفية يُعرف بالانزياح اللوني المرتبط بالمذيب، أو من خلال تغيّر شدة الحزمة الطيفية أو شكلها وعرضها(130). وعادةً ما يؤدي ازدياد قطبية المذيب إلى انتقال طيف الانبعاث نحو أطوال موجية أكبر، فيما يُعرف بالانزياح الأحمر. ويؤثر الأسّ الهيدروجيني أيضاً في الفلورة، إذ يمكن أن يغيّر من التركيب البنيوي للجزيء، فقد يتخذ المركب شكلاً كروياً أو خطياً تبعاً لقيمة الأسّ الهيدروجيني(131). كما يمكن أن يؤدي تغيّر الأسّ الهيدروجيني إلى تأيّن الجزيئات، مما يسبب تغيراً في المدارات الجزيئية للإلكترونات القابلة للإثارة. إضافةً إلى ذلك، قد تتنافس أيونات الهيدروجين(H^+) مع الأيونات المعدنية في الارتباط مع المادة العضوية الذائبة، الأمر الذي يؤثر في شدة الفلورة في النماذج المائية(132).

وتؤدي درجة الحرارة دوراً مهماً أيضاً، إذ تحدث عودة الإلكترونات إلى الحالة الأرضية غالباً من خلال عمليات غير إشعاعية. وقد لوحظ أن خفض درجة الحرارة من 45C° إلى 10C° يؤدي إلى زيادة شدة فلورة المادة العضوية الذائبة بنسبة تصل إلى 48% (133). أما القوة الأيونية، فتؤثر في الفلورة من خلال تعديل البنية الجزيئية وخصائص انتقال الشحنة(134). تُستخدم عدة أنواع من الكواشف في مطيافية الفلورة للكشف عن الضوء الفلوري وقياس شدته، ومن أهمها أنبوب المضاعف الضوئي (PMT)، والثنائي الضوئي الانهياري (APD)، وجهاز اقتران الشحنة (CCD). ويُعد أنبوب المضاعف الضوئي من أكثر

الكواشف استخداماً في أجهزة الفلوروميتر التجارية نظراً لحساسيته العالية تجاه شدة الضوء المنخفضة. أما جهاز اقتران الشحنة (CCD) فيُستخدم لتحليل الطيف الفلوري بالكامل في وقت واحد دون الحاجة إلى مسح الأطوال الموجية، مما يجعله مناسباً للتطبيقات التي تتطلب سرعة وحساسية عالية(135). تُعد مطيافية الفلورة من أكثر التقنيات الطيفية الجزيئية استخداماً في مجالات الكيمياء التحليلية والبيولوجية والبيئية، وذلك لما تمتاز به من حساسية عالية وقدرة على الكشف عن التراكيز الضئيلة جداً من المركبات المختلفة. وتُستخدم هذه التقنية في تقدير الأيونات المعدنية والمركبات العضوية والمواد الحيوية، سواء بطريقة مباشرة أو غير مباشرة اعتماداً على ظاهرة الإخماد الفلوري. كما تُستخدم المجسات الفلورية الكيميائية بصورة واسعة في الكشف عن الأيونات والجزيئات المختلفة بسبب حساسيتها العالية وسرعة استجابتها(136).

1.9 مراجعة الادبيات

1.9.1 الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في المحاليل المائية

شهدت السنوات الأخيرة اهتماماً متزايداً بتطوير مجسات نانوية للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في المحاليل المائية، نظراً لأهميتها البيئية والحيوية، إذ إن اختلال تراكيز هذه الأيونات قد يؤدي إلى مشكلات صحية وبيئية. وقد استُخدمت جسيمات الفضة النانوية (AgNPs) على نطاق واسع كمجسات لونية فعالة اعتماداً على التغير في خصائص الرنين البلازموني السطحي (SPR) عند تفاعلها مع هذه الأيونات.

ذكر Huan (2022) انة تم تحضير جسيمات الفضة النانوية بطريقة التحضير الحيوي باستخدام مستخلص أوراق نبات *Bauhinia variegata*، حيث أظهرت الجسيمات المحضّرة خصائص بلورية مكعبة متمركزة الوجوه(FCC) ، مع ظهور حزمة رنين بلازموني سطحي عند نحو 430nm، والتي انخفضت شدتها تدريجياً مع زيادة تركيز أيونات الحديد الثلاثي في المحلول المائي. وقد أظهر المجس اللوني استجابة خطية ضمن مدى تراكيز $6–100\ \mu mol\ L^{-1}$، مع حد كشف بلغ نحو $2.08 \times 10^{-6}\ \mu mol\ L^{-1}$ مما يدل على حساسية جيدة وإمكانية استخدامه للكشف الانتقائي عن Fe^{+3} في المحاليل المائية(137).

ذكر Ghorbani. (2020) انه تم تطوير مجسين منخفضي الكلفة للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي، أحدهما بصري والآخر كهروكيميائي، حيث يعتمدان على تفاعل الأكسدة والاختزال بين أيونات Fe^{+3} وجسيمات الفضة النانوية المثبتة على السطح. وقد بلغت حدود الكشف نحو $25\ \mu mol\ L^{-1}$ للمجس البصري و$16\ \mu mol\ L^{-1}$ للمجس الكهروكيميائي، مع تأكيد آلية التفاعل باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح(SEM)(138) .

أوضح Ebrahimi. (2022) انه تم تحضير جسيمات فضة/كلوريد الفضة النانوية (Ag/AgCl NPs) بطريقة التحضير الحيوي باستخدام مستخلص ثمار نبات *Syzygium cumini* دون الحاجة إلى عوامل تثبيت، حيث استُخدم انخفاض شدة حزمة الرنين البلازموني السطحي عند نحو 412nm للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في المحاليل المائية. وقد أظهر المجس مدى خطي يتراوح بين 10–350 µmol L^{-1} ، مع حد كشف بلغ نحو 5.6 µmol L^{-1}، إضافة إلى إمكانية تطبيقه في تحليل عينات مياه حقيقية(139).

ذكر Azizi-Khereshki. (2025) أنه تم تحضير جسيمات الفضة النانوية باستخدام مستخلص أوراق الزيتون، حيث عمل المستخلص كعامل مختزل ومثبت ضمن منهج التحضير الحيوي، وأظهرت الجسيمات المحضّرة كفاءة عالية كمجس لوني للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي، إذ يعتمد مبدأ الكشف على تكوين معقدات تؤدي إلى تجمع الجسيمات النانوية، مما ينتج عنه تغير لوني واضح من الأصفر الفاتح إلى الأخضر الغامق، مع حد كشف منخفض بلغ نحو 0.81 µmol L^{-1} وحد تقديركمي 2.7 µmol L^{-1} (140).

ذكر Mandal وMaji (2020) أنه تم تحضير جسيمات الفضة النانوية بطريقة التحضير الأخضر باستخدام مستخلص نباتي، حيث أظهرت هذه الجسيمات حساسية عالية في الكشف اللوني عن أيونات الزئبق (Hg^{+2}) وأيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في المحاليل المائية، مع حدود كشف بلغت حوالي 11.17 µmol L^{-1} للزئبق و195.24 µmol L^{-1} للحديد، مما يدل على كفاءتها كمستشعرات نانوية صديقة للبيئة(141).

اظهر Kim. (2017) طريقة حساسة للكشف عن Fe^{+3} باستخدام جسيمات الذهب النانوية المرتبطة بالكيتوسان. تم تطوير مجس لوني عالي الحساسية باستخدام جسيمات الذهب النانوية المرتبطة بجليكول الكيتوسان، حيث يعتمد مبدأ الكشف على تناسق أيونات Fe^{+3} مع ذرات الأوكسجين في البوليمر، مما يؤدي إلى تجمع الجسيمات وحدوث تغير لوني من الأحمر إلى الأزرق الغامق، وقد أظهر هذا النظام مدى خطي يتراوح بين 0–180 µmol L^{-1} وحد كشف منخفض جداً بلغ نحو 11.3 µmol L^{-1} (142) .

أشار Khalid. (2025) الى ان بعض الدراسات أظهرت أن حساسية المجسات المعتمدة على جسيمات الفضة النانوية قد تكون محدودة في بعض الحالات، حيث بلغ حد الكشف 47.57µmol L^{-1} ، مما يعكس تأثير ظروف التحضير ونوع المادة النباتية المستخدمة على الأداء التحليلي(143).

أوضح Mandal and Majji (2020) انة تم تحضير جسيمات الفضة النانوية باستخدام مستخلص أوراق نبات *Plumeria alba*بطريقة التحضير الحيوي، حيث أظهرت استجابة لونية للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي مع حد كشف بلغ نحو$0.2\ \mu mol\ L^{-1}$، مما يؤكد محدودية الحساسية مقارنة بالدراسات الحديثة (144).

ذكر Makwana (2014) أنه تم تحضير جسيمات فضة نانوية فلورية مستقرة باستخدام مركب Calix resorcinarene polyhydrazideكعامل مختزل ومثبت بطريقة الخطوة الواحدة، وقد أظهرت الجسيمات المحضّرة استقراراً عالياً لمدة تجاوزت 120 يوماً وعند قيم مختلفة من الأسّ الهيدروجيني. كما استُخدمت كمجسات فلورية انتقائية وحساسة للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي، بمدى خطي تراوح بين $0.1–10\ \mu mol\ L^{-1}$ مما يدل على كفاءتها العالية في التطبيقات الاستشعارية الخاصة بـFe^{+3} (145).

ذكر Ghosh (2018) أنه تم تحضير جسيمات فضة نانوية بطريقة التحضير الأخضر باستخدام مستخلص الثوم(Allium sativum)، حيث عملت المركبات الحيوية كمختزل ومثبت للجسيمات النانوية. وقد أظهرت النتائج أن أيونات الحديد الثلاثي قادرة على أكسدة جسيمات الفضة النانوية وتحويل الفضة المعدنية (Ag^0)إلى أيونات الفضة (Ag^+) في الوسط المائي، مما يؤدي إلى انخفاض شدة رنين البلازمون السطحي. كما أوضحت الدراسة أن الوسط المنظِّم الفوسفاتي يؤثر في عملية الإخماد واستقرار الجسيمات النانوية(146).

1.9.2 الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في البول الصناعي

ذكر Zhang (2025) أنه تم تطوير ركيزة معتمدة على الجسيمات النانوية الفضية المعدلة بواسطة ألجينات الصوديوم المؤكسدة للكشف الحساس عن المركبات الحيوية في البول الصناعي. وأظهرت النتائج استقراراً عالياً للجسيمات النانوية، إذ احتفظت الركيزة بنسبة 92.49% من شدة الإشارة بعد 50 يوماً من الخزن في الظروف المحيطة. كما حققت حدود كشف منخفضة بلغت $1.9\times10^{-4}\ \mu mol\ L^{-1}$ لليوريا، و $2.4\times10^{-7}\ \mu mol\ L^{-1}$ للكرياتينين، و $2.7\times10^{-7}\ \mu mol\ L^{-1}$ للبيليروبين، مع كفاءة عالية في الأوساط ذات الملوحة العالية والبول الصناعي، مما يدل على حساسيتها واستقرارها العالي في التطبيقات التحليلية(147).

ذكر Sarigul (2019) أنه تم تطوير بروتوكول جديد لتحضير البول الصناعي متعدد الاستخدامات، (MP-AU) بهدف محاكاة البول البشري الطبيعي من حيث التركيب الكيميائي على المستوى الجزيئي. وقد أظهرت النتائج باستخدام تقنية ATR-FTIR أن البول الصناعي المحضّر يمتلك درجة عالية من التشابه

مع البول البشري مقارنةً بالبروتوكولات الأخرى المستخدمة، إضافةً إلى كونه منخفض الكلفة وسهل التحضير، مما يجعله مناسباً للتجارب المختبرية والدراسات التحليلية المختلفة(148).

ذكر Zhang (2023) استخدام الجسيمات النانوية الفضية في تطوير متحسس تحليلي يتميز بحساسية واستقراريه عالية للكشف المتزامن عن الدوبامين وحامض اليوريك والإستريول في البول الصناعي. وقد أظهرت النتائج أن النظام المحضّر يمتلك انتقائية جيدة وقابلية تكرار عالية، مع كفاءة ممتازة في تحليل العينات. كما بلغت حدود الكشف $0.16\ \mu mol\ L^{-1}$ للدوبامين، و $0.58\ \mu mol\ L^{-1}$ لكل من حامض اليوريك والإستريول، مما يدل على كفاءة الجسيمات النانوية الفضية في التطبيقات التحليلية والاستشعارية داخل الأوساط المعقدة مثل البول الصناعي(149).

ذكر Barreto (2025) أنه تم تطوير متحسس حيوي غير إنزيمي وصديق للبيئة للكشف عن الكرياتينين في البول الصناعي باستخدام جسيمات الفضة النانوية المثبتة على مادة كربونية مشتقة من أوراق القيقب. وقد أظهرت النتائج أن المتحسس يمتلك حساسية وانتقائية جيدة مع مدى خطي تراوح بين 500–100 $\mu mol\ L^{-1}$، وحدود كشف وتقدير بلغت $26.1\mu mol\ L^{-1}$ و $86.1\ \mu mol\ L^{-1}$ على التوالي. كما حقق النظام نسب استرجاع عالية تجاوزت 105% في البول الصناعي، مما يدل على كفاءة الجسيمات النانوية الفضية في التطبيقات التحليلية داخل الأوساط الحيوية المعقدة(150).

أوضح Fahmi وآخرون (2024) إمكانية استخدام الجسيمات النانوية الفضية في تطوير أجهزة تحليل ورقية ثلاثية الأبعاد (3D-μPADs) للكشف غير الإنزيمي عن الغلوكوز في البول الصناعي. واعتمدت الطريقة على استخدام الغلوكوز كعامل مختزل لتكوين الجسيمات النانوية الفضية، وقد أظهرت النتائج خطية جيدة ودقة وحساسية عالية، مع حد كشف بلغ $11.11\ \mu mol\ L^{-1}$، مما يدل على كفاءة الجسيمات النانوية الفضية في التطبيقات التحليلية داخل البول الصناعي(151).

1.10 أهداف البحث

يهدف هذا البحث إلى تطوير منظومة نانوية فلورية عالية الكفاءة تعتمد على جسيمات الفضة النانوية المغلّفة بحامض التانيك، واستثمارها كمجس نانوي انتقائي وحساس للكشف عن بعض الأيونات الفلزية في الأوساط المائية. ولتحقيق هذا الهدف الرئيس، يسعى البحث إلى تحقيق الأهداف التفصيلية الآتية:

1. تحضير جسيمات الفضة النانوية (Silver Nanoparticles, AgNPs) انطلاقاً من نترات الفضة (Silver Nitrate, $AgNO_3$) باستخدام طريقة تحضيرية مناسبة تضمن الحصول على جسيمات نانوية متجانسة من حيث الحجم والشكل.

