

## تشخیص و اندازه‌گیری تولوئن در اتانول به روش فلورسانس القای لیزری (LIF)

ریحانه نقی زاده<sup>۱</sup>، آذر دخت مظاهری<sup>۲</sup>، بهزاد نظری<sup>۳</sup>، سید محمد حسین امین جواهری<sup>۱</sup>، سید محمد رضا موسوی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مرکز اپتوالکترونیک، اصفهان، شاهین شهر

<sup>۲</sup>مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده فیزیک، اصفهان، شاهین شهر

<sup>۳</sup>مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی، اصفهان، شاهین شهر

چکیده - در این پژوهش، به علت اهمیت تعیین کمی ترکیبات آروماتیک تک حلقه‌ای در حوزه صنعت و محیط زیست، روشی جدید ارائه گردیده است. در بین روش‌های موجود، روش فلورسانس القای لیزری (LIF) به دلیل سرعت بالای اندازه‌گیری و مقرون به صرفه بودن جهت اندازه‌گیری مورد استفاده قرار گرفت. منبع تابشی برای فلورسانس القایی لیزری در ترکیب تولوئن، لیزر ۴۱۲ nm تعیین گردید. طول موج قله فلورسانسی تولوئن، ۵۰۸ nm به دست آمد. به دلیل شدت بالای قله فلورسانسی در تولوئن، غلظت‌های مختلف تولوئن در اتانول (درصد وزنی) تهیه شد و توسط چیدمان فلورسانس القایی لیزری مورد سنجش واقع گرفت. با استفاده از روش تحلیل داده‌ها (رگرسیون)، منحنی کالیبراسیون سیگنال بر حسب غلظت تولوئن در اتانول حاصل شد. محدوده کاری خطی منحنی کالیبراسیون بین ۲۰ تا ۹۵ درصد تعیین شد. ضریب تعیین ( $R^2$ ) و انحراف استاندارد منحنی کالیبراسیون به ترتیب ۰/۹۹۵ و ۱۱۸/۳ به دست آمد.

کلید واژه - فلورسانس القای لیزری، کالیبراسیون، تولوئن، اتانول.

## Detection and measurement of Toluene in Ethanol by Laser Induction Fluorescence (LIF) method

Naghizade, Reyhane<sup>1</sup>; Mazaheri, Azardokht<sup>2</sup>; Nazari, Behzad<sup>3</sup>;

Amin Javaheri, Seyed mohammad hossein<sup>1</sup>; Mousavi, Sayyed mohammad reza<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Applied Sciences of Malek Ashtar, Optoelectronic Center, Isfahan, Shahin Shahr

<sup>2</sup> Institute of Applied Sciences of Malek Ashtar, Department of Physics, Isfahan, Shahin Shahr

<sup>3</sup> Institute of Applied Sciences of Malek Ashtar, Department of Chemistry, Isfahan, Shahin Shahr

Abstract- In this research, a new method is presented due to the importance of the quantitative determination of single-ring aromatic compounds in the field of industry and environment. Among the existing methods, the Laser Induction Fluorescence method (LIF) was used due to the high speed of measurement and cost-effectiveness for measurement. Laser 412 nm was determined as the radiation source for LIF in the combination of toluene. Toluene fluorescence peak wavelength was determined at 508 nm. Due to the high intensity of peak of fluorescence in toluene, different concentrations of toluene in ethanol (wt.%) were prepared and measured by LIF arrangement. Using the data analysis method (regression), the calibration curve of the signal was obtained based on the concentration of toluene in ethanol. The linear working range of this calibration curve was determined to be between 20% to 95%. The determination coefficient ( $R^2$ ) and the standard deviation of the calibration curve obtained 0.995 and 118/3 respectively.

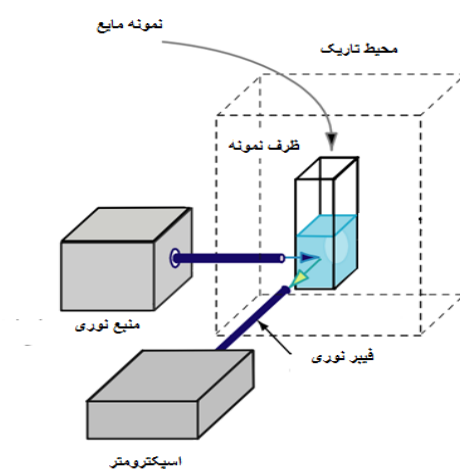
Keywords: Laser Induction Fluorescence, Calibration, Toluene, Ethanol.

