



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



کاوشگر فلورسانس مبتنی بر پایرن به منظور شناسایی ماده منفجره نیترومتان

مریم اردکانی، مریم محمودی و سید حسن توسلی

ایران، تهران، ولنجک، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

چکیده - مطالعه تغییرات طیف تابش فلورسانس باندهای مونومر و اگزایمر در ملکول پایرن، روشی پرکاربرد در شناسایی مولکول‌هایی با کمبود الکترون است. این روش می‌تواند برای کشف مواد منفجره و غربال‌گری سریع نمونه‌های پیچیده‌ای که مشکوک به مواد منفجره هستند، استفاده شود. در این مقاله، با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس محلول پایرن، شناسایی غلظت‌های مختلف ماده منفجره نیترومتان به صورت تجربی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که خاموشی فلورسانس باند اگزایمر، برخلاف باند مونومر، حساسیت قابل توجهی برای تشخیص نیترومتان دارد.

کلید واژه - خاموشی فلورسانس، مولکول پایرن، باند مونومر و اگزایمر، شناسایی مواد منفجره، نیترومتان

Pyrene-based Fluorescence Probe for Nitromethane Detection

Maryam Ardekani, Maryam Mahmoodi and Seyed Hassan Tavassoli

m.ardekani@mail.sbu.ac.ir, ma_mahmoodi@outlook.com, h-tavassoli@sbu.ac.ir

Iran, Tehran, Velenjak, Shahid Beheshti University, Laser and Plasma Research Institute

Abstract-The study of changes in fluorescence emission of monomer and excimer bands of pyrene molecule is one of widely used approaches to detect molecules with electron-deficiency. This method is capable of detecting explosive materials and fast screening of suspect substances. In the present paper, using fluorescence spectroscopy of pyrene solution, detection of nitromethane with different concentrations is experimentally investigated. The results show that fluorescence quenching of excimer band, on the contrary to the monomer band, bears a considerable sensitivity for nitromethane detection.

Keywords: Fluorescence quenching, Pyrene molecule, Monomer and excimer band, Explosive materials detection, Nitromethane

مقدمه

در دهه گذشته رشد چشم‌گیری در استفاده از تابش فلورسانس در کاربردهای طیف‌سنجی و تصویرنگاری مشاهده شده است. تابش فلورسانس امروزه به طور گسترده در علوم زیستی، تشخیص پزشکی، پزشکی قانونی و شناسایی مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. ویژگی مهم طیف‌سنجی فلورسانس، امکان تشخیص با حساسیت بالا است [۱]. طیف‌سنجی فلورسانس به طور کلی به دو نوع روش اندازه‌گیری حالت ایستا و تفکیک زمانی طبقه‌بندی می‌شود. رایج‌ترین نوع اندازه‌گیری حالت ایستا است که در این روش نمونه با یک پرتو نور پیوسته برانگیخته شده و شدت تابش فلورسانس و یا طیف شدت انتشار ثبت می‌شود. ملکول پیرن یکی از کاوشگر^۱های پر استفاده در کاربردهای حسگری تابش فلورسانس به شمار می‌آید. مهم‌ترین مزیت استفاده از پیرن برای طیف‌سنجی فلورسانس، قابلیت خاموشی^۲ بالای آن است که در تشخیص موادی که کمبود الکترون دارند، به طور ویژه مواد منفجره، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مواد منفجره نیتروآروماتیک و نیتروآمین گروه مهمی از ترکیبات در علوم زیست محیطی و پزشکی قانونی هستند. نشان داده شده است که خاک و آب زیرزمینی تاسیسات نظامی می‌تواند توسط این ترکیبات و محصولات آن‌ها، در سطوح سمی، آلوده شود. علاوه بر این، شناسایی مطمئن مواد منفجره در باقیمانده‌های پس از انفجار از اهمیت زیادی برای تحقیقات جنایی برخوردار است [۲]. در این مقاله با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس محلول پیرن به صورت تجربی به بررسی قابلیت شناسایی ماده منفجره نیترومتان پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهد که

خاموشی فلورسانس باند اگزایمر حساسیت لازم برای تشخیص نیترومتان در غلظت میلی‌مولار را دارد.

