



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۵-۱۶ بهمن ۱۳۹۸



آشکارسازی میزان آلودگی آب به یون نیترات با استفاده از روش بیضی سنجی پلاسمونی

یونس مژدی^۱، فوزیه سهرابی^۱، سیده مهری حمیدی^{۱*}

^۱پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، بلوار دانشجو، تهران، ایران

*m_hamidi@sbu.ac.ir

چکیده - در این مقاله به تشخیص آلودگی های آب از جمله مهمترین و فراگیرترین آن یعنی نیترات می پردازیم. با توجه به اهمیت تشخیص نیترات در آب های شور و شیرین و تاثیر مستقیم آن به سلامت انسان به خصوص کودکان، به دنبال طراحی چیدمان حساس تشخیص بر پایه پدیده تشدید پلاسمون سطحی با استفاده از نانوتوری پلاسمونی دوبعدی هستیم. در این راستا، با استفاده از روش تشخیص فازی در حضور نیترات محلول در آب، سعی بر اندازه گیری حداقل میزان مجاز نیترات در آب (10ppm) (اعلام شده توسط سازمان بهداشت جهانی) داریم. نتایج به دست آمده، نشانگر حساسیت بسیار بالای حسگر در مقابل غلظت های مختلف نیترات می باشد.

کلید واژه- بیضی سنجی، تشدید پلاسمون سطحی، نانوتوری پلاسمونی دوبعدی، نیترات

Detection of water pollution containing nitrate ion using plasmonic ellipsometry

Younes Mazhdi, Foozieh Sohrabi, Seyedeh Mehri Hamidi

*m_hamidi@sbu.ac.ir

Abstract

In this paper, we have investigated the detection of the water pollution contaminated with nitrate ion. Considering the important role of nitrate detection in saline and sweet water as well as its direct effect on people's health particularly children, we have mounted a highly-resolved surface plasmon resonance setup using a two-dimensional plasmonic nano grating. For this purpose, the lowest, allowable quantity of nitrate (i.e. 10 ppm) was recorded using the phase-sensitive measurement of water polluted with nitrate, as mentioned by World Health Organization (WHO). The results have shown a high sensitivity of this sensor in the presence of various concentrations of nitrate.

Keywords: Ellipsometry, Nitrate, Surface Plasmon Resonance, Two-dimensional plasmonic nanograting.

مقدمه

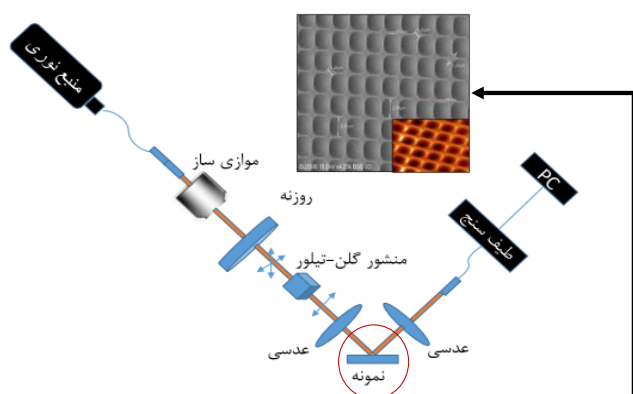
نیتрат (NO_3^-) آنیون‌های معدنی است که در نتیجه اکسیداسیون نیتروژن عنصری حاصل می‌شود. این ماده یکی از عناصر بسیار ضروری برای سنتز پروتئین در گیاهان است و نقش مهمی را در چرخه نیتروژن دارد. نیترات از طریق اکسیداسیون طبیعی تولید و بنابراین در تمام محیط زیست یافت می‌شود. فاضلاب‌های شهری، صنعتی، مواد دفعی حیوانی و گیاهی در شهرهای بزرگ که دارای نیتروژن آلی هستند به خاک دفع می‌شوند و طی فرایند های شیمیایی نیتروژن به نیترات تبدیل می‌شود. لایه سطحی خاک قادر به حفظ و نگهداری این ترکیب نبوده و در نتیجه نیترات به آب‌های زیر زمینی راه می‌یابد [۱]. نیتريت حاصل از احیای نیترات معدنی و آلی پس از ورود به سیستم گردش خون آهن هموگلوبین را اکسید نموده و از ظرفیت II به ظرفیت III تبدیل می نماید. در نتیجه هموگلوبین به متهموگلوبین (Methemoglobin) تبدیل شده و ظرفیت اکسیژن رسانی بسیار کمتری از هموگلوبین دارد. بعد از مدتی رنگ پوست (در ناحیه دور چشم و دهان) به دلیل عدم رسیدن اکسیژن به بافت به تیرگی می‌گراید و از این رو به آن سندرم BlueBaby می‌گویند. این عارضه اولین نشانه مسمومیت با نیترات است و نوزادان زیر شش ماه آسیب پذیرترین گروه سنی در این مورد هستند. زیرا نوزادان برخلاف بزرگسالان علاوه بر PH بالای معده و فراوانی باکتری های طبیعی احیاء کننده نیترات، فاقد آنزیم برگشت دهنده متهموگلوبین به هموگلوبین هستند. بنابر آنچه گفته شد، تشخیص آلودگی آب و به خصوص تشخیص زود هنگام حضور نیترات در آن با دقت بسیار بالا امری حیاتی است که باعث سوق دادن محققان به سمت طراحی حسگرهای نو ظهور همانند حسگر پلاسمونی گردیده است. تاکنون اندازه گیری مواد مختلفی با حسگر تشدید پلاسمون سطحی انجام شده است. در سال ۲۰۰۶ موریز و همکاران کارباریل