## ۱- مقدمه

مواد، فاز مایع تولوئن در ترکیب با اتانول و در درصدهای مختلف نیز بررسی شد. غلظت تولوئن در حلال اتانول در این تحقیق بر اساس درصد وزنی گزارش می‌گردد. درصد وزنی محلول با معادله زیر نشان داده شده است. غلظت‌سازی در این تحقیق با استفاده از این معادله صورت پذیرفته است.

$$\text{درصد وزنی} \times 100 = \frac{\text{جرم حل شونده}}{\text{جرم محلول}}$$

در ادامه به نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها پرداخته می‌شود.



شکل ۱: چیدمان آزمایش LIF

آن چه که به طور واضح رخ داد قله قوی فلورسانس در طول موج ۵۰۸ نانومتر بود و این یعنی طول موج تحریک ۴۱۲ نانومتر برای ماده تولوئن مناسب است. شکل ۲ بیناب فلورسانس تولوئن در طول موج تحریک ۴۱۲ نانومتر را نشان می‌دهد. در شکل مشاهده می‌شود که بیناب مربوط به اتانول نیز حضور دارد و اتانول به ازای طول موج ۴۱۲ نانومتر از خود فلورسانسی نشان نمی‌دهد. اندازه‌گیری‌ها توسط اسپکترومتر اوشن اپتیک مدل HR 4000 انجام شده است.

لازم به ذکر است در این شکل و در محدوده ۴۰۰ نانومتر قله‌ی طول موج ۴۱۲ نانومتر مربوط به لیزر قابل مشاهده نیست چرا که دستگاه اوشن اپتیک HR 4000 تا حدود ۱۶۰۰۰ فوتون شمارش می‌کند و برای بیش‌تر از آن به حالت اشباع می‌رود و از آن جایی که طول موج لیزر ۴۱۲ نانومتر دارای شدت بالایی است لذا این محدوده در دستگاه اوشن اپتیک به حالت اشباع می‌رسد.

پیشرفت روز افزون علم و فناوری به ویژه در بخش صنعت نفت و پتروشیمی باعث شده تا مواد آروماتیک تک حلقه‌ای (حلقه‌ی بنزن) مانند تولوئن بیش از پیش مورد استفاده قرار بگیرند. تولوئن به طور گسترده به عنوان یک ماده خام صنعتی و به عنوان حلال استفاده می‌شود. بیش‌ترین تأثیرات مضر تولوئن بر روی سیستم عصبی مرکزی مغز انسان و حیوانات است. تولوئن به وسیله اختلال در سیستم تنفسی باعث آریتمی قلبی شده و حتی این عارضه باعث مرگ می‌شود. اختلال در کبد، کلیه و ریه، اختلالات التهابی و اختلال در حرکت چشم و تأثیر بر سرعت عمل از دیگر مضرات این ماده است.

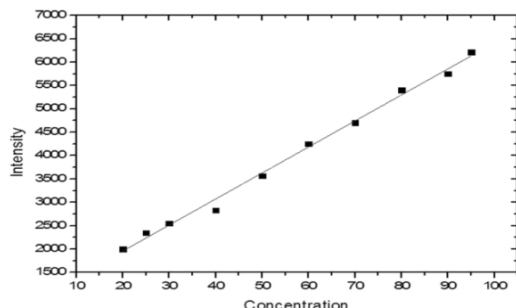
## ۲- تئوری

با توجه به کاربرد و اثرات زیست محیطی ماده تولوئن، شناسایی این مواد در محیط دارای اهمیت است. روش‌های شناسایی (تشخیص) این ماده عبارتند از: روش‌های رامان، فرورسرخ، فلورسانس القای لیزری، کروماتوگرافی. هر کدام از این روش‌ها در شناسایی مواد آروماتیک موفق عمل می‌کنند، اما بنا به داشتن پارامترهایی هم‌چون مقرون به صرفه بودن، دقت، قابلیت جابجایی، مدت زمان عملکرد و شرایط آماده‌سازی نمونه نسبت به یکدیگر ارجحیت می‌یابند. روش فلورسانس القای لیزری به دلیل داشتن مزایایی هم‌چون قابلیت سنجش سریع، عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه، حساسیت و سرعت بالا، ارزان و قابل حمل بودن آن در بین روش‌های موجود بهترین روش برای شناسایی ماده تولوئن است [۲۱].

## ۳- نحوه انجام کار

به منظور بررسی بیناب فلورسانس ماده تولوئن با برپایی چیدمان بیناب LIF مطابق با شکل ۱ و استفاده از لیزر ۴۱۲ nm آزمایش‌ها انجام گرفت و بیناب فلورسانس مربوط به این ماده به دست آمد. در شکل ۱ منبع نوری (لیزر ۴۱۲ نانومتر) به نمونه که در ظرف کوارتزی است تابیده شده و تابش فلورسانس آن تحت زاویه ۹۰ درجه توسط تار نوری جمع‌آوری می‌شود این تابش به واحد اسپکترومتر انتقال یافته و بر روی نمایشگر نمایش داده می‌شود. برای شناسایی بهتر تولوئن در ترکیب با دیگر

به منظور بررسی دقیق اثر افزایش درصد حجمی اتانول در تولوئن، میزان دقیق شدت هر قله بر حسب غلظت متناظر با آن رسم می‌شود. شکل ۴ نمودار شدت بر حسب غلظت را نشان می‌دهد.