2. تغليف جسيمات الفضة النانوية بحامض التانيك (Tannic Acid) بهدف تعزيز الاستقرار الغروي في الوسط المائي ومنع التكتل، فضلاً عن توفير مواقع فعالة للتفاعل مع الأيونات الفلزية .

3. إجراء توصيف شامل للجسيمات النانوية المحضّرة من خلال دراسة خواصها البصرية والفلورية وتحليل سلوكها الطيفي لتقييم كفاءتها كمادة فلورية فعالة.

4. توظيف جسيمات الفضة النانوية المغلّفة بحامض التانيك بوصفها مجساً نانوياً فلوريً ا للكشف عن الأيونات الفلزية في المحاليل المائية، مع تقييم أدائها التحليلي.

5. دراسة استجابة المجس النانوي تجاه مجموعة من الأيونات الفلزية المختلفة لتقييم انتقائيته وقدر ته على التمييز بينها في الوسط المائي.

6. تحليل ظاهرة انطفاء الإشارة الفلورية الناتجة عن تفاعل الجسيمات النانوية مع الأيونات الفلزية المختلفة، ودراسة آلية هذا التفاعل.

7. تحديد الأيون الأكثر تأثيراً في إطفاء الإشارة الفلورية واعتماده كأيون هدف في الدراسة.

8. دراسة حساسية المجس النانوي تجاه أيون الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) من خلال إنشاء منحنيات المعايرة وتحديد حد الكشف(Limit of Detection, LOD)، مع تقييم كفاءة المجس في التطبيقات التحليلية.

الفصل الثاني

الجزء العملي

2.1 المواد الكيميائية المستعملة:

تم استعمال المواد الكيميائية الآتية في هذه الدراسة، وكانت جميعها بدرجة نقاوة عالية واستخُدمت كما وردت من الشركات المجهزة دون الحاجة إلى إجراء أية عمليات تنقية إضافية. يبيّن جدول (1-2) المواد المستخدمة في هذه الدراسة مع صيغها الكيميائية ودرجة نقاوتها والشركات المجهزة لها.

جدول (1-2): المواد المستخدمة في الدراسة

ت	اسم المادة	الصيغة الكيميائية	النقاوة(%)	الشركة
1	نترات الفضة	$AgNO_3$	99%	Sigma-Aldrich
2	حامض التانيك	$C_{76}H_{52}O_{46}$	98%	Sigma-Aldrich
3	هيدروكسيد الصوديوم	NaOH	98%	BDH
4	كلوريد الحديد الثلاثي سداسي الماء	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	98%	Sigma-Aldrich
5	كلوريد البوتاسيوم	KCl	99%	BDH
6	كلوريد الكالسيوم	$CaCl_2$	99%	BDH
7	سترات الصوديوم الثلاثية	$Na_3C_6H_5O_7$	99%	Sigma
8	نترات الرصاص	$Pb(NO_3)_2$	99%	BDH
9	نترات المغنيسيوم	$Mg(NO_3)_2$	99%	BDH
10	نترات الزئبقيك	$Hg(NO_3)_2$	99%	Sigma
11	خلات الزنك	$Zn(CH_3COO)_2$	99%	BDH
12	كلوريد الكروم سداسي الماء	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	98%	Sigma
13	كلوريد الحديد الثنائي رباعي الماء	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	98%	Sigma
14	ماء مقطر منزوع الايونات	H_2O	99%	Sigma

2.2 الأجهزة المستخدمة:

تم استخدام الأجهزة المختبرية في هذه الدراسة، ويوضح جدول (2-2) أنواع الأجهزة المستخدمة وموديلاتها والشركات المصنعة لها ومكان إجراء القياسات.

جدول (2-2): الأجهزة المستخدمة في الدراسة

ت	Instrument الجهاز	الموديل Model	Company المنشاة supplied	مكان العمل Workplace
1	pH meter	Inola pH 7110 SET 2	Germany	University of Al-Qadisiyah – Iraq
2	Hot plate stirrer	UC 152	United Kingdom	University of Al-Qadisiyah – Iraq
3	Spectrofluorophotometer	RF-5301 pc	Shimadzu, Japan	University of Al-Qadisiyah – Iraq
4	ATR-FTIR Spectrophotometer	TENSOR 27	Shimadzu, Japan	University of Al-Qadisiyah – Iraq
5	Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)	Axia Chemi SEM	Netherlands	University of Baghdad – Iraq
6	X-ray Diffraction (XRD)	Aeris Benchtop	—	University of Baghdad – Iraq
7	Electrobic Balance	BL 210S ±0.0001 g	Sartorius, Germany	University of Al-Qadisiyah – Iraq
8	Oven	LDO-060E	Labtech, Korea	University of Al-Qadisiyah – Iraq
9	Freeze Dryer	Modulyo	Edwards,United Kingdom(UK)	University of Basrah– Iraq

2.3 التقنيات المستخدمة للمواد النانوية المحضَّرة:

تم توصيف جسيمات الفضة النانوية المحضَّرة باستخدام عدد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لتحديد خواصها البلورية والمورفولوجية والبصرية، وذلك كما يأتي:

1. حيود الأشعة السينية (XRD):

استُخدمت تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري لجسيمات الفضة النانوية المحضَّرة، وذلك باستخدام إشعاع أحادي الطول الموجي (1.5406 Angstrom) من مصدر Cukaα مع استخدام مرشح النيكل. تراوح مدى زوايا الانحراف (2θ) بين (10–80) درجة. وقد سُجلت أنماط حيود الأشعة السينية لتحديد البنية البلورية وحجم البلورات النانوية للعينات المحضَّرة في مختبر الخدمة – جامعة بغداد.

2. المجهر الإلكتروني الماسح(SEM):

استُخدمت تقنية المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة الخواص المورفولوجية لجسيمات الفضة النانوية من حيث الشكل والحجم والتوزيع وطبيعة التجمعات. أُجريت القياسات عند جهد تسريع قدره 30 كيلو فولت، كما استُخدم تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لتحديد التركيب العنصري للعينات المحضَّرة في جامعة بغداد – العراق.

3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء(FTIR):

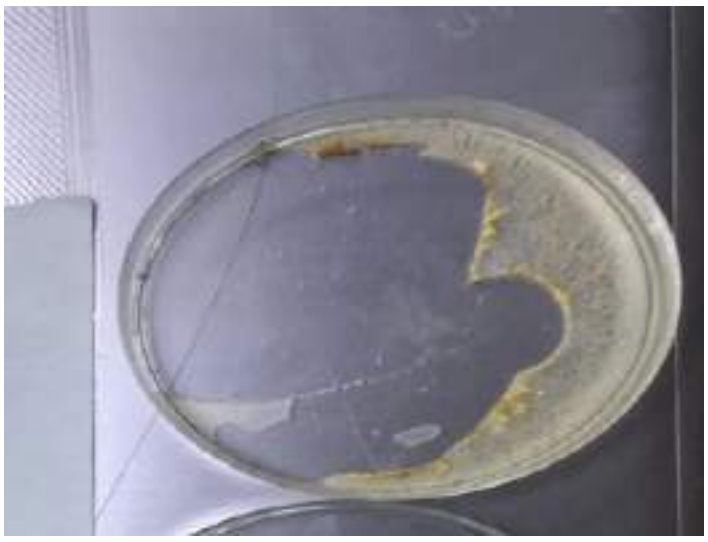
استُخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه لتحديد المجموعات الوظيفية المرتبطة بسطح جسيمات الفضة النانوية، وذلك للكشف عن دور المواد المختزلة والمثبّتة في عملية التحضير. سُجلت الأطياف ضمن مدى الأعداد الموجية cm^{-1} (400–4000).

4. التحليل الطيفي بالفلورة:

استُخدم التحليل الطيفي بالفلورة لدراسة التغير الحاصل في الخصائص البصرية للنظام النانوي عند تفاعله مع أيونات الحديد الثلاثي. تعتمد هذه التقنية على إثارة الجزيئات أو المواد النانوية باستخدام الإشعاع فوق البنفسجي، مما يؤدي إلى انتقال الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى ثم عودتها إلى الحالة المستقرة مع انبعاث إشعاع فلوري. ويساعد تحليل أطياف الفلورة على فهم آلية التفاعل بين جسيمات الفضة النانوية وأيونات الحديد الثلاثي وتحديد مدى تأثيرها في شدة الإشارة الفلورية.

2.4 تحضير جسيمات الفضة النانوية المغلفة بحامض التانيك (TA-AgNPs):

تم تحضير جسيمات الفضة النانوية (Silver nanoparticles, AgNPs) باستخدام حامض التانيك (Tannic acid) كمادة مختزِلة ومثبتة في آنٍ واحد. في تجربة نموذجية، أُضيف 30 µL من محلول نترات الفضة ($AgNO_3$) بتركيز 2 M إلى 50 mL من الماء المقطر منزوع الأيونات مع التحريك المستمر، ثم سُخّن المحلول حتى درجة الغليان باستخدام سخان حراري. بعد الوصول إلى الغليان، أُضيف 2 mL من محلول حامض التانيك بتركيز 2% تدريجياً إلى المحلول المغلي مع الاستمرار في التحريك. ضُبط الأس الهيدروجيني (pH) للمزيج في وسط قاعدي (≈10–11) باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لتعزيز عملية الاختزال وتكوين الجسيمات النانوية. استمر التسخين والغليان لمدة 10 دقائق، وخلال هذه المدة لوحظ تغيّر لون المحلول تدريجياً إلى البني الغامق، مما يدل على تكوّن جسيمات الفضة النانوية. بعد اكتمال التفاعل، تُرك المحلول ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة. ثم استخدام جهاز التجفيف بالتجميد (Freeze Dryer) لفصل جسيمات الفضة النانوية والحصول عليها في صورتها الصلبة. ثم أُعيد تشتيت الراسب في ماء مقطر للحصول على معلق غروي مستقر من جسيمات الفضة النانوية المغلفة بحامض التانيك (TA-AgNPs)، وحُفظ المعلق الناتج لاستخدامه في عمليات التوصيف والتجارب اللاحقة. يعمل حامض التانيك في هذه الطريقة كعامل مختزل لأيونات الفضة (Ag^+) إلى فضة نانوية، كما يعمل كمثبت عبر ارتباط مجاميعه الفينولية بسطح الجسيمات، مما يمنع تكتلها ويمنحها استقراراً غروياً جيداً(152).



الشكل(1-2): جسيمات الفضة النانوية بعد عملية التجفيف باستخدام جهاز التجفيف بالتجميد (Freeze Dryer)

2.5 إجراء الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في الوسط المائي:

تم تحضير محلول قياسي مخزون لأيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) بتركيز 0.06 M من خلال إذابة كمية محسوبة من مركب كلوريد الحديد الثلاثي المائي ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) في الماء المقطر منزوع الأيونات، ثم إكمال الحجم إلى 100 mL في دورق حجمي. بعد ذلك تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية ذات التراكيز المختلفة باستخدام طريقة التخفيف المتسلسل. لغرض القياس، تم تحضير تراكيز مختلفة من أيونات الحديد الثلاثي ضمن المدى (50–250) $\mu mol\ L^{-1}$ باستخدام التخفيفات الحجمية المناسبة من المحلول القياسي المخزون. استُخدمت هذه المحاليل لدراسة استجابة الجسيمات النانوية ورسم منحنى المعايرة. في تجربة القياس، أُخذ حجم معلوم من محلول جسيمات الفضة النانوية المغلفة بحامض التانيك (TA-AgNPs) ووُضع في خلية قياس فلورية، ثم أضيفت تراكيز مختلفة من محلول الحديد الثلاثي المحضّر سابقاً. بعد المزج الجيد، تم تسجيل التغير في شدة الفلورة الناتجة عن التفاعل بين أيونات الحديد الثلاثي والمجاميع الوظيفية المرتبطة بسطح الجسيمات النانوية. تمت القياسات باستخدام جهاز مطيافية الفلورة عند أطوال موجية ذات إثارة وانبعاث مناسب، واستُخدمت التغيرات في شدة الفلورة لتقييم حساسية وانتقائية النظام تجاه أيونات الحديد الثلاثي، وقد أُجريت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة

2.6 إجراء الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في عينات البول الاصطناعي:

تم تحضير وسط مشابه للإدرار الطبيعي من خلال محاكاة الظروف المثلى للوسط من خلال معرفة خصائص وسط الإدرار ومحتوياته من مواد ذائبة فيه، وعمل وسط مشابه إلى حد كبير ومعرفة هل هناك تأثير على عملية الاستخلاص عند تغير الوسط المستخدم، يتميز الإدرار بعدة خصائص أبرزها: يتكون الإدرار طبيعياً من الماء كمكون أساسي كما يحتوي على جزيئات ذات أساس نيتروجيني بما في ذلك اليوريا، إضافةً إلى احتوائه على الإلكتروليتات ومكونات الفضلات الأيضية الأخرى، وفيما يأتي النسب الطبيعية للتركيب الكيميائي للإدرار:

الماء أكثر من 95%، اليوريا 9.3 g/L، الكلوريد 1.87 g/L، الصوديوم 1.17g/L، البوتاسيوم 0.75g/L، الكرياتينين 0.67 g/L، الأيونات الذائبة الأخرى، والمركبات العضوية وغير العضوية مثل البروتينات والهرمونات والمستقبلات.