در نمونه های آب طبیعی را با استفاده از حسگر ایمنی جریانی تشدید پلاسمون سطحی تعیین کردند. همچنین توانستند با استفاده از مقسم پرتو و دو سلول جریان، همزمان دو نمونه متفاوت از کارباریل را تعیین کنند [۲]. در سال ۲۰۱۷ شاما پروین و همکاران توانستند از نانوحسگر های تشدید پلاسمون سطحی فیبرنوری براساس اثرات هم افزایی ترکیب نانوذرات مس و cnt برای سنجش فوق حساس نیترات استفاده کنند [۳]. در سال ۲۰۱۸ بیسواس و همکاران با استفاده از تکنیک تشدید پلاسمون سطحی در فیبرنوری و با کمک glutathion برای افزایش چسبندگی یون سرب به سطح حسگر chitosan به عنوان ماده ی حساس توانستند یون سرب را به عنوان آلودگی آبی تا حد $1/3 ppb$ تشخیص دهند [۴]. تشدید پلاسمونی سطحی تکنیک حسگری نوری با حساسیت بالا می باشد که برای آشکارسازی تغییرات کوچک ضریب شکست فصل مشترک فلز-دی الکتریک مورد استفاده قرار می گیرد. از این پدیده برای نمایش در آن واحد برهم کنش های زیستی-مولکولی و آشکارسازی آنالیت های زیستی و شیمیایی در محیط مایع یا گاز استفاده می‌شود. این تکنیک به برهم کنش بین نور و الکترون های آزاد لایه فلز نجیب نیمه شفاف (تراشه) مبتنی است.

ما در این مقاله به تشخیص نیترات با غلظت های $5 ppm$ ، $10 ppm$ و $30 ppm$ در آب با استفاده از حسگر تشدید پلاسمونی ساخته شده با نانو ذرات طلا می‌پردازیم.

مواد و روش انجام آزمایش

برای ساخت نمونه پلاسمونی دوبعدی ابتدا با استفاده از لیتوگرافی چاپ نرم به ایجاد طرح توری دوبعدی بر روی پلیمر شفاف پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) پرداخته شد. سپس با استفاده از روش لایه نشانی گرمایی، $30 nm$ طلا بر روی سطح طرح دار پلیمر لایه نشانی شد. مزیت این ساختار نسبت به استفاده از منشور این است که این ساختار



شکل ۱: چیدمان طیفسنجی بازتابی از نمونه محلول و تصویر میکروسکوپی نمونه دوبعدی

طیفسنج مورد استفاده در این آزمایش، *NanoCalc-XR* و قطبشگر نور فرودی، منشور گلن-تیلور *Ocean Optics* است. این آزمایش برای همه‌ی ۴ محلول موجود انجام شد و نمودارهای Δ و ψ برحسب طول موج ترسیم شد. ما پارامتر K را که نسبت تغییرات طول موج به تغییرات غلظت است، به عنوان پارامتر حساسیت روش بیضی‌سنجی معرفی و گزارش می‌کنیم.