شکل ۴: نمودار شدت قله‌ها بر حسب غلظت‌های مختلف تولوئن

معادله خطی، منحنی کالیبراسیون حاصل از نتایج تحلیل داده، به صورت معادله زیر است:

$$I = 57.673 (\pm 1.446) C + 843.723 (\pm 89.218)$$

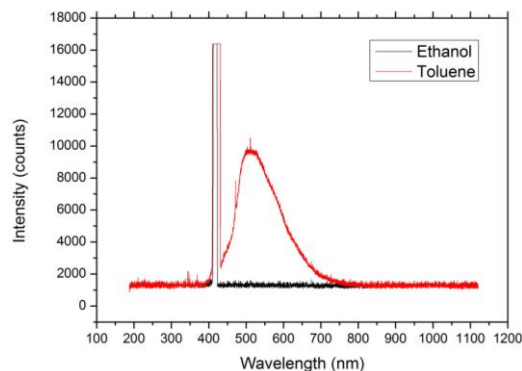
جابجایی قرمز در شکل ۳ بیشتر در غلظت‌های بالای اتانول (بالای ۷۵٪) مشاهده می‌گردد (جدول ۱). این جابه‌جایی به این دلیل اتفاق می‌افتد که یک حلال قطبی با یک ماده‌ی فلروفور به صورت همگن (یکنواخت) مخلوط می‌شود. مولکول‌های حلال مولکول‌های فلروفور را احاطه می‌کنند و در نتیجه دوقطبی الکتریکی آن‌ها بر روی مولکول‌های فلورسانس دهنده اثر گذاشته و باعث می‌شوند تا سطح انرژی تراز کاهش یافته و در نتیجه جابه‌جایی طول موجی قرمز ایجاد گردد [۵].

طول موج (nm)	۵۰۴	۵۰۵	۵۰۶	۵۰۶,۵	۵۰۷	۵۱۰
درصد تولوئن	۶۰	۵۰	۴۰	۳۰	۲۵	۲۰

جدول ۱: بیشینه قله طول موج فلورسانس به ازای غلظت‌های مختلف تولوئن

#### ۴- بحث و بررسی

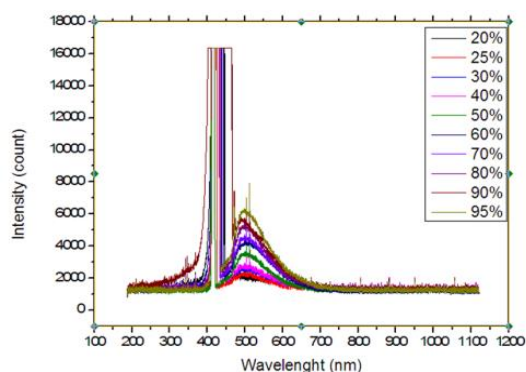
در این پژوهش با انتخاب روش القای لیزری فلورسانس و با برپایی چیدمان خاص به تشخیص ماده تولوئن پرداخته



شکل ۲: فلورسانس گسیلی از تولوئن و اتانول با طول موج تحریک ۴۱۲nm

پهنای نیم بیشینه قله اندازه‌گیری شد و مقدار پهنای ۱۳۲ nm نانومتر حاصل گردید. با توجه به این‌که شدت فلورسانس در طول موج ۴۱۲ نانومتر برای تولوئن بسیار زیاد است، لیزر ۴۱۲ نانومتر به همراه تولوئن به عنوان ماده‌ی هدف برای شناسایی آن در دیگر مواد مانند اتانول انتخاب گردید.

در ادامه با استفاده از تولوئن و اتانول، غلظت‌های مختلف تولوئن در اتانول مطابق روش محلول‌سازی ساخته شد. غلظت محلول‌ها به ترتیب ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۹۵ درصد وزنی است. در بیناب فلورسانس برای غلظت‌های متفاوت (شکل ۳)، قله فلورسانسی در بازه طول موجی ۴۹۰ nm تا ۵۱۰ nm مشاهده گردید.



شکل ۳: فلورسانس گسیلی از تولوئن با طول موج تحریک لیزر ۴۱۲ nm در غلظت‌های مختلف.

در بررسی تشخیص تولوئن در اتانول به روش LIF و بنا به نتایج حاصل شده دو موضوع بسیار خودنمایی می‌کنند:  
 ۱- تغییرات شدت فلورسانس با اضافه شدن اتانول.  
 ۲- جا به جایی پیک‌های فلورسانس در حد چند نانومتر برای غلظت‌های مختلف.