تتراوح نسبة حموضة الإدرار من 5.5 إلى 7.5 وهي تعتمد على النظام الغذائي. لذلك تم تحضير البول الاصطناعي، من خلال اذابة كل من اليوريا بوزن 0.58 g وكلوريد الصوديوم 0.11 g والصوديوم بوزن 0.075 g والبوتاسيوم بوزن 0.045 g والأمونيوم بوزن 0.11 g والفوسفات والكبريتات بوزن 0.0625 g في 60 mL من وسط مائي (153)

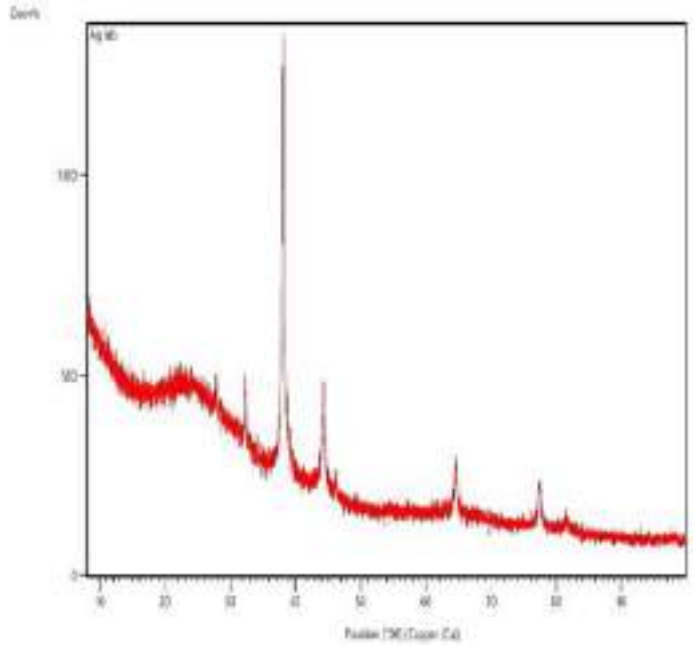
الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

3.1 توصيف جسيمات الفضة النانوية

3.1.1 تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) للفضة النانوية

تم تسجيل نمط حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction, XRD) لجسيمات الفضة النانوية المحضرة باستخدام جهاز PANalytical Aeris X-ray diffractometer مع استخدام إشعاع Cu-Kα بطول موجي قدره nm. أجريت القياسات عند جهد تشغيل مقداره 40 kV وتيار 7.5 mA مع استخدام مرشح النيكل (Ni filter) لإزالة إشعاع، وتم تسجيل البيانات ضمن مجال زوايا بخطوة مسح مقدارها 0.02° (154).



الشكل (1-3): نمط حيود الأشعة السينية (XRD) لجسيمات الفضة النانوية المحضرة باستخدام إشعاع Cu-Kα

يوضح الشكل (1-3) نمط حيود الأشعة السينية لجسيمات الفضة النانوية المحضرة. حيث ظهرت قمم حيود مميزة عند زوايا تساوي تقريباً 38.10° و44.30° و64.50° و77.40°، والتي تعود إلى المستويات البلورية (111)، (200)، (220)، (311) على التوالي. وتتوافق مواقع هذه القمم مع بطاقة البيانات القياسية للفضة (JCPDS card No. 96-500-0219)، مما يدل على أن الجسيمات النانوية المحضرة تمتلك بنية بلورية مكعبة متمركزة الوجوه. كما أن القمة الأعلى شدة ظهرت عند زاوية والتي تعود إلى المستوى البلوري(111)، وهو المستوى الأكثر استقراراً في التركيب البلوري للفضة. ويشير عدم ظهور قمم حيود إضافية في نمط XRD إلى نقاوة الطور البلوري وعدم وجود أطوار ثانوية أو شوائب بلورية، مما يدل

على نجاح عملية تحضير جسيمات الفضة النانوية. كما تم حساب المسافات البينية بين المستويات البلورية باستخدام قانون براج (Bragg's law) كما في المعادلة التالية:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\ \theta}$$

حيث تمثل d المسافة البينية بين المستويات البلورية، وn عدداً صحيحاً، وλ الطول الموجي للأشعة السينية، وθ زاوية الحيود، ولتقدير الحجم البلوري المتوسط للجسيمات النانوية تم استخدام معادلة ديباي–شيرر (Debye–Scherrer) كما في المعادلة التالية:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

حيث إن:

Dالحجم البلوري المتوسط.

kثابت الشكل وقيمته 0.94.

λالطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة (Cu-Kα) وقيمته 0.154056 nm.

βعرض القمة عند نصف الارتفاع (FWHM).

θزاوية الحيود (154).

جدول (3-1) نتائج تحليل حيود الاشعة السينية وحسابات الحجم البلوري والتباعد البيني لجسيمات الفضة النانوية

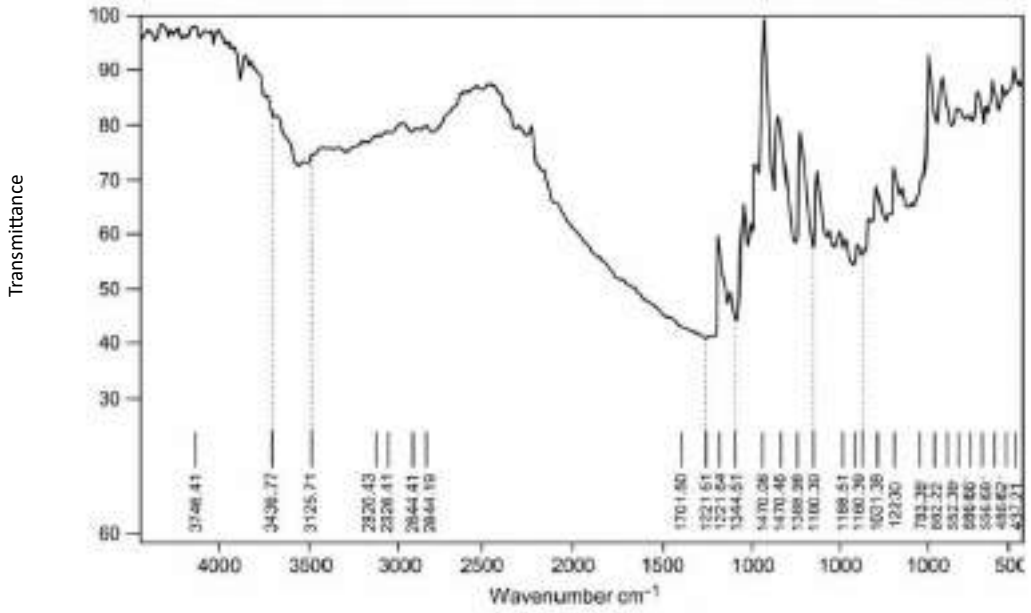
2θ (deg)	FWHM	Crystal Size (nm)	Intensity	d-spacing (Å)	Miller index
38.10	0.32	30.6	1334	2.36	(111)
44.30	0.41	25.3	1105	2.04	(200)
64.50	0.52	20.7	872	1.44	(220)
77.40	0.60	18.0	640	1.23	(311)

يبين الجدول (3-1) قيم زوايا الحيود، وشدة القمم، وعرض القمة عند نصف الارتفاع، والمسافات البينية بين المستويات البلورية، إضافة إلى الحجم البلوري المحسوب لجسيمات الفضة النانوية. حيث تراوح الحجم البلوري للجسيمات بين 18–30 nm وبمتوسط يقارب 23 nm، مما يؤكد أن الجسيمات المحضرة تقع

ضمن المدى النانوي. وتتوافق هذه النتائج مع العديد من الدراسات السابقة التي أشارت إلى ظهور قمم حيود مماثلة للفضة النانوية عند الزوايا 38° و44° و64° و77° والتي تعود إلى المستويات البلورية (111)، (200)، (220)، (311)، لبنية الفضة المكعبة متمركزة الوجوه .(FCC) وتشير حدة القمم وارتفاع شدتها إلى امتلاك الجسيمات النانوية درجة تبلور عالية وانتظاماً بلورياً جيداً وبناء على ذلك، تؤكد نتائج تحليل XRD نجاح عملية تحضير جسيمات الفضة النانوية ذات بنية بلورية منتظمة وحجم بلوري يقع ضمن المدى النانوي(155).

3.1.2 تحليل طيف الأشعة تحت الحمراء(FT-IR)

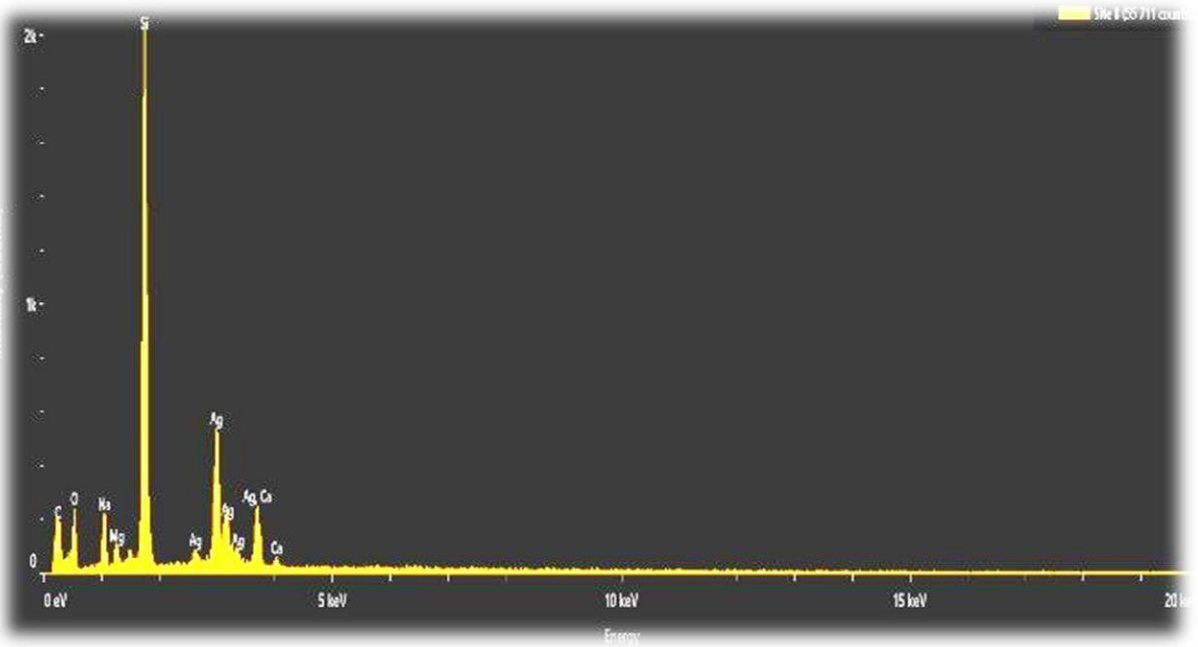
الشكل (3-2): يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوريه (FTIR) للجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) المحضّرة، والمسجل ضمن مدى الأعداد الموجية cm^{-1} 4000–400، والذي استُخدم لتحديد المجاميع الوظيفية المسؤولة عن عملية الاختزال والتثبيت للجسيمات النانوية. يظهر الطيف نطاق امتصاص عريض في المنطقة cm^{-1} 3740–3430 يُعزى إلى اهتزازات الاستطالة لمجموعة الهيدروكسيل (O–H)، مما يشير إلى وجود مركبات فينولية أو كحولية يمكن أن تعمل كعوامل مختزلة ومثبتة أثناء تكوين الجسيمات النانوية الفضية. كما تُلاحظ قمم امتصاص في المنطقة cm^{-1} 3120–3000 تعود إلى اهتزازات الاستطالة لروابط C–H الأروماتية، بينما تشير القمم الواقعة عند cm^{-1} 2950–2840 إلى اهتزازات الاستطالة لروابط C–H الأليفاتية، مما يدل على وجود مركبات عضوية مرتبطة بسطح الجسيمات النانوية. إضافة إلى ذلك، يظهر نطاق امتصاص واضح بالقرب من cm^{-1} 1700 يُنسب إلى اهتزاز الاستطالة لمجموعة الكربونيل (C=O)، والتي قد تعود إلى وجود مركبات عضوية مثل الأحماض الكربوكسيلية أو الألدهيدات أو الكيتونات المرتبطة بسطح الجسيمات النانوية.كذلك تُلاحظ قمة امتصاص عند حوالي cm^{-1} 1620 تُعزى إلى اهتزازات الاستطالة لرابطة C=C في الحلقات الأروماتية، في حين تُعزى القمم الواقعة في المدى cm^{-1} 1450–1350 إلى اهتزازات الانثناء لروابط C–H. أما القمم الظاهرة في المنطقة cm^{-1} 1200–1000 فتُعزى إلى اهتزازات الاستطالة لرابطة C–O، مما يشير إلى وجود مركبات عضوية مؤكسجة تعمل كعوامل تثبيت على سطح الجسيمات النانوية الفضية. وتظهر عدة قمم في منطقة البصمة الجزيئية (cm^{-1} 1000–500) تعود إلى اهتزازات انثناء خارج المستوى لروابط C–H الأروماتية إضافة إلى اهتزازات هيكلية مختلفة للإطار الجزيئي. وتشير هذه النتائج بشكل واضح إلى أن المركبات العضوية الحاوية على مجاميع الهيدروكسيل والكربونيل تلعب دوراً مهماً في اختزال أيونات الفضة (+Ag) وتكوين الجسيمات النانوية الفضية (AgNPs) وكذلك في تثبيت الجسيمات النانوية ومنع تجمعها، مما يعزز استقرارها البنيوي ويؤكد نجاح عملية التحضير (156).



الشكل(2-3) :- طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR spectrum) لجسيمات الفضة النانوية المحضرة.

3.1.3 تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة(EDX)

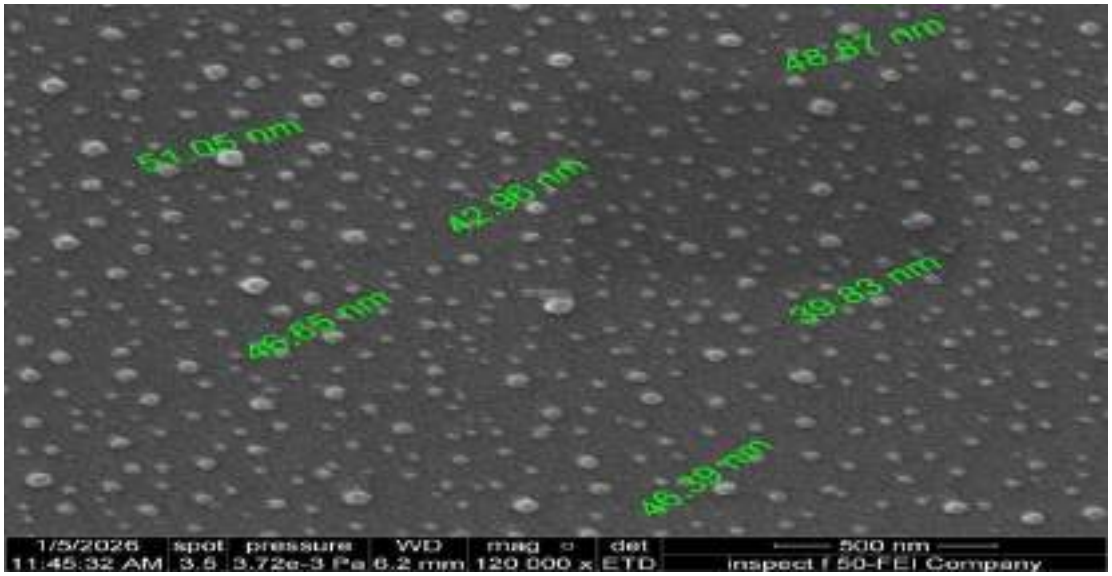
تم استخدام تقنية تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لتحديد التركيب العنصري للجسيمات النانوية الفضية المحضرة. يوضح طيف EDX الظاهر في الشكل وجود قمة مميزة تعود لعنصر الفضة (Ag)، مما يشير إلى أن الفضة هي المكون الرئيسي للجسيمات النانوية المتكونة(157). كما تظهر قمم ضعيفة لعناصر أخرى مثل الأوكسجين (O) والصوديوم (Na) والمغنيسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca)، والتي قد تعود إلى بقايا المواد المستخدمة أثناء عملية التحضير أو إلى سطح العينة المستخدمة أثناء الفحص(158). إن ظهور قمة عنصر الفضة بشكل واضح في طيف EDX يؤكد نجاح عملية تحضير الجسيمات النانوية الفضية (AgNPs).



