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،*]

[۱]پژوهشکده 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 اندازه‌گیری 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 غلظت‌های مختلف نیترات می‌باشد.

کلید واژه- بیضی‌سنجی، 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.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

مقدمه

نیترات(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 وگیاهی 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]. نیتریت 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 بسیارکمتری 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 *BIueBaby* می‌گویند. این عارضه اولین نشانه مسمومیت با نیترات است و نوزادان زیر شش ماه آسیب پذیرترین گروه سنی دراین 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 اندازه‌گیری مواد مختلفی با حسگر تشدید پلاسمون سطحی انجام شده است. در سال ۲۰۰۶ موریز و همکاران کاربارایل 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 کاربارایل 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]. درسال 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 *ppb* ۱/۳ 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 *ppm*۵، *ppm*۱۰و *ppm*۳۰ 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، *nm*۳۰ طلا بر روی سطح طرح دار پلیمر لایه نشانی شد. مزیت این ساختار نسبت به استفاده از منشور این است که این ساختار

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]

قابلیت تشدید پلاسمون سطحی با هردو قطبش S و P نور فرودی را دارد. یکی از دلایل استفاده از طلا این است که نیتریک اسید که ماده ی 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 مولکول های 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 محلول های آب و نیتریک‌اسید با سه غلظت$5ppm$، $10ppm$و $30ppm$ تهیه شد.