نتایج

در بازتاب برای قطبش‌های S و P تغییرات محسوسی در طول موج تشدید (به ترتیب ۵۷۳ و ۵۸۵ نانومتر) برای غلظت‌های مختلف آب آلوده به نیترات دیده نمی‌شود، حال آنکه با استخراج پارامترهای بیضی‌سنجی Δ و ψ این تغییرات محسوس می‌باشد. برای پارامتر ψ مقدار ۴۶/۸ در طول موج ۵۸۷ نانومتر برای آب، مقدار ۴۸/۴۲ در طول موج ۵۹۱ برای ۵ ppm، مقدار ۴۸/۴۸ در طول موج ۵۹۲ برای ۱۰ ppm و مقدار ۴۸/۰۰ در طول موج ۵۹۳ برای ۳۰ ppm تغییر می‌کند. از سوی دیگر، مقادیر پارامتر Δ از مقدار ۸/۷ در طول موج ۶۰۹ برای آب، ۷/۴۹ در طول موج ۶۱۲ برای ۵ ppm، مقدار ۶/۸۸ در طول موج ۶۱۴ برای ۱۰ ppm، مقدار ۳/۰۲ در طول موج ۶۱۹ برای ۳۰ ppm متغیر است. همانطور که مشاهده می‌گردد میزان تغییرات پارامتر اختلاف فاز (Δ) در جابجایی طول موجی محسوس‌تر می‌باشد.

قابلیت تشدید پلاسمون سطحی با هر دو قطبش S و P نور فرودی را دارد. یکی از دلایل استفاده از طلا این است که نیتریک اسید که ماده‌ی مورد اندازه‌گیری ما در این آزمایش است، بر اکثر فلزات به جز طلا و پلاتین تاثیر می‌گذارد. همانطور که می‌دانیم نیترات یک آنیون قوی است که در طبیعت به صورت ترکیب با یک کاتیون مثل آمونیوم وجود دارد، زمانی که آمونیوم نیترات وارد آب می‌شود با مولکول‌های آب واکنش داده و به صورت نیتریک اسید در آب نمایان می‌شود، به همین دلیل ما نیتریک اسید موجود در آب را مورد سنجش قرار می‌دهیم.

در مرحله بعد، آب خالص یون‌زدایی شده و محلول‌های آب و نیتریک اسید با سه غلظت ۵ ppm، ۱۰ ppm و ۳۰ ppm تهیه شد.

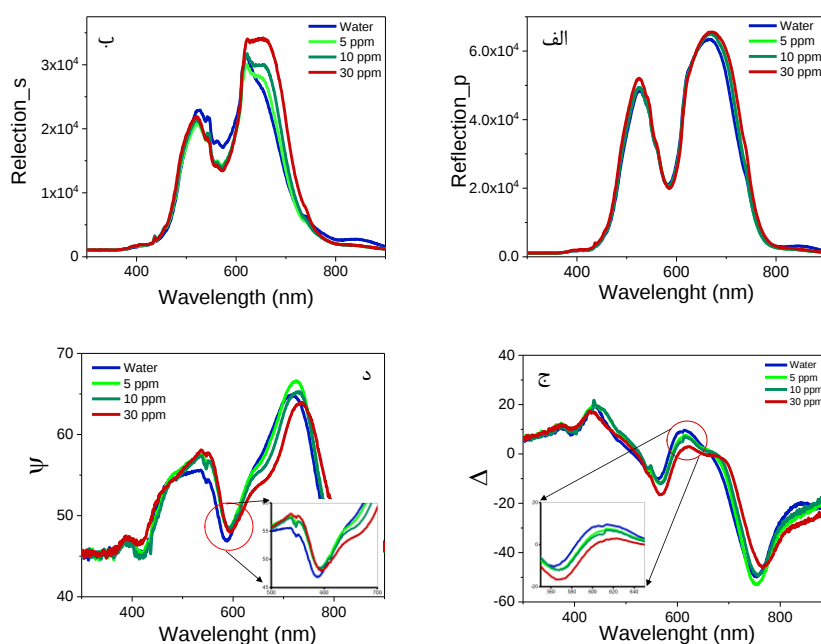
بیضی‌سنجی یک تکنیک اندازه‌گیری نوری مبتنی بر تغییرات حالت قطبش به محض بازتاب از صفحه‌ی نمونه است. نتیجه‌ی اندازه‌گیری‌های بیضی‌سنجی دو پارامتر Δ و ψ می‌باشد که زوایای اندازه‌گیری نامیده می‌شوند. این دو پارامتر اطلاعاتی راجع به عملکرد اپتیکی و ریخت‌شناسی ماده‌ی مورد بررسی شامل لایه‌های بالایی به ما می‌دهد. اگرچه بیضی‌سنجی یک روش غیرمستقیم است، در آن مدل‌سازی ریاضیاتی اعمال می‌شود تا بتوان اطلاعاتی را مربوط به ساختار نمونه‌ی مورد بررسی بدست آورد.