شكل (3-3): طيف تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs)والذي يوضح وجود عنصر الفضة (Ag) كعنصر رئيسي في العينة.

3.1.4 المجهر الإلكتروني الماسح(SEM)

استُخدم المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) لدراسة الخصائص المورفولوجية للجسيمات النانوية الفضية المحضّرة. أظهرت صور SEM أن الجسيمات تمتلك شكلاً شبه كروي مع توزيع جيد على سطح العينة (159،160)، مما يشير إلى نجاح عملية التحضير وتكون الجسيمات النانوية بشكل واضح. كما أوضحت الصور وجود انتشار متجانس نسبياً للجسيمات النانوية، مع ملاحظة وجود بعض التكتلات المحدودة، والتي يمكن تفسيرها بارتفاع الطاقة السطحية للجسيمات النانوية، الأمر الذي يؤدي غالباً إلى ميل الجسيمات للالتصاق ببعضها البعض(161). وأظهرت القياسات المباشرة لأقطار عدد من الجسيمات أن أحجامها تقع ضمن المدى النانوي، حيث تراوح حجم الجسيمات تقريباً بين 47–91 nm، مما يؤكد تكوين جسيمات نانوية فضية ضمن المجال الحجمي المتوقع. كما يعكس الشكل شبه الكروي والتوزيع المنتظم للجسيمات كفاءة ظروف التحضير المستخدمة في هذه الدراسة، إذ تعد هذه الخصائص من العوامل المهمة التي تسهم في تحسين الاستقرار الفيزيائي والكيميائي للجسيمات النانوية، فضلاً عن تعزيز كفاءتها في التطبيقات المختلفة مثل التطبيقات الطبية والبيئية والمواد المتقدمة. وتتوافق هذه النتائج مع ما ورد في العديد من الدراسات السابقة التي بينت أن الجسيمات النانوية الفضية غالباً ما تظهر بأشكال شبه كروية وبأحجام تقع ضمن المدى النانوي عند استخدام طرق التحضير المناسبة(90). كما أن التوزيع المتجانس للجسيمات يُعد مؤشراً مهماً على استقرارها النسبي وانخفاض ظاهرة التكتل بينها.

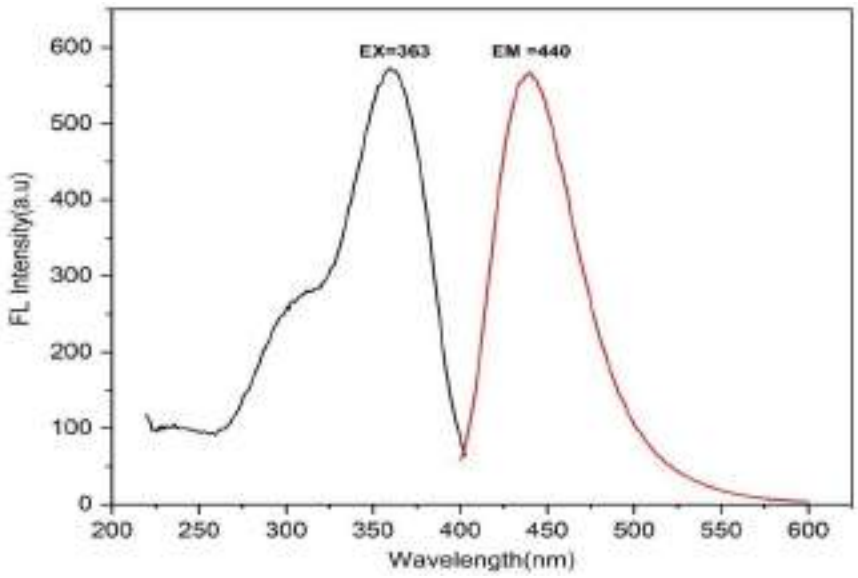


شكل (4-3): صور SEM للشكل والبنية السطحية وتوزيع واحجام الجسيمات النانوية الفضية

3.2 التحليل البصري للجسيمات النانوية الفضية المحضّرة

3.2.1 التحليل الطيفي للفلورية

يبين الشكل(5-3) أطياف الفلورية لجسيمات الفضة النانوية المحضرة، حيث تم تسجيل طيف الإثارة وطيف الانبعاث لدراسة الخصائص البصرية للجسيمات النانوية. يظهر طيف الإثارة قمة واضحة عند طول موجي مقداره 363 nm، في حين يظهر طيف الانبعاث قمة مميزة عند 440 nm. ويعزى ظهور هذه القمم إلى الانتقالات الإلكترونية المرتبطة بالبنية النانوية لجسيمات الفضة، إضافة إلى تأثيرات السطح الناتجة عن صغر حجم الجسيمات وزيادة نسبة مساحة السطح إلى الحجم. كما أن الفرق بين طولي موجتي الإثارة والانبعاث يمثل ما يعرف بإزاحة ستوكس، وهي ظاهرة شائعة في المواد النانوية الفلورية، وتدل على امتلاك الجسيمات النانوية المحضرة خصائص بصرية مميزة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات البصرية والحيوية المختلفة، وتشير هذه النتائج إلى نجاح تحضير جسيمات الفضة النانوية وامتلاكها خصائص فلورية واضحة، مما يؤكد إمكانية استخدامها في التطبيقات البصرية والاستشعارية.



شكل (3-5): أطياف الفلورية لجسيمات الفضة النانوية (AgNPs) للإثارة والانبعاث.

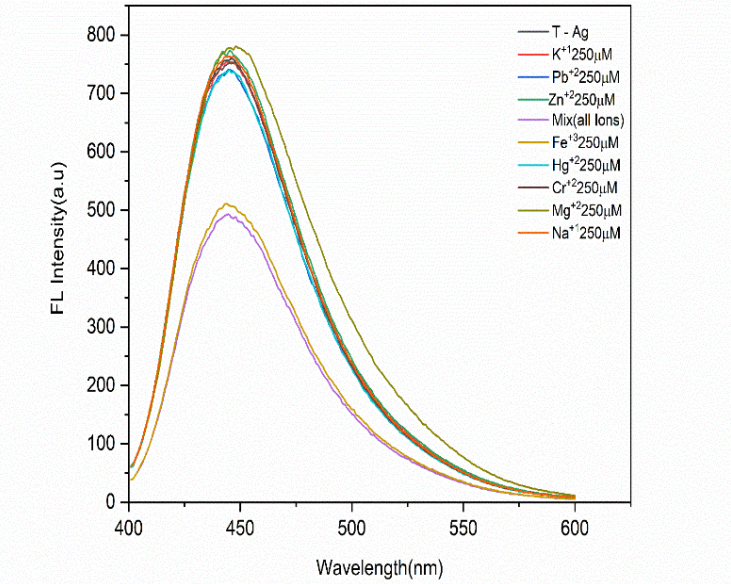
3.3 الكشف الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي المائي

3.3.1 الكشف الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي المائي في المحلول المائي

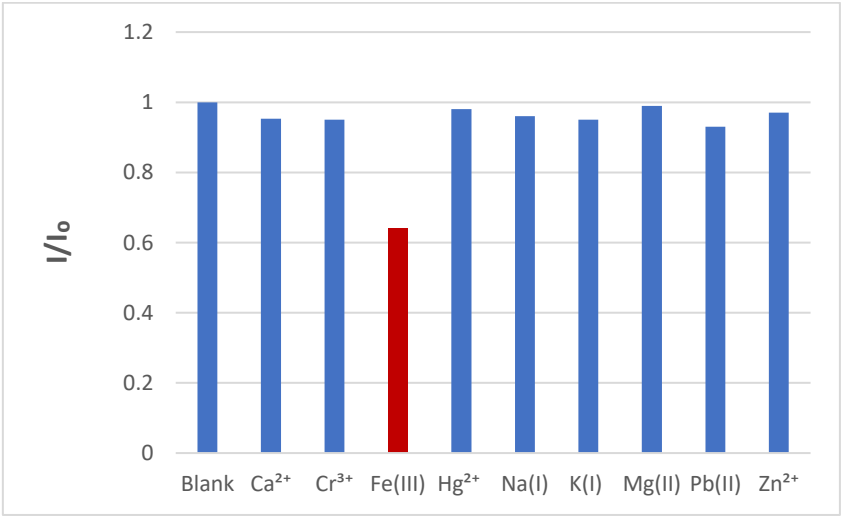
تم دراسة التحسس الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) باستخدام الفضة النانوية (AgNPs) في محلول مائي. أُجريت قياسات الفلورة عند طول موجي للإثارة 363nm وطول موجي للانبعاث 440nm. وقد أُجريت التجارب في وسط قلوي حيث تراوحت قيمة الأس الهيدروجيني (pH) بين 11–12.

يتكون نظام التحسس من جسيمات الفضة النانوية بتركيز 2M في 100 mL ماء، وتم دراسة استجابة النظام تجاه مجموعة من الأيونات المعدنية المختلفة لتقييم الانتقائية. شملت الأيونات المتداخلة التي تم اختبارها: K^{+} ، Na^{+}، Mg^{+2}، Pb^{+2}، Zn^{+2}، Hg^{+2}، Cr^{+2} وFe^{+3}. أظهرت جسيمات الفضة النانوية انبعاثاً فلورياً قوياً عند 440 nm عند إثارتها بطول موجي 363 nm. وبعد إضافة الأيونات المعدنية المختلفة، تم تسجيل شدة الفلورة ومقارنتها مع العينة القياسية. ولوحظ أن التغير الأكبر في شدة الفلورة حدث بوجود أيونات Fe^{+3}، بينما لم تُظهر الأيونات الأخرى تأثيراً ملحوظاً على شدة الفلورة كما موضح بالأشكال (3-6) (3-7). تشير هذه النتائج إلى أن جسيمات الفضة النانوية يمكن استخدامها كحساس فلوري انتقائي للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) في المحلول المائي. وقد يُعزى ذلك إلى التفاعل القوي بين Fe^{+3} وسطح الجسيمات النانوية، مما يؤدي إلى تغير في شدة الفلورة. كما تمت دراسة العلاقة بين تركيز أيونات Fe^{+3} وشدة الفلورة ضمن مدى تركيز يتراوح بين (μmol L^{-1}) 50–250. وتم استخدام علاقة Stern–

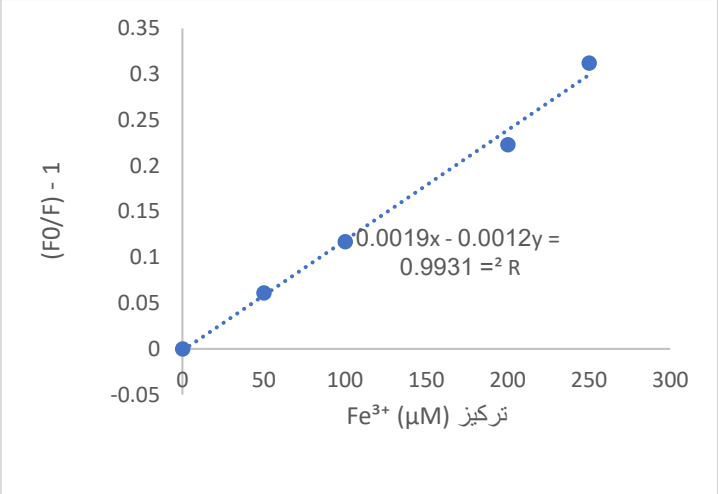
Volmer لتحليل عملية الإخماد الفلوري من خلال رسم العلاقة بين (Fo/F)-1 مقابل تركيز Fe^{+3}. أظهر منحنى Stern–Volmer علاقة خطية جيدة ضمن هذا المدى من التراكيز كما في الشكل (3-8)، مما يدل على أن نظام التحسس يعتمد على آلية إخماد مرتبطة بتفاعل Fe^{+3} مع جسيمات الفضة النانوية.



الشكل (3-6): طيف الفلورة للجسيمات النانوية الفضية بوجود أيونات معدنية مختلفة التركيز



الشكل (3-7) شدة الفلورة النسبية لـ AgNPsفي وجود أيونات مختلفة (العمود الأزرق) وفي وجود أيون الحديد (III) (العمود الأحمر).

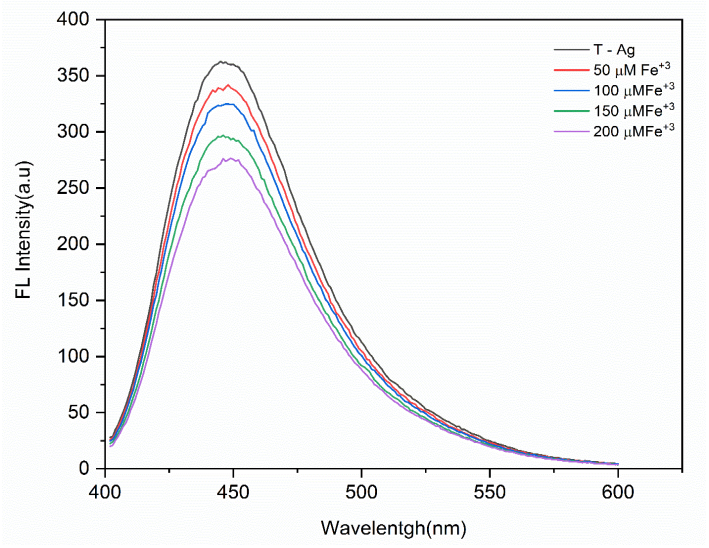


الشكل (3-8) مخطط ستيرن–فولمر $(F_0/F) - 1$ مقابل تركيز Fe^{3+} للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي باستخدام الفضة النانوية

مقابل تركيز Fe^{+3} للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي باستخدام الفضة النانوية تم حساب كفاءة الإخماد لجسيمات الفضة النانوية باستخدام المعادلة التالية:

$$(F_0/F) - 1$$

حيث تمثل F_0 شدة الفلورة للعينة القياسية (بدون Fe^{+3})، بينما تمثل F شدة الفلورة للعينة عند وجود تراكيز مختلفة من Fe^{+3}.