موضوع می‌تواند کمک کند تا سامانه تشخیص غلظت تولوئن در محیط‌های مایع برپا شود.

۶. محدوده پویای شناسایی شده بر پایه آزمایشات برای تشخیص ترکیب اتانول و تولوئن، ۲۰ درصد تا ۹۵ درصد تولوئن است.

۷. با افزایش غلظت اتانول در تولوئن، شدت فلورسانس کاهش می‌یابد به دلیل آن‌که عامل خاموشی یعنی اتانول باعث این پدیده می‌شود و در واقع اتانول عامل خاموشی فلورسانس تولوئن است.

هم‌چنین نتایج تحقیقات نشان داد که اگر سامانه تشخیص تولوئن در محیط‌های مایع ساخته شود، باید اثرات قطبی بودن یا نبودن حلال (محیط‌های مایع) به منظور قابلیت انتخابگری سامانه تشخیص در نظر گرفته شود زیرا اضافه شدن حلال قطبی باعث می‌شود تا سطوح انرژی تغییر کند و در نتیجه جابه‌جایی طول موجی قرمز یا آبی رخ دهد.

### سپاسگزاری

جا دارد از زحمات کلیه اساتید و همکاران به ویژه دکتر مظاهری، دکتر نظری، مهندس موسوی و پژوهشگر اپتیک و لیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر که در انجام این کار سهیم بودند، قدردانی نمایم.

### مراجع

- [1] S. Wilbur, S. Bosch, Interaction profile for: benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX), Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR) (2004).
- [2] S. Ashutosh, G. Stephen, An introduction to Fluorescence spectroscopy, ed: John Wiley & Sons, Inc., New York, (1999).
- [3] J. D. Ingle Jr, S. R. Crouch, Spectrochemical analysis, (1988).
- [4] J. R. Lakowicz, B. R. Masters, Principles of fluorescence spectroscopy, Journal of Biomedical Optics 13 (2008) 029901.
- [5] Molecular Expressions, Solvent Effects on Fluorescence Emission, <https://micro.magnet.fsu.edu/solventeffects/index>, Last Modified: Nov 13 2015.

شد. منبع نوری استفاده شده به منظور تحریک ماده تولوئن لیزر ۴۱۲ nm بود. نور فلورسانس ناشی از تحریک ماده تولوئن توسط تار نوری جمع‌آوری و به واحد آشکارساز (اسپکتروفوتومتر) انتقال می‌یافت. نتایج نشان داد که طول موج لیزر ۴۱۲ نانومتر توانایی خوبی در تحریک تولوئن دارد و می‌تواند سیگنال فلورسانس قوی ایجاد کند که نشان دهنده انتخاب خوب طول موج لیزر است. به منظور شناسایی بهتر تولوئن در ترکیب با دیگر مواد، فاز مایع تولوئن در ترکیب با اتانول و در درصدهای مختلف نیز بررسی شد. لازم است بدانیم که علاوه بر جابجایی طول موجی در شکل ۳ کاهش شدت فلورسانس مربوط به کم شدن مقدار تولوئن است و در نتیجه روی پهنای فلورسانس نیز تاثیرگذار است.

با توجه به شکل‌های ۲، ۳ و ۴ و معادله منحنی کالیبراسیون می‌توان بیان نمود که حتی اگر فاز تولوئن در خاک نیز وجود داشته باشد، با حل کردن تولوئن خاک در اتانول و استفاده از منحنی کالیبراسیون می‌توان تولوئن خاک را تشخیص و اندازه‌گیری نمود.

### ۵- نتیجه گیری

۱. تحقیقات نشان داد که از میان روش‌های شناسایی، روش فلورسانس القای لیزری (LIF) روش مناسب‌تری است چرا که دارای دقت بالا، مقرون به صرفه، ایمنی مناسب، زمان عملکرد سریع و با قابلیت پرتابل شدن است.

۲. استفاده از منبع نوری لیزر ۴۱۲ nm برای ماده تولوئن نشان داد که خاصیت فلورسانسی خوبی دارد و می‌توان از این طول موج برای تشخیص این ماده استفاده نمود زیرا با این طول موج تحریک، تولوئن گسیل فلورسانسی قوی دارد.

۳. هم‌چنین لازم به ذکر است که طول موج ۴۱۲ نانومتر ابتدای ناحیه مرئی است و برپایی سامانه برای تشخیص با این طول موج به دلیل مقرون به صرفه بودن منابع نوری (لیزر) در این ناحیه و در دسترس بودن منبع این طول موج بسیار مناسب است.

۴. طول موج قله فلورسانس برای تولوئن ۵۰۸ nm است.  
۵. یکی دیگر از موارد مهم که در آزمایشات نشان داده شد رفتار خطی شدت فلورسانس با غلظت تولوئن بود که این