$$|r_{s,p}| = \sqrt{R_{s,p}} \rightarrow \tan \psi = \frac{\sqrt{R_p}}{\sqrt{R_s}} \rightarrow$$

$$\psi = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{R_p}}{\sqrt{R_s}} \right]$$

$$\Delta = \theta_p(\omega) - \theta_s(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\pi \left[\frac{\ln \left[\frac{R_p(\omega')}{R_s(\omega')} \right]}{(\omega')^2 - (\omega)^2} \right] d\omega'$$

جزئیات این روابط در مقاله سهرابی و همکاران توضیح داده شده‌است [۵]. طیف‌سنجی از نمونه به ازای زاویه‌ی تابش ۴۳ درجه و همچنین به ازای قطبش‌های S, P با چیدمان شکل ۱ انجام شده است.



شکل ۲. پاسخ بازتاب تراشه حسگری پلاسمونی دوبعدی به آب خالص و آب آلوده به نیترات با غلظت های مختلف تحت نور فرودی با قطبش های الف) p و ب) s، ج) پاسخ بیضی سنجی Δ برای آب و غلظت های مختلف آب آلوده به نیترات، د) پاسخ بیضی سنجی Ψ برای آب و غلظت های مختلف آب آلوده به نیترات. پاسخ های تشدید در داخل نمودارهای ج و د بزرگنمایی شده اند.

مراجع

جمع بندی

[1] <http://hirabsun.com>

[2] E. Mauriz, A. Calle, A. Abad, "determination of carbaryl in natural water samples by a surface plasmon resonance flow-through immunosensor", *Biosensors and Bioelectronics*, 21, (2006), 2129–2136.

[3] Shama Parveen, Anisha Pathak, B.D. Gupta, "Fiber optic SPR nanosensor based on synergistic effects of CNT/Cu-nanoparticles composite for ultra trace sensing of nitrate", *Sensors and Actuators B*, 246, (2017), 910–919.

[4] Bijoy Sankar, Boruah, Rajib Biswas, "An optical fiber based surface plasmon resonance technique for sensing of lead ions: A toxic water pollutant", *Optical Fiber Technology*, 46, (2018), 152–156.

[5] Foozieh Sohrabi, Seyedeh Mehri Hamidi, "Optical detection of brain activity using plasmonic ellipsometry technique", *Sensors and Actuators B* 251 (2017) 153–163.

سپاسگزاری

نویسندگان از ستاد توسعه علوم و فناوری های شناختی با کد ۲۳۰۲ برای حمایت های مادی و معنوی ایشان سپاسگزارند.

با توجه به اهمیت تشخیص آلودگی و سمیت آب ها، در این تحقیق روش حساس بیضی سنجی برای آشکارسازی آب های آلوده به نیترات با غلظت های مختلف معرفی گردید. نتایج حاصل که در جدول ۱ مشاهده می شود، موید ۱۰ نانومتر جابجایی طول موجی به ازای غلظت نیترات از ۰ تا ۳۰ ppm است که به این معنی است که میزان حساسیت روش ما $S=0.3 \frac{nm}{ppm}$ است. نویز و سیگنال های زمینه قبل از اندازه گیری حذف شد، بنابراین قابل چشمپوشی است.

Δ	طول موج	Ψ	طول موج	غلظت
۸/۷	۶۰۹	۴۶/۸	۵۸۷	۰
۷/۴۹	۶۱۲	۴۸/۴۲	۵۹۱	۵
۶/۸۸	۶۱۴	۴۸/۴۸	۵۹۲	۱۰
۳/۰۲	۶۱۹	۴۸/۰۰	۵۹۳	۳۰