الشكل(3-9): أطياف الفلورية للجسيمات النانوية الفضية عند تراكيز مختلفة من أيون الحديد الثلاثي.

يوضح الشكل (3-9) العلاقة الخطية بين شدة الفلورية وتركيز أيونات الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) ضمن مدى التراكيز 50–200 µmol L^{-1} والانخفاض التدريجي في شدة الفلورية مع زيادة تركيز أيونات الحديد

الثلاثي مما يدل على حدوث عملية إخماد للفلورية (Fluorescence quenching) نتيجة التفاعل بين أيونات الحديد الثلاثي والمادة المحضرة. وقد أظهر تحليل الانحدار الخطي وجود علاقة خطية جيدة بين شدة الفلورية وتركيز Fe^{+3}، حيث بلغت قيمة معامل الارتباط (R^2=0.9950)، مما يشير إلى درجة عالية من التوافق بين البيانات التجريبية والخط المستقيم. ويمكن التعبير عن العلاقة بين شدة الفلورية وتركيز Fe^{+3}بالمعادلة الخطية التالية:

$$y = -0.3322x + 360.49$$

حيث يمثل x تركيز أيونات الحديد الثلاثي بوحدة µM بينما تمثل y شدة الفلورية، كما تم حساب حد الكشف (LOD) وحد التقدير الكمي (LOQ) باستخدام المعادلتين:

$$LOD = 3\sigma / S$$

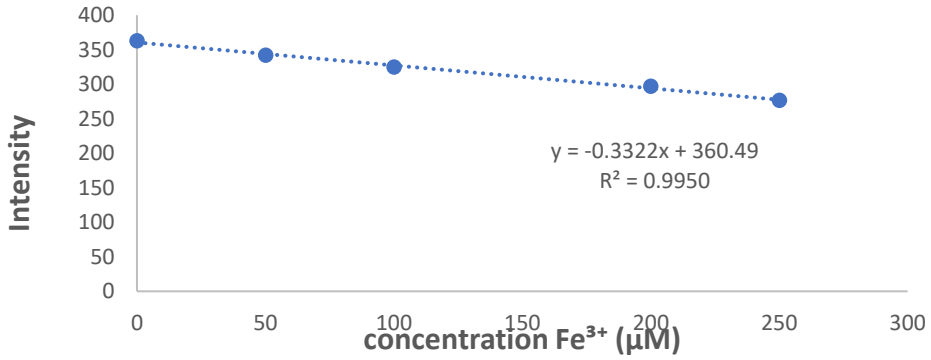
$$LOQ = 10\sigma / S$$

حيث تمثل σ الانحراف المعياري للقياسات الفارغة وS ميل منحنى المعايرة. وقد بلغت قيم

$$LOD = 0.207968\ \mu mol\ L^{-1}$$

$$LOQ = 1.288478\ \mu mol\ L^{-1}$$

مما يدل على حساسية الطريقة المستخدمة وقدرتها على الكشف عن أيونات الحديد الثلاثي عند التراكيز المنخفضة.



الشكل (3-10): العلاقة الخطية بين كفاءة إخماد الفلورية وتراكيز الجسيمات النانوية الفضية ضمن المدى $50–200\ \mu mol\ L^{-1}$

3.3.2 الكشف الانتقائي لأيون الحديد الثلاثي المائي في البول الصناعي

تم إنشاء منحنى معايرة خطي باستخدام تراكيز مختلفة من أيونات الحديد الثلاثي Fe (III) ضمن المدى (500– 2000 µmol L^{-1}). وقد تم الحصول على علاقة خطية جيدة وفق معادلة الانحدار التالية:

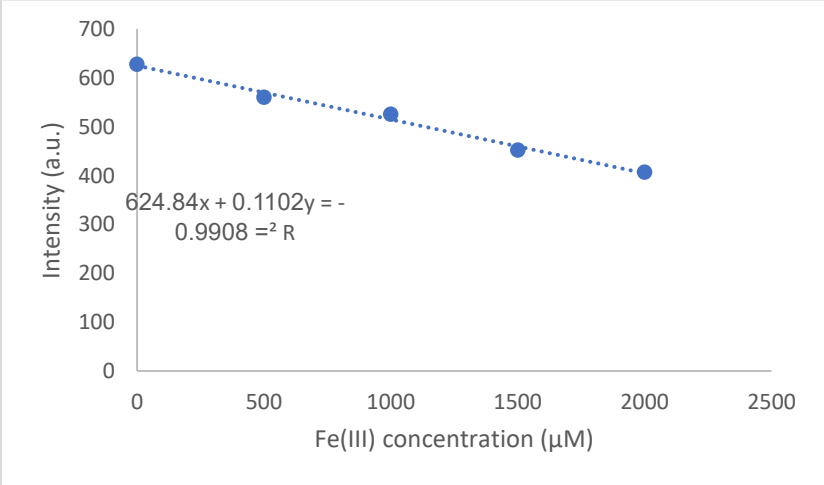
$$y = -0.1102x + 624.84$$

وبمعامل ارتباط (R^2) بلغ 0.9908، مما يدل على وجود خطية ممتازة كما في الشكل (3-11A&3-11B) والانخفاض الواضح في شدة الفلورة كما مبين بالشكل (3-12). تم تقييم دقة الطريقة من خلال حساب الانحراف المعياري النسبي (RSD) لستة قياسات مكررة، حيث بلغت قيمة RSD 0.47%، مما يشير إلى دقة عالية للطريقة المقترحة. تم حساب حد الكشف (LOD) وحد التقدير الكمي (LOQ) باستخدام المعادلات التالية:

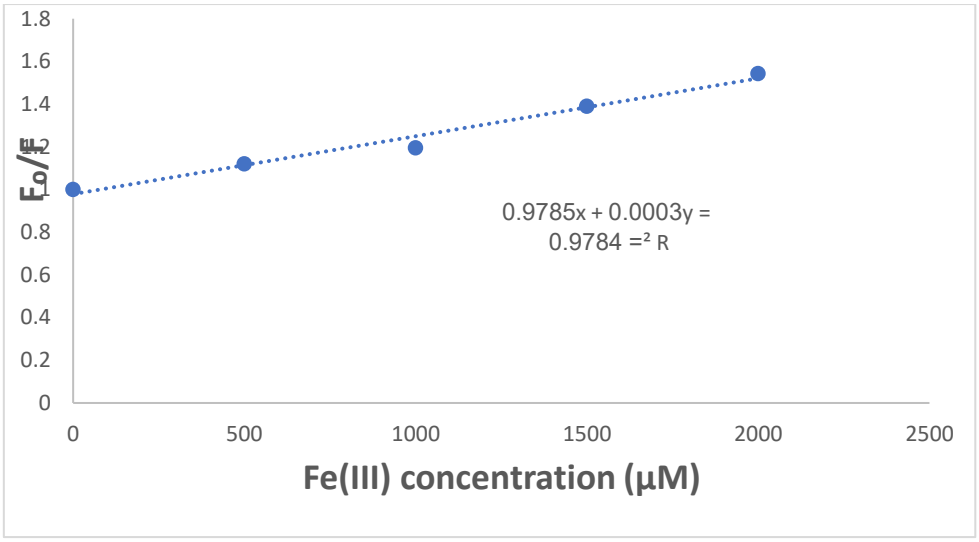
$$LOD = 3\sigma / S$$

$$LOQ = 10\sigma / S$$

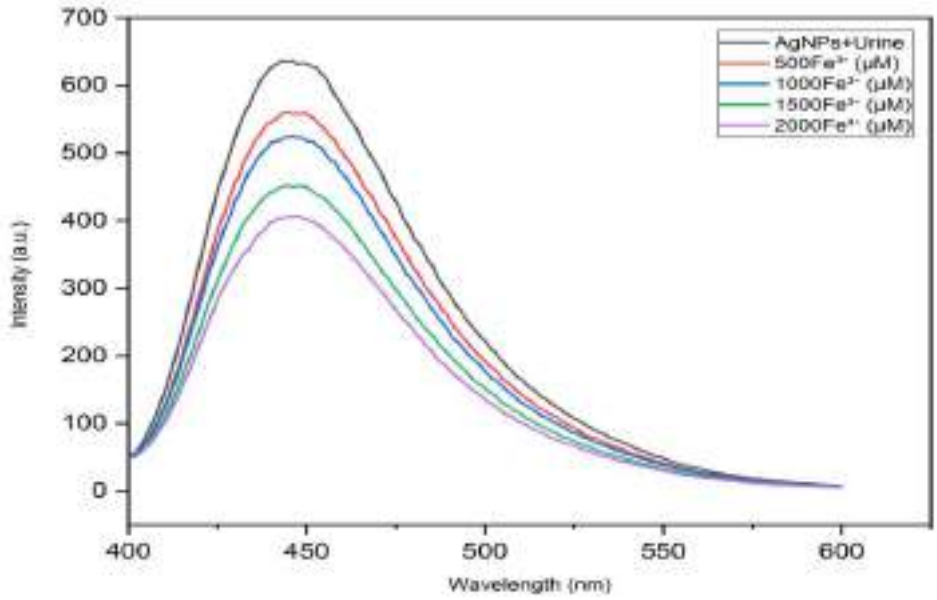
حيث تمثل σ الانحراف المعياري لقياسات العينة الفارغة (blank)، بينما يمثل S ميل منحنى المعايرة. وبالاعتماد على النتائج المحسوبة، كانت قيم حد الكشف (LOD) وحد التقدير الكمي (LOQ) هي 1.516784 µmol L^{-1} و4.589655 µmol L^{-1} على التوالي، مما يدل على أن الطريقة تمتلك حساسية عالية للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي.



الشكل (A 11 -3): العلاقة الخطية بين نسبة F_0/F وتركيز Fe (III) ضمن مدى التراكيز (- 500 (2000 µmol L^{-1}



الشكل (3-11 B): العلاقة الخطية بين F_0/F وتركيز Fe (III) ضمن مدى ($\mu mol\ L^{-1}$ 2000 - 500).



الشكل (3-12): أطياف الفلورية لـ AgNPs عند تراكيز مختلفة من Fe (III) المحضّرة في البول الصناعي

الفصل الرابع

الاستنتاجات والعمل المستقبلي

اولاً: الاستنتاجات:

تم في هذه الدراسة تحضير جسيمات الفضة النانوية المغلفة بحامض التانك بنجاح باستخدام طريقة تحضير بسيطة وفعّالة أدت إلى الحصول على جسيمات نانوية مستقرة تمتلك خواص فلورية مميزة. وقد أظهرت القياسات الطيفية أن الجسيمات النانوية المحضّرة تمتلك شدة انبعاث فلوري واضحة عند طول موجي مقداره 363nm وطول موجي انبعاث مقداره 440 nm، مما يدل على كفاءة المادة النانوية وإمكانية استخدامها كمجس فلوري في التطبيقات التحليلية. تمت دراسة انتقائية الجسيمات النانوية المغلفة بحامض التانك من خلال اختبار تأثير مجموعة من الأيونات المعدنية المختلفة، حيث شملت الدراسة أملاح كل من والكروم، والمغنيسيوم، والزئبق، والبوتاسيوم، والزنك، والكالسيوم، والرصاص، إضافة إلى سترات الصوديوم، فضلاً عن أيون الحديد الثلاثي. وقد تم تحضير محاليل هذه الأملاح بتراكيز متساوية، ثم تم إضافة 2mL من كل محلول ملحي إلى 2mL من محلول الجسيمات النانوية، ومن ثم تم قياس شدة الفلورة باستخدام جهاز الفلورة تحت الظروف التجريبية نفسها. أظهرت النتائج أن معظم الأيونات المدروسة لم تُحدث تغيراً ملحوظاً في شدة الفلورة، مما يدل على أن الجسيمات النانوية المحضّرة تمتلك درجة جيدة من الانتقائية والاستقرار تجاه تلك الأيونات. في المقابل، أظهر أيون الحديد الثلاثي (Fe^{+3}) تأثيراً واضحاً في إخماد الإشارة الفلورية للمادة النانوية مقارنة ببقية الأيونات المدروسة، حيث لوحظ انخفاض تدريجي في شدة الانبعاث الفلوري عند إضافته، وهو ما يشير إلى وجود تفاعل نوعي بين Fe^{+3} وسطح الجسيمات النانوية المغلفة بحامض التانك. يُعزى سبب هذا الإخماد إلى تكوّن معقّد تناسقي بين أيونات الحديد الثلاثي والمجاميع الفينولية والهيدروكسيلية الموجودة على سطح الجسيمات النانوية المغلفة بحامض التانيك، مما يؤدي إلى انتقال غير إشعاعي للإلكترونات وحدوث انخفاض في شدة الفلورة. وتشير النتائج إلى أن آلية الإخماد ناتجة عن تكوين معقّد بين الأيون وسطح الجسيمات النانوية، مما يعزز من انتقائية النظام تجاه أيونات الحديد الثلاثي مقارنة ببقية الأيونات المعدنية. تمت دراسة العلاقة بين شدة الفلورة وتركيز أيونات الحديد الثلاثي ضمن مدى التراكيز ($\mu mol\ L^{-1}$ 50–250)، حيث أظهرت النتائج وجود علاقة خطية واضحة بين انخفاض شدة الفلورة وزيادة تركيز Fe^{+3} ضمن هذا المدى. وقد دلّت قيم معامل الارتباط الخطي المرتفعة على وجود علاقة خطية قوية بين تركيز الأيون وشدة الإشارة الفلورية، مما يؤكد إمكانية استخدام الجسيمات النانوية المغلفة بحامض التانك كمجس فلوري كمي لتقدير تراكيز أيونات الحديد الثلاثي بدقة وموثوقية عالية ضمن هذا المجال من التراكيز. ولغرض تقييم التطبيق العملي للمجس الفلوري في الأوساط الحيوية، تم استخدام البول الصناعي كوسط تحليلي بدلاً من الماء المقطر، حيث تم تحضير وسط يحاكي البول باستخدام اليوريا الصناعية. وقد أضيفت تراكيز مختلفة من أيونات الحديد الثلاثي ضمن المدى ($\mu mol\ L^{-1}$ 500-2000) إلى محلول الجسيمات النانوية في وسط البول الصناعي، ثم تم تسجيل التغير

في شدة الفلورة عند أطوال الموجات المحددة (Ex=363nm و Em=440nm). أظهرت النتائج أن الجسيمات النانوية احتفظت بحساسيتها وانتقائيتها تجاه أيونات الحديد الثلاثي في هذا الوسط، كما تم الحصول على منحني معايرة خطي بين شدة الفلورة وتركيز الأيون، مما يدل على إمكانية تطبيق هذه الطريقة في تحليل العينات الحيوية. أظهرت الدراسة كذلك أن عملية الإخماد الفلوري تحدث بسرعة بعد إضافة أيونات الحديد الثلاثي، مما يدل على سرعة التفاعل بين الأيون وسطح الجسيمات النانوية. كما أظهرت الجسيمات النانوية ثباتاً جيداً في الوسط المائي والبول الصناعي وعدم تأثر كبير ببقية الأيونات المدروسة، وهو ما يعزز من كفاءتها كمجس فلوري انتقائي. بناءً على النتائج المستحصلة، تبين أنَّ جسيمات الفضة النانوية المغلفة بحامض التانيك تُعد مادة نانوية واعدة كمجس فلوري حساس وانتقائي للكشف عن أيونات الحديد الثلاثي في الأوساط المائية ($50- 250\ \mu mol\ L^{-1}$). والبول الصناعي ضمن مدى تراكيز ($500- 2000\ \mu mol\ L^{-1}$) كما أن بساطة طريقة التحضير، وقلة التكلفة، وسرعة الاستجابة، والعلاقة الخطية الواضحة بين شدة الإشارة الفلورية وتركيز الأيون، تجعل من هذه المادة خياراً مناسباً للتطبيقات التحليلية والبيئية والحيوية. وعليه، تُظهر هذه الدراسة إمكانية اعتماد الجسيمات النانوية المغلفة بحامض التانيك في تطوير أنظمة استشعار فلورية فعّالة للكشف الكمي عن أيونات الحديد الثلاثي، مع إمكانية توسيع استخدامها مستقبلاً في مجالات تحليل المياه والأنظمة الحيوية، نظراً لما تتمتع به من حساسية وانتقائية واستقرار جيد في الوسط التحليلي.