کاوشگر پیرن

پیرن یک هیدروکربن آروماتیک چند حلقه‌ای است که از چهار حلقه بنزن تشکیل شده و یک سیستم آروماتیک مسطح ایجاد می‌کند. این جامد زرد رنگ هنگام سوختن ناقص ترکیبات آلی تشکیل می‌شود. پیرن یک کاوشگر طیف‌سنجی مولکولی است که برای مطالعه طیف گسترده‌ای از زیست مولکول‌ها از جمله پروتئین‌ها، لیپیدها، اسیدهای نوکلئیک و غشاءهای زیستی و در تحقیقات بیوشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. طیف تابش فلورسانس پیرن نسبت به قطبی بودن حلال بسیار حساس است به همین دلیل از پیرن به عنوان کاوشگر برای تعیین قطبیت محیط‌های حلال نیز استفاده می‌شود. تابش فلورسانس این مولکول در محدوده طول موجی فرابنفش و به رنگ آبی است. طیف انتشار فلورسانس پیرن توسط مجموعه‌ای از پنج باند اصلی ارتعاشی مشخص می‌شود که به ترتیب با قله‌های تقریبی ۳۷۵، ۳۷۹، ۳۸۵، ۳۹۵ و ۴۱۰ نانومتر تعریف می‌شوند. این گروه از طیف تابش فلورسانس به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ نسبت داده شده و انتشار مونومر نامیده می‌شوند. علاوه بر قله‌های مونومر، یک پیک نسبتاً پهن باند در طول موج‌های بلندتر (از ۴۲۵ تا ۵۵۰ نانومتر، با مرکزیت حدود ۴۶۰ نانومتر) در طیف فلورسانس این ملکول ظاهر می‌شود. این پیک هنگامی دیده می‌شود که دو ملکول پیرن یکی در حالت پایه و دیگری در حالت برانگیخته هنگامیکه

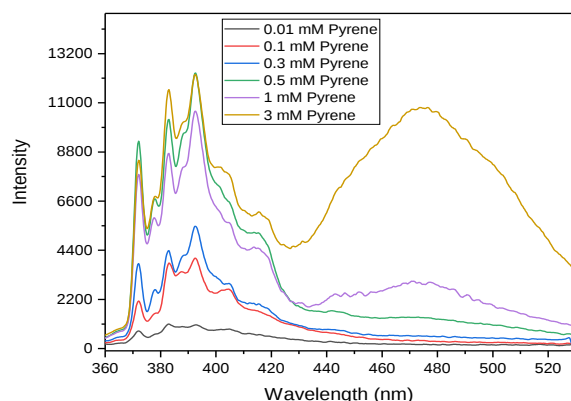
² Fluorescence quenching

¹ Probe

جمع‌آوری شده و با استفاده از اسپکترومتر آشکارسازی و بررسی شده است.

نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار طیف فلورسانس محلول پیرن با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۱، و ۰/۰۱ میلی مولار را نشان می‌دهد.



شکل ۱: خاموشی طیف فلورسانس برای پیرن حل شده در اتانول با غلظت‌های مختلف

باند مونومر با پنج پیک در سمت چپ و باند اگزایمر در سمت راست شکل دیده می‌شود. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت پیرن شدت تابش فلورسانس، به خصوص در باند اگزایمر، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا می‌کند. در غلظت‌های پایین به دلیل این که ملکول‌های پیرن در حالت پایه نمی‌توانند با ملکول‌های حالت برانگیخته برهم‌کنش کنند، قسمت اگزایمر کاهش می‌یابد. برای ادامه آزمایش و بررسی آشکارسازی ماده نیترومتان، از محلول پیرن با غلظت ۳ میلی مولار استفاده شده تا باند اگزایمر به خوبی قابل مشاهده باشد. برای آشکارسازی نیترومتان با استفاده از پیرن، غلظت‌های مختلف ۱، ۲ و ۳ میلی مولار نیترومتان به عنوان خاموش کننده فلورسانس به محلول ۳ میلی مولار پیرن اضافه شده است. شکل ۲ طیف تابش فلورسانس محلول را برای غلظت‌های مختلف نیترومتان نشان می‌دهد. شکل ۲ نشان می‌دهد که افزایش

حدود ۱۰ نانومتر از هم فاصله دارند، با هم برهم‌کنش کنند. به این طیف تابشی اگزایمر گفته می‌شود [۳].

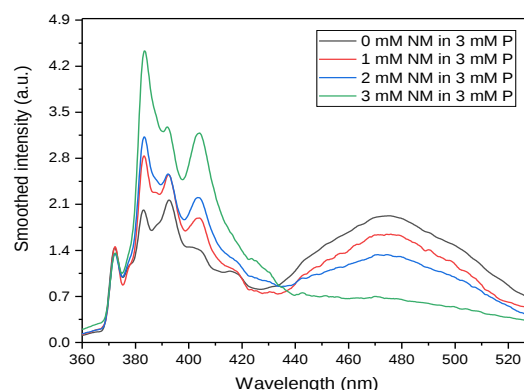
خاموشی فلورسانس پیرن

خاموشی تابش فلورسانس پیرن براساس باند مونومر و اگزایمر به عنوان یک ابزار تحلیلی مؤثر در تشخیص مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد و به طور ویژه به عنوان خاموش کننده هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای متناوب شناخته می‌شود [۴]. روش خاموشی فلورسانس حساسیت بیشتری نسبت به روش طیف‌سنجی جذبی دارد و همچنین توانایی تشخیص طیف وسیع‌تری از ترکیبات نیترات آلی و معدنی را نشان می‌دهد. استفاده از کاوشگر پیرن در حالی که با جذب اشعه فرابنفش حساسیت کافی را فراهم می‌کند، قابلیت انتخاب ترکیبات انفجاری به ویژه هنگامی که در ماتریس‌های پیچیده محیطی یافت می‌شود، را ارائه می‌دهد.