ثانياً: العمل المستقبلي:

1. دراسة أداء المجس الفلوري في عينات حيوية أكثر تعقيداً مع وجود تداخلات متعددة، وذلك لتقييم كفاءته العملية بدقة أعلى.
2. تحسين حساسية الجسيمات النانوية المغلفة بحامض التانك من خلال تعديل سطحها أو إضافة مجاميع وظيفية جديدة، بهدف زيادة الانتقائية تجاه الأيونات المعدنية.
3. تقييم أداء الجسيمات النانوية في أوساط حيوية أكثر تعقيداً، مثل مصل الدم أو السوائل الحيوية الأخرى.
4. دراسة إمكانية استخدام الجسيمات النانوية المحضّرة في تطبيقات التصوير الحيوي والتشخيص الطبي، بعد إجراء التعديلات السطحية المناسبة.
5. بحث إمكانية تطوير النظام النانوي ليكون جزءاً من جهاز استشعار محمول، يُستخدم للكشف السريع عن أيونات الحديد الثلاثي في العينات المختلفة

References

References

1. Sharifi-Rad, M.; Pohl, P.; Epifano, F. Phytofabrication of Silver Nanoparticles (Agnps) with Pharmaceutical Capabilities Using Otostegia Persica (Burm.) Boiss. Leaf Extract. *Nanomaterials* 2021, *11*, 1045, DOI: 10.3390/nano11041045
2. Singh, A.; Kaur, K. *Biological and Physical Applications of Silver Nanoparticles with Emerging Trends of Green Synthesis*; Engineered Nanomaterials - Health and Safety, 2020.
3. Abass Sofi, M.; Sunitha, S.; Ashaq Sofi, M.; Khadheer Pasha, S. K.; Choi, D. An Overview of Antimicrobial and Anticancer Potential of Silver Nanoparticles. *Journal of King Saud University - Science* 2022, *34*, 101791, DOI: 10.1016/j.jksus.2021.101791
4. Akter, M.; Sikder, Md. T.; Rahman, Md. M.; Ullah, A. K. M. A.; Hossain, K. F. B.; Banik, S.; Hosokawa, T.; Saito, T.; Kurasaki, M. A Systematic Review on Silver Nanoparticles-Induced Cytotoxicity: Physicochemical Properties and Perspectives. *J. Adv. Res.* 2018, *9*, 1– 16, DOI: 10.1016/j.jare.2017.10.008
5. Duraisamy, S.; Kasi, M.; Balakrishnan, S.; Al-Sohaibani, S. Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Acacia Leucophloea Extract and Their Antibacterial Activity. *Int. J. Nanomed.* 2014, *9*, 2431– 2438, DOI: 10.2147/IJN.S61779
6. Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. *Acc. Chem. Res.* 2008, *41*, 1578– 1586, DOI: 10.1021/ar7002804
7. Rahman, A. U.; Khan, A. U.; Yuan, Q.; Wei, Y.; Ahmad, A.; Ullah, S.; Khan, Z. U. H.; Shams, S.; Tariq, M.; Ahmad, W. Tuber Extract of Arisaema Flavum Eco-Benignly and Effectively Synthesize Silver Nanoparticles: Photocatalytic and Antibacterial Response against Multidrug Resistant Engineered E. Coli

QH4. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 2019, *193*, 31– 38, DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2019.01.018

8. Nidya, M.; Umadevi, M.; Sankar, P.; Rajkumar, B. J. M. L-Glutamic Acid Functionalized Silver Nanoparticles and Its Nonlinear Optical Applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2015, *26*, 4124– 4131, DOI: 10.1007/s10854-015-2956-9
9. Jacob, J. A.; Naumov, S.; Mukherjee, T.; Kapoor, S. Preparation, Characterization, Surface Modification and Redox Reactions of Silver Nanoparticles in the Presence of Tryptophan. *Colloids Surf., B* 2011, *87*, 498– 504, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2011.06.017
10. Huang, Y.-F.; Lin, Y.-W.; Chang, H.-T. Growth of Various Au–Ag Nanocomposites from Gold Seeds in Amino Acid Solutions. *Nanotechnology* 2006, *17*, 4885– 4894, DOI: 10.1088/0957-4484/17/19/018.
11. Mocanu, A.; Cernica, I.; Tomoaia, G.; Bobos, L. D.; Horovitz, O.; Tomoaia-Cotisel, M. Self-Assembly Characteristics of Gold Nanoparticles in the Presence of Cysteine. *Colloids Surf., A* 2009, *338*, 93– 101, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.12.041
12. Zare, D.; Khoshnevisan, K.; Barkhi, M.; Tahami, H. V. Fabrication of Capped Gold Nanoparticles by Using Various Amino Acids. *J. Exp. Nanosci.* 2014, *9*, 957– 965, DOI: 10.1080/17458080.2012.752582
13. Wangoo, N.; Bhasin, K. K.; Mehta, S. K.; Suri, C. R. Synthesis and Capping of Water-Dispersed Gold Nanoparticles by an Amino Acid: Bioconjugation and Binding Studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, *323*, 247– 254, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.04.043
14. Malik, P.; Shankar, R.; Malik, V.; Sharma, N.; Mukherjee, T. K. Green Chemistry Based Benign Routes for Nanoparticle Synthesis. *J. Nanopart.* 2014, *2014*, 1– 14, DOI: 10.1155/2014/302429

15. Chandra, A.; Singh, M. Amino Acid-Functionalized Silver Nanoparticles as Green Catalyst for Methylene Blue Reduction. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 2015, *9*, 1211– 1217, DOI: 10.5281/zenodo.1110580
16. Roy, M.; Mukherjee, P.; Mandal, B. P.; Sharma, R. K.; Tyagi, A. K.; Kale, S. P. Biomimetic Synthesis of Nanocrystalline Silver Sol Using Cysteine: Stability Aspects and Antibacterial Activities. *RSC Adv.* 2012, *2*, 6496– 6503, DOI: 10.1039/c2ra00785a
17. Selvakannan, P. R.; Swami, A.; Srisathiyanarayanan, D.; Shirude, P. S.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M. Synthesis of aqueous Au core–Ag shell nanoparticles using tyrosine as a pH-dependent reducing agent and assembling phase-transferred silver nanoparticles at the air- water interface. *Langmuir* 2004, *20*, 7825– 7836, DOI: 10.1021/la049258j
18. Nowack B, Krug HF, Height M. 120 years of nanosilver history: implications for policy makers. Environ Sci Technol. 2011;45(4):1177-1183. doi:10.1021/es103316q.
19. Yin IX, Zhang J, Zhao IS, Mei ML, Li Q, Chu CH. The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. Int J Nanomedicine. 2020; 15:2555–2562.
20. Akter S, Huq MdA. Biologically rapid synthesis of silver nanoparticles by *Sphingobium* sp. MAH-11T and their antibacterial activity and mechanisms investigation against drug-resistant pathogenic microbes. Artif Cells Nanomed Biotechnol. 2020; 48:672–682.
21. Beck F, Loessl M, Baeumner AJ. Signaling strategies of silver nanoparticles in optical and electrochemical biosensors: considering their potential for the point-of-care. Microchim Acta. 2023; 190:91.
22. Naganthran A, Verasoundarapandian G, Khalid FE, Masarudin MJ, Zulkharnain A, Nawawi NM, Karim M, Che Abdullah CA, Ahmad SA.

Synthesis, characterization and biomedical application of silver nanoparticles. Materials (Basel). 2022;15(2):427.

23. Dhaka A, Mali SC, Sharma S, Trivedi R. A review on biological synthesis of silver nanoparticles and their potential applications. Results Chem. 2023; 6:101108. doi: 10.1016/j.rechem.2023.101108.
24. Barman K, Chowdhury D, Baruah PK. Bio-synthesized silver nanoparticles using Zingiber officinale rhizome extract as efficient catalyst for the degradation of environmental pollutants. Inorg Nano-Met Chem. 2020; 50:57-65.
25. Rasheed T, Bilal M, Li C, Nabeel F, Khalid M, Iqbal HMN. Catalytic potential of bio-synthesized silver nanoparticles using Convolvulus arvensis extract for the degradation of environmental pollutants. J Photochem Photobiol B. 2018; 181:44-52.
26. Mustafa G, Hasan M, Yamaguchi H, Hitachi K, Tsuchida K, Komatsu S. A comparative proteomic analysis of engineered and biosynthesized silver nanoparticles on soybean seedlings. J Proteomics. 2020; 224:103833.
27. Iqbal P, Preece JA, Mendes PM. Nanotechnology: the “top-down” and “bottom-up” approaches. In: Supramolecular chemistry: from molecules to nanomaterials. Chichester (UK): John Wiley & Sons Ltd; 2012.
28. Xu L, Wang YY, Huang J, Chen CY, Wang ZX, Xie H. Silver nanoparticles: synthesis, medical applications and biosafety. Theranostics. 2020; 10:8996-9031.
29. Abid N, Khan AM, Shujait S, Chaudhary K, Ikram M, Imran M, Haider J, Khan M, Khan Q, Maqbool M. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: a review. Adv Colloid Interface Sci. 2022; 300:102597.
30. Ivanov I, Manolov S, Phuong N, Nguyen U, Dang NT, Doan L, Thu T, Nguyen H. Synthesis of silver nanoparticles: from conventional to ‘modern’ methods—a review. Processes. 2023; 11:2617.

References

31. Khayati, G.R.; Janghorban, K. The Nanostructure Evolution of Ag Powder Synthesized by High Energy Ball Milling. *Adv. Powder Technol.* 2012, *23*, 393–397.
32. Xing, T.; Sunarso, J.; Yang, W.; Yin, Y.; Glushenkov, A.M.; Li, L.H.; Howlett, P.C.; Chen, Y. Ball Milling: A Green Mechanochemical Approach for Synthesis of Nitrogen Doped Carbon Nanoparticles. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7970–7976.
33. Khayati, G.R.; Janghorban, K. An Investigation on the Application of Process Control Agents in the Preparation and Consolidation Behavior of Nanocrystalline Silver by Mechanochemical Method. *Adv. Powder Technol.* 2012, *23*, 808–813.
34. Jayaramudu, T.; Raghavendra, G.M.; Varaprasad, K.; Reddy, G.V.S.; Reddy, A.B.; Sudhakar, K.; Sadiku, E.R. Preparation and Characterization of Poly (Ethylene Glycol) Stabilized Nano Silver Particles by a Mechanochemical Assisted Ball Mill Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43027.
35. Khan, M.; Shaik, M.R.; Adil, S.F.; Khan, S.T.; Al-Warthan, A.; Siddiqui, M.R.H.; Tahir, M.N.; Tremel, W. Plant Extracts as Green Reductants for the Synthesis of Silver Nanoparticles: Lessons from Chemical Synthesis. *Dalton Trans.* 2018, *47*, 11988–12010.
36. Sadrolhosseini, A.R.; Mahdi, M.A.; Alizadeh, F.; Rashid, S.A. Laser Ablation Technique for Synthesis of Metal Nanoparticle in Liquid. *Laser Technol. Its Appl.* 2018, 63–83.
37. Amendola, V.; Meneghetti, M. Laser Ablation Synthesis in Solution and Size Manipulation of Noble Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, *11*, 3805–3821.
38. Boutinguiza, M.; Comesaña, R.; Lusquiños, F.; Riveiro, A.; Del Val, J.; Pou, J. Production of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Open Air. *Appl. Surf. Sci.* 2015, *336*, 108–111.

39. Sportelli, M.C.; Izzi, M.; Volpe, A.; Clemente, M.; Picca, R.A.; Ancona, A.; Lugarà, P.M.; Palazzo, G.; Cioffi, N. The Pros and Cons of the Use of Laser Ablation Synthesis for the Production of Silver Nano-Antimicrobials. *Antibiotics* **2018**, *7*, 67.
40. Wang, Z.X.; Chen, C.Y.; Wang, Y.; Li, F.X.Z.; Huang, J.; Luo, Z.W.; Rao, S.S.; Tan, Y.J.; Liu, Y.W.; Yin, H.;. Ångstrom-Scale Silver Particles as a Promising Agent for Low-Toxicity Broad-Spectrum Potent Anticancer Therapy. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808556
41. Zhang, H.; Zou, G.; Liu, L.; Tong, H.; Li, Y.; Bai, H.; Wu, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Large-Area Arc Discharge and Its Application in Electronic Packaging. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 3375–3387.
42. Ashkarran, A.A. A Novel Method for Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles by Arc Discharge in Liquid. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, 1442–1447.
43. Tseng, K.H.; Chou, C.J.; Liu, T.C.; Tien, D.C.; Chang, C.Y.; Stobinski, L. Relationship between Ag Nanoparticles and Ag Ions Prepared by Arc Discharge Method. *Nanotechnol. Rev.* **2018**, *7*, 3240959.
44. Li, Z.; Dong, H.; Wu, Z.; Shen, J.; Xu, D.; He, R.; Wan, L.; Zhang, S. Novel P-n Type Porous Ag_2O/Bi_5O_7I Heterojunction for Uv–Vis-NIR Activated High Efficient Photocatalytic Degradation of Bisphenol A: Photoelectric Properties and Degradation Mechanism. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *529*, 147162.
45. Mallick, K.; Witcomb, M.J.; Scurrell, M.S. Polymer Stabilized Silver Nanoparticles: A Photochemical Synthesis Route. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 4459–4463
46. Do Kim, K.; Han, D.N.; Kim, H.T. Optimization of Experimental Conditions Based on the Taguchi Robust Design for the Formation of Nano-Sized Silver Particles by Chemical Reduction Method. *Chem. Eng. J.* **2004**, *104*, 55–61.

47. Iravani, S.; Korbekandi, H.; Mirmohammadi, S.V.; Zolfaghari, B. Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods. *Res. Pharm. Sci.* **2014**, *9*, 385.
48. Gudikandula, K.; Charya Maringanti, S. Synthesis of Silver Nanoparticles by Chemical and Biological Methods and Their Antimicrobial Properties. *J. Exp. Nanosci.* **2016**, *11*, 714–721.
49. Laghrib, F.; Farahi, A.; Bakasse, M.; Lahrich, S.; El Mhammedi, M.A. Chemical Synthesis of Nanosilver on Chitosan and Electroanalysis Activity against the P-Nitroaniline Reduction. *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *845*, 111–118.
50. Dondi, R.; Su, W.; Griffith, G.A.; Clark, G.; Burley, G.A. Highly Size- and Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles via a Templated Tollens Reaction. *Small* **2012**, *8*, 770–776
51. Li, X.; Odoom-Wubah, T.; Chen, H.; Jing, X.; Zheng, B.; Huang, J. Biosynthesis of Silver Nanoparticles through Tandem Hydrolysis of Silver Sulfate and Cellulose under Hydrothermal Conditions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 1817–1824.
52. Zielińska, A.; Skwarek, E.; Zaleska, A.; Gazda, M.; Hupka, J. Preparation of Silver Nanoparticles with Controlled Particle Size. *Procedia Chem.* **2009**, *1*, 1560–1566.
53. Ahmad, N.; Ang, B.C.; Amalina, M.A.; Bong, C.W. Influence of Precursor Concentration and Temperature on the Formation of Nanosilver in Chemical Reduction Method. *Sains Malays.* **2018**, *47*, 157–168.
54. Khaydarov, R.A.; Khaydarov, R.R.; Gapurova, O.; Estrin, Y.; Scheper, T. Electrochemical Method for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 1193–1200.
55. Jovanović, Ž.; Stojkovska, J.; Obradović, B.; Miskovic-Stankovic, V. Alginate Hydrogel Microbeads Incorporated with Ag Nanoparticles Obtained by Electrochemical Method. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *133*, 182–189.

56. Nadagouda, M.N.; Speth, T.F.; Varma, R.S. Microwave-Assisted Green Synthesis of Silver Nanostructures. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 469–478.
57. David, S.C.; Kim, H.; Ko, J.; Lee, J.; Hwang, B.; Chang, S.; Kim, B.; Chung, S.J. Microwave Synthesis of Silver Nanoparticles Using Different Pentose Carbohydrates as Reducing Agents. *J. Chem. Chem. Eng.* **2018**, *12*, 1–10.
58. Jara, N.; Milán, N.S.; Rahman, A.; Mouheb, L.; Boffito, D.C.; Jeffryes, C.; Dahoumane, S.A. Photochemical Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles—A Review. *Molecules* **2021**, *26*, 4585.
59. Malik, M.A.; Wani, M.Y.; Hashim, M.A. Microemulsion Method: A Novel Route to Synthesize Organic and Inorganic Nanomaterials: 1st Nano Update. *Arab. J. Chem.* **2012**, *5*, 397–417.
60. Abou El-Nour, K.M.M.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; Ammar, R.A.A. Synthesis and Applications of Silver Nanoparticles. *Arab. J. Chem.* **2010**, *3*, 135–140.
61. Gurunathan S, Kalishwaralal K, Vaidyanathan R, Venkataraman D, Pandian SR, Muniyandi J, Hariharan N, Eom SH. Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using Escherichia coli. Colloids Surf B Biointerfaces. 2009; 74:328-335.
62. Gurunathan, S.; Han, J.; Park, J.H.; Kim, J.H. A green chemistry approach for synthesizing biocompatible gold nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 2014, *9*, 248.
63. Gurunathan, S.; Han, J.W.; Kim, J.H. Green chemistry approach for the synthesis of biocompatible graphene. *Int. J. Nanomed.* 2013, *8*, 2719–2732
64. Gurunathan, S.; Han, J.W.; Park, J.H.; Kim, E.; Choi, Y.J.; Kwon, D.N.; Kim, J.H. Reduced graphene oxide-silver nanoparticle nanocomposite: A potential anticancer nanotherapy. *Int. J. Nanomed.* 2015, *10*, 6257–6276
65. Kalimuthu, K.; Babu, R.S.; Venkataraman, D.; Bilal, M.; Gurunathan, S. Biosynthesis of silver nanocrystals by *Bacillus licheniformis*. *Colloid Surface B* 2008, *65*, 150–153.

66. Kalishwaralal, K.; Deepak, V.; Ramkumarpandian, S.; Nellaiah, H.; Sangiliyandi, G. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of *Bacillus licheniformis*. *Mater. Lett.* 2008, *62*, 4411–4413.

67. Mullen, M.D.; Wolf, D.C.; Ferris, F.G.; Beveridge, T.J.; Flemming, C.A.; Bailey, G.W. Bacterial sorption of heavy metals. *Appl. Environ. Microbiol.* 1989, *55*, 3143–3149.

68. Klaus, T.; Joerger, R.; Olsson, E.; Granqvist, C.G. Silver-based crystalline nanoparticles, microbially fabricated. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1999, *96*, 13611–13614

69. Nair, B.; Pradeep, T. Coalescence of nanoclusters and formation of submicron crystallites assisted by *Lactobacillus* strains. *Cryst. Growth Des.* 2002, *2*, 293–298

70. Kalishwaralal, K.; Deepak, V.; Ram Kumar Pandian, S.; Kottaisamy, M.; BarathmaniKanth, S.; Kartikeyan, B.; Gurunathan, S. Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Brevibacterium casei*. *Colloids Surf. B Biointerfaces* 2010, *77*, 257–262.

71. Shankar, S.S.; Ahmad, A.; Sastry, M. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnol. Prog.* 2003, *19*, 1627–1631

72. Gurunathan, S.; Han, J.W.; Dayem, A.A.; Dayem, A.A.; Eppakayala, V.; Park, J.H.; Cho, S.G.; Lee, K.J.; Kim, J.H. Green synthesis of anisotropic silver nanoparticles and its potential cytotoxicity in human breast cancer cells (MCF-7). *J. Ind. Eng. Chem.* 2013, *19*, 1600–1605

73. Gurunathan, S.; Jeong, J.K.; Han, J.W.; Zhang, X.F.; Park, J.H.; Kim, J.H. Multidimensional effects of biologically synthesized silver nanoparticles in *Helicobacter pylori*, *Helicobacter felis*, and human lung (L132) and lung carcinoma A549 cells. *Nanoscale Res. Lett.* 2015, *10*, 1–17

74. Gurunathan, S. Biologically synthesized silver nanoparticles enhance antibiotic activity against Gram-negative bacteria. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, *29*, 217–226.

75. Leung, T.C.; Wong, C.K.; Xie, Y. Green synthesis of silver nanoparticles using biopolymers, carboxymethylated-curdlan and fucoidan. *Mater. Chem. Phys.* 2010, *121*, 402–405

76. Kumar, B.; Smita, K.; Cumbal, L.; Debut, A.; Pathak, R.N. Sonochemical synthesis of silver nanoparticles using starch: A comparison. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2014, *2014*, 784268

77. Deepak, V.; Umamaheshwaran, P.S.; Guhan, K.; Nanthini, R.A.; Krithiga, B.; Jaithoon, N.M.; Gurunathan, S. Synthesis of gold and silver nanoparticles using purified URAK. *Colloid Surface B* 2011, *86*, 353–358.

78. Shankar, S.; Rhim, J.W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. *Carbohydr. Polym.* 2015, *130*, 353–363.

79. Boanini E, Gazzano M, Rubini K, Gandolfi M, Bigi A. Platinum nanoparticles supported on functionalized hydroxyapatite: anti-oxidant properties and bone cells response. Ceram Int. 2020;46(11 Pt B):19574-19582. doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.156.

80. Hsu YC, Nguyen MH. Curing chronic hepatitis B virus infection. Lancet Infect Dis. 2023;23(4):392-393. doi:10.1016/S1473-3099(23)00095-9.

81. Gurunathan, S.; Han, J.W.; Kwon, D.N.; Kim, J.H. Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria. *Nanoscale Res. Lett.* 2014, *9*, 373.

82. Thakkar, K.N.; Mhatre, S.S.; Parikh, R.Y. Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine* 2010, *6*, 257–262.

83. Morones, J.R.; Elechiguerra, J.L.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J.B.; Ramírez, J.T.; Yacaman, M.J. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* 2005, *16*, 2346–2353.
84. Pal, S.; Tak, Y.K.; Song, J.M. Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, *73*, 1712–1720.
85. Pyatenko, A.; Yamaguchi, M.; Suzuki, M. Synthesis of spherical silver nanoparticles with controllable sizes in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 7910–7917
86. Khodashenas, B.; Ghorbani, H.R. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. *Arab. J. Chem.* 2015.
87. Dhaka, A.; Chand Mali, S.; Sharma, S.; Trivedi, R. A Review on Biological Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Potential Applications. *Results Chem.* 2023, *6*, 101108.
88. Zhang, X.F.; Liu, Z.G.; Shen, W.; Gurunathan, S. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *Int. J. Mol. Sci.* 2016, *17*, 1534
89. Burdușel, A.C.; Gherasim, O.; Grumezescu, A.M.; Mogoantă, L.; Ficai, A.; Andronescu, E. Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview. *Nanomaterials* 2018, *8*, 681
90. Jaswal, T.; Gupta, J. A Review on the Toxicity of Silver Nanoparticles on Human Health. *Mater. Today Proc.* 2023, *81*, 859–863
91. Almatroudi, A. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterisation and Biomedical Applications. *Open Life Sci.* 2020, *15*, 819–839
92. Natsuki, J.; Natsuki, T.; Hashimoto, Y. A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. *Int. J. Mater. Sci. Appl.* 2015, *4*, 325–332.

93. Kim, T.H.; Kim, M.; Park, H.S.; Shin, U.S.; Gong, M.S.; Kim, H.W. Size-Dependent Cellular Toxicity of Silver Nanoparticles. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 2012, *100*, 1033–1043

94. Zhang, J.; Ahmadi, M.; Fargas, G.; Perinka, N.; Reguera, J.; Lanceros-Méndez, S.; Llanes, L.; Jiménez-Piqué, E. Silver Nanoparticles for Conductive Inks: From Synthesis and Ink Formulation to Their Use in Printing Technologies. *Metals* 2022, *12*, 234

95. Fröhlich, E. The Role of Surface Charge in Cellular Uptake and Cytotoxicity of Medical Nanoparticles. *Int. J.* Nanomed. 2012, *7*, 5577–5591.

96. Qiao, Z.; Yao, Y.; Song, S.; Yin, M.; Luo, J. Silver Nanoparticles with PH Induced Surface Charge Switchable Properties for Antibacterial and Antibiofilm Applications. *J. Mater. Chem. B* 2019, *7*, 830–840.

97. Levard C, Hotze EM, Lowry GV, Brown GE Jr. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. Environ Sci Technol. 2012;46(13):6900-6914. doi:10.1021/es2037405

98. Bogle, K.A.; Dhole, S.D.; Bhoraskar, V.N. Silver Nanoparticles: Synthesis and Size Control by Electron Irradiation. *Nanotechnology* 2006, *17*, 3204

99. Zhou, Y.; Zhuang, X.; Wu, F.; Liu, F. High-Performance Thermal Management Nanocomposites: Silver Functionalized Graphene Nanosheets and Multiwalled Carbon Nanotube. *Crystals* 2018, *8*, 398

100. Kockert, M.; Kojda, D.; Mitdank, R.; Mogilatenko, A.; Wang, Z.; Ruhhammer, J.; Kroener, M.; Woias, P.; Fischer, S.F. Nanometrology: Absolute Seebeck Coefficient of Individual Silver Nanowires. *Sci. Rep.* 2019, *9*, 20265

101. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2005; p. 69.

102. Varga, M.; Prokeš, J.; Bober, P.; Stejskal, J. Electrical Conductivity of Polyaniline-Silver Nanocomposites. In Proceedings of the 21st Annual

Conference of Doctoral Students, Prague, The Czech Republic, 29 May–1 June 2012.

103. Prathna, T.C.; Chandrasekaran, N.; Mukherjee, A. Studies on Aggregation Behaviour of Silver Nanoparticles in Aqueous Matrices: Effect of Surface Functionalization and Matrix Composition. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2011, 390, 216–224.

104. Syafiuddin, A.; Salmiati; Salim, M.R.; Beng Hong Kueh, A.; Hadibarata, T.; Nur, H. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. J. Chin. Chem. Soc. 2017, 64, 732–756

105. Asoro, M.A.; Damiano, J.; Ferreira, P.J. Size Effects on the Melting Temperature of Silver Nanoparticles: In-Situ TEM Observations. Microsc. Microanal. 2009, 15, 706–707.

106. Luo, W.; Hu, W.; Xiao, S. Size Effect on the Thermodynamic Properties of Silver Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 2359–2369

107. Balantrapu, K.; Goia, D.V. Silver Nanoparticles for Printable Electronics and Biological Applications. J. Mater. Res. 2009, 24, 2828–2836

108. Allen, M.L.; Aronniemi, M.; Mattila, T.; Alastalo, A.; Ojanperä, K.; Suhonen, M.; Seppä, H. Electrical Sintering of Nanoparticle Structures. Nanotechnology 2008, 19, 175201.