مواد و روش‌های تجربی

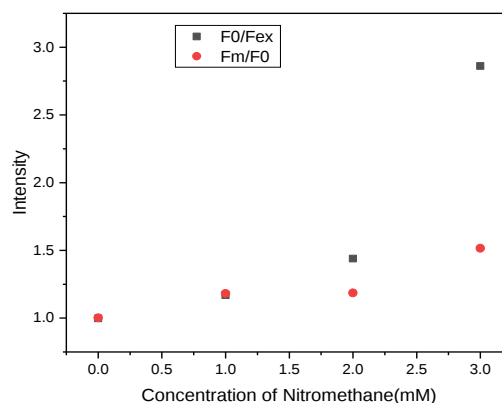
محلولی شامل غلظت‌های مختلف پیرن در حلال اتانول ۹۹٪ برای طیف‌سنجی مورد استفاده قرار گرفته است. به عنوان حلال می‌توان از سیکلوهگزان، متانول و آب نیز استفاده کرد اما به دلیل فرار پذیری زیاد سیکلوهگزان، استفاده از آن اجتناب شده تا تکرار پذیری آزمایش و یکسان‌سازی شرایط بالا رود. برای اندازه‌گیری طیف فلورسانس محلول پیرن از چیدمان طیف‌سنجی فلورسانس القایی استفاده شده است. از آنجایی که طول موج برانگیختگی پیرن در ناحیه فرابنفش قرار دارد، هارمونیک چهارم لیزر پالسی Nd:YAG با طول موج ۲۶۶ نانومتر مورد استفاده قرار گرفته است. به دلیل همراه بودن طول موج‌های ۱۰۶۴ و ۵۳۲ نانومتر همراه این طول موج، از آینه دوپام در چیدمان اپتیکی استفاده شده تا فقط طول موج ۲۶۶ نانومتر بر روی نمونه تابیده شود. تابش فلورسانس نمونه توسط فیبر

غلظت نیترومتان باعث تغییر در شدت تابش فلورسانس می‌شود.



شکل ۲: خاموشی فلورسانس محلول پیرن (۳ میلی مولار) به همراه خاموش کننده (نیترومتان) در غلظت‌های مختلف

با افزایش غلظت نیترومتان تابش فلورسانس در باند اگزایمر کاهش و در باند مونومر افزایش می‌یابد. برای بررسی میزان تغییرات تابش، شدت فلورسانس در دو قسمت مونومر و اگزایمر به صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۳: نمودار روند تغییرات نسبی شدت فلورسانس برای باند مونومر (●) و اگزایمر (■) پیرن به همراه خاموش کننده (نیترومتان) در غلظت‌های مختلف.

بدین منظور نسبت شدت فلورسانس برای غلظت‌های مختلف به طیف تابشی مرجع (محلول پیرن ۳ میلی مولار و بدون خاموش کننده (نیترومتان)) محاسبه شده است. شکل ۳ میزان تغییرات شدت فلورسانس را برای باند اگزایمر

و مونومر نشان می‌دهد. این تغییرات برای باند مونومر (دایره قرمز) حساسیت قابل توجهی به تغییر غلظت نیترومتان نشان نمی‌دهد. اما برای باند اگزایمر (مربع مشکی) از روند تغییرات بسیار خوبی پیروی می‌کند که کار تشخیص این ماده را با حساسیت قابل توجهی امکان‌پذیر می‌کند. حد حساسیت برای شناسایی نیترومتان با استفاده از این روش برابر با ۰/۲۵ میلی مولار گزارش می‌شود. این مقدار به صورت غلظت متناظر با سه برابر نسبت قله به دره شدت فلورسانس با حضور و بدون حضور نیترومتان محاسبه شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از خاموشی طیف تابش فلورسانس پیرن در باند اگزایمر به تشخیص ماده منفجره نیترومتان با غلظت‌های مختلف پرداخته شده است. روش طیف‌سنجی خاموشی فلورسانس نشان می‌دهد که تحلیل باند اگزایمر، برخلاف باند مونومر، به قابلیت تشخیص با حساسیت قابل توجه منجر می‌شود.

مرجع‌ها

- [1] "Introduction to Fluorescence," in *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Boston, MA: Springer US, 2006, pp. 1–26.
- [2] J. V. Goodpaster and V. L. McGuffin, "Fluorescence quenching as an indirect detection method for nitrated explosives," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 9, pp. 2004–2011, 2001.
- [3] G. K. Bains, S. H. Kim, E. J. Sorin, and V. Narayanaswami, "The extent of pyrene excimer fluorescence emission is a reflector of distance and flexibility: Analysis of the segment linking the LDL receptor-binding and tetramerization domains of apolipoprotein E3," *Biochemistry*, vol. 51, no. 31, pp. 6207–6219, 2012.
- [4] K. Focsaneanu, J. S.-P. & Photobiological, and undefined 2005, "Potential analytical applications of differential fluorescence quenching: pyrene monomer and excimer emissions as sensors for electron deficient molecules," *pubs.rsc.org*.