109. lshehri, A.H.; Jakubowska, M.; Młozìniak, A.; Horaczek, M.; Rudka, D.; Free, C.; Carey, J.D. Enhanced Electrical Conductivity of Silver Nanoparticles for High Frequency Electronic Applications. ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4, 7007–7010.

110. Iyahraja, S.; Rajadurai, J.S. Study of Thermal Conductivity Enhancement of Aqueous Suspensions Containing Silver Nanoparticles. AIP Adv. 2015, 5, 57103.

111. Nosheen, E.; Shah, A.; Iftikhar, F.J.; Aftab, S.; Bakirhan, N.K.; Ozkan, S.A. Optical Nanosensors for Pharmaceutical Detection. In New Developments in

Nanosensors for Pharmaceutical Analysis; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2019; pp. 119–140.

112. Cobley, C.M.; Skrabalak, S.E.; Campbell, D.J.; Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles for Plasmonic and Sensing Applications. Plasmonics 2009, 4, 171–179.
113. Oliveira MM, Ugarte D, Zanchet D, Zarbin AJG. Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles. J Colloid Interface Sci. 2005;292(2):429-435.
114. Kashiwagi Y, Yamamoto M, Nakamoto M. Facile size-regulated synthesis of silver nanoparticles by controlled thermolysis of silver alkylcarboxylates in the presence of alkylamines with different chain lengths. J Colloid Interface Sci. 2006;300(1):169-175.
115. Galatage, S.T.; Hebalkar, A.S.; Dhobale, S.V.; Mali, O.R.; Kumbhar, P.S.; Nikade, S.V.; Killedar, S.G.; Galatage, S.T.; Hebalkar, A.S.; Dhobale, S.V.; Silver Nanoparticles: Properties, Synthesis, Characterization, Applications and Future Trends. In Silver Micro-Nanoparticles—Properties, Synthesis, Characterization, and Applications; IntechOpen: London, UK, 2021
116. Tortella, G.R.; Rubilar, O.; Durán, N.; Diez, M.C.; Martínez, M.; Parada, J.; Seabra, A.B. Silver Nanoparticles: Toxicity in Model Organisms as an Overview of Its Hazard for Human Health and the Environment. J. Hazard. Mater. 2020, 390, 121974
117. Karlsson HL, Cronholm P, Gustafsson J, Möller L. Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. Chem Res Toxicol. 2008;21(9):1726-1732.
118. Patlolla, A.K.; Hackett, D.; Tchounwou, P.B. Silver Nanoparticle-Induced Oxidative Stress-Dependent Toxicity in Sprague-Dawley Rats. Mol. Cell. Biochem. 2015, 399, 257–268.

119. Htwe, Y.Z.N.; Chow, W.S.; Suda, Y.; Mariatti, M. Effect of Silver Nitrate Concentration on the Production of Silver Nanoparticles by Green Method. Mater. Today Proc. 2019, 17, 568–573.

120. Ondari Nyakundi, E.; Padmanabhan, M.N. Green Chemistry Focus on Optimization of Silver Nanoparticles Using Response Surface Methodology (RSM) and Mosquitocidal Activity: Anopheles Stephensi (Diptera: Culicidae). Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2015, 149, 978–984

121. Stevenson, A.P.Z.; Bea, D.B.; Civit, S.; Contera, S.A.; Cerveto, A.I.; Trigueros, S. Three Strategies to Stabilise Nearly Monodispersed Silver Nanoparticles in Aqueous Solution. Nanoscale Res. Lett. 2012, 7, 151

122. Li X, Lenhart JJ, Walker HW. Aggregation kinetics and dissolution of coated silver nanoparticles. Langmuir. 2012;28(2):1095-1104. doi:10.1021/la204053j.

123. Salazar-Bryam, A.M.; Yoshimura, I.; Santos, L.P.; Moura, C.C.; Santos, C.C.; Silva, V.L.; Lovaglio, R.B.; Costa Marques, R.F.; Jafelicci Junior, M.; Contiero, J. Silver Nanoparticles Stabilized by Ramnolipids: Effect of PH. Colloids Surf. B Biointerfaces 2021, 205, 111883

124. Akhtar, N.; Mohammed, H.A.; Yusuf, M.; Al-Subaiyel, A.; Sulaiman, G.M.; Khan, R.A. SPIONs Conjugate Supported Anticancer Drug Doxorubicin's Delivery: Current Status, Challenges, and Prospects. Nanomaterials 2022, 12, 3686.

125. Guilger-Casagrande, M.; Lima, R. de Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fungi: A Review. Front. Bioeng. Biotechnol. 2019, 7, 486092

126. Fernando I, Zhou Y. Impact of pH on the stability, dissolution and aggregation kinetics of silver nanoparticles. Chemosphere. 2019; 216:297-305. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.10.113.

127. Veberg A. Fluorescence spectroscopy of food lipid oxidation [thesis]. 2006.

128. Valeur B, Berberan-Santos MN.Molecular fluorescence: principles and applications.John Wiley & Sons; 2013.

129. Karoui R.Spectroscopic technique: fluorescence and ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopies. In: Modern techniques for food authentication.Academic Press; 2018. p. 219–252.

130. Zacharioudaki DE, Fitilis I, Kotti M.Review of fluorescence spectroscopy in environmental quality applications.Molecules. 2022;27(15):4801.

131. Lakowicz JR.Principles of fluorescence spectroscopy.Baltimore: University of Maryland School of Medicine; 2006.

132. Gemeda F. A review on effect of solvents on fluorescent spectra.Chem Sci Int J. 2017;18(3):1–12.

133. Ghosh K, Schnitzer M.Macromolecular structures of humic substances. Soil Sci. 1980;129(5):266–276.

134. Patel-Sorrentino N, Mounier S, Lucas Y, Benaim JY.Effects of UV-visible irradiation on natural organic matter from the Amazon basin.Sci Total Environ. 2004;321(1–3):231–239.

135. Baker A.Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter.Water Res. 2005;39(18):4405–4412.

136. Mikalauskaite K, Ziaunys M, Sneideris T, Smirnovas V.Effect of ionic strength on thioflavin-T affinity to amyloid fibrils and its fluorescence intensity. Int J Mol Sci. 2020;21(23):8916.

137. M.E. Díaz-García, R. Badía-Laíño. Fluorescence Spectroscopy. Encyclopedia of Analytical Science, 2nd ed. 2005

138. Pedre I,. silver nanoparticles-based sensing platform for Fe^{+3} ions in complex matrices using optical and electrochemical methods. Colloids Surf a Physicochem Eng Asp. 2022; 641:128567. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128567.

139. Ghorbani HR,. Biosynthesized silver nanoparticles using Bauhinia variegata leaf extract for colorimetric detection of Fe^{+3} ions. J Mol Struct. 2020; 1203:127394. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127394.

140. Ebrahimi A,. green synthesis of Ag/AgCl nanoparticles using Syzygium cumini fruit extract and their application for colorimetric detection of clindamycin and Fe^{+3} ions. J Environ Chem Eng. 2022;10(3):107394. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107394.

141. Azizi-Khereshki N, Mousavi HZ, Farsadrooh M, Evazalipour M, Feizi-Dehnayebi M, Ziarani GM,. Biogenic synthesis of silver nanoparticles for colorimetric detection of Fe^{+3} in environmental samples: DFT calculations and molecular docking studies. J Environ Manage. 2025;125880. DOI: 10.1016/j.jenvman.2025.125880.

142. Mandal P, Maji S. Colorimetric sensing of Hg^{2+} and Fe^{+3} ions in aqueous solution using green synthesized silver nanoparticles. Int J Life Sci Pharma Res. 2020;10(2): L76–L82. DOI: 10.22376/ijpbs/lpr.2020.10.2. L76-82.

143. Kim K, Nam YS, Lee Y, Lee KB. Highly sensitive colorimetric assay for determining Fe^{+3} based on gold nanoparticles conjugated with glycol chitosan. J Nanomater. 2017; 2017:3648564. DOI: 10.1155/2017/3648564.

144. Khalid Z, Ali A, Siddique AB, Zaman Y, Sibtain MF, Abbas A,. Causonis trifolia-based green synthesis of multifunctional silver nanoparticles for dual sensing of mercury and ferric ions, photocatalysis, and biomedical applications. RSC Adv. 2025; 15:16879–16893. DOI: 10.1039/D5RA01882J.

145. Makwana BA, Vyas DJ, Bhatt KD, Jain VK, Agrawal YK. Highly stable antibacterial silver nanoparticles as selective fluorescent sensor for Fe^{+3} ions. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2014; 134:73-80. doi: 10.1016/j.saa.2014.05.044.

146. Ghosh S, Maji S, Mondal A. Study of selective sensing of Hg^{+2} ions by green synthesized silver nanoparticles suppressing the effect of Fe^{+3} ions. Colloids Surf a Physicochem Eng Asp. 2018; 560:222-230. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.07.012.

147. Zhang Y, Wang X, Liu J, Chen H, Li Z. Oxidized sodium alginate-modified silver nanoparticles as stable SERS substrates for sensitive detection of urine

biomarkers in artificial urine. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2025; 324:125114. doi: 10.1016/j.saa.2024.125114

148. Sarigul N, Korkmaz F, Kurultak I.A new artificial urine protocol to better imitate human urine.Sci Rep. 2019;9:20159.

149. Zhang X, Wang Y, Li H, Chen J, Liu Y. Simultaneous electrochemical determination of dopamine, uric acid and estriol in synthetic urine using RGO/AgNWs/AgNPs modified screen printed carbon electrode. Microchem J. 2023; 190:108628.

150. Barreto LS, de Oliveira TF, Silva MM,.Eco-friendly non-enzymatic biosensor based on biosynthesized silver nanoparticles for creatinine detection in synthetic urine.Results Eng. 2025.

151. Fahmi M, et al.Non-enzymatic determination of glucose in artificial urine using 3D-µPADs through silver nanoparticles formation.2024.

152. Su D, Yang X, Xia Q, Zhang Q, Chai F, Wang C, Qu F. Folic acid functionalized silver nanoparticles with sensitivity and selectivity colorimetric and fluorescent detection for Hg^{+2} and efficient catalysis. Nanotechnology. 2014;25(35):355702. doi:10.1088/0957-4484/25/35/355702.

153. Alzaidy AS. Preparation and study of the synthesis of nanoparticles and their application in the extraction of hydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons [master's thesis]. Al-Qadisiyah: University of Al-Qadisiyah, College of Science, Department of Chemistry; 2021.

154. Some S, Bulut O, Biswas K, Kumar A, Roy A, Sen IK,. Effect of feed supplementation with biosynthesized silver nanoparticles using leaf extract of *Morus indica* L. V1 on *Bombyx mori* L. (Lepidoptera: Bombycidae). Sci Rep. 2019; 9:14839. doi:10.1038/s41598-019-50906-6.

155. Akhter N, Batool M, Yaqoob A, Shahid M, Muhammad F, Khan J, et al. Potential biological application of silver nanoparticles synthesized from *Citrus paradisi* leaves. Sci Rep. 2024; 14:29028. doi:10.1038/s41598-024-29028-0.

156. Coates J. Interpretation of infrared spectra: a practical approach. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2000. p. 10815–10837.

157. Dua TK, Giri S, Nandi G, Sahu R, Shaw TK, Paul P. Green synthesis of silver nanoparticles using *Eupatorium adenophorum* leaf extract: characterizations, antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities. Chem Pap. 2023; 77:2947–2956. doi:10.1007/s11696-023-02676-9.

158. Sravanthi P, Babu AB, Lakshmi PVA. Catalytic reduction, antibacterial, and antioxidant activities of green synthesized silver nanoparticles using *Coccinea grandis* (L.) Voigt leaf extract. Hybrid Adv. 2024; 7:100327. doi: 10.1016/j.hybadv.2024.100327.

159. Fissan H, Ristig S, Kaminski H, Asbach C, Epple M. Comparison of different characterization methods for nanoparticle dispersions before and after aerosolization. Anal Methods. 2014;6(18):7324–7334. doi:10.1039/c4ay01203h.

160. Lin PC, Lin S, Wang PC, Sridhar R. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. Biotechnol Adv. 2014;32(4):711–726. doi: 10.1016/J.BIOTECHADV.2013.11.006.

161. Maitra B, et al. Biosynthesis of *Bixa orellana* seed extract mediated silver nanoparticles with moderate antioxidant, antibacterial and antiproliferative activity. Arab J Chem. 2023;16(5):104675. doi: 10.1016/j.arabjc.2023.104675.

Abstract

Silver nanoparticles (AgNPs) are among the most dynamic and interesting nanomaterials due to their exceptional biological and physicochemical properties. Silver nanoparticles were prepared using tannic acid as a reducing and stabilizing agent through a simple and environmentally friendly chemical reduction method. Their structural information was obtained using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), and fluorescence spectroscopy. The characterization results demonstrated the successful preparation of silver nanoparticles. The XRD results confirmed that they possess a face-centered cubic (FCC) crystal structure with an average crystallite size of approximately 23 nm, while FTIR analysis revealed the presence of functional groups responsible for the reduction of silver ions and stabilization of the nanoparticles. EDX analysis also confirmed that silver is the main element in the sample, while SEM images showed that the particles have a quasi-spherical shape with a relatively homogeneous distribution, and their size ranged between 47–91 nm. The fluorescence spectra showed an excitation peak at 363 nm and an emission peak at 440 nm, indicating that the nanoparticles possess distinctive fluorescence properties that qualify them for use in sensing applications. They were used as a fluorescent sensing platform for the selective detection of ferric ions (Fe^{+3}) in aqueous solutions and synthetic urine.

The nanoparticles showed notable selectivity toward ferric ions (Fe^{+3}) compared with other metal ions in the aqueous solution. The fluorescence intensity showed an inverse relationship with the concentration of ferric ions (Fe^{+3}). The calibration curve showed a linear slope (R^2) within the specified concentration range of 50–250 µmol L^{-1} (R^2 = 0.9950), and between 500–2000 µmol L^{-1} in synthetic urine (R^2 = 0.9908). The limit of detection (LOD) was 0.207968 µmol L^{-1} in aqueous

solutions and 1.516784 μmol L^{-1} in synthetic urine, indicating the efficiency and sensitivity of the analytical system for the detection of ferric ions.

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Al-Qadisiyah

College of Science

Department of Chemistry

Fluorescent Biosensor for the Detection of bio-Analytes in Aqueous Solutions

A Thesis Submitted to the Council of the College of Science / University of Al-Qadisiyah in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry

By

Haneen Ghanem Bahloul

Bachelor of Science in Chemistry, 2016.

Supervised by

Prof. Dr. Bassam Faroun Abdul Farhani

2026 AD **1448 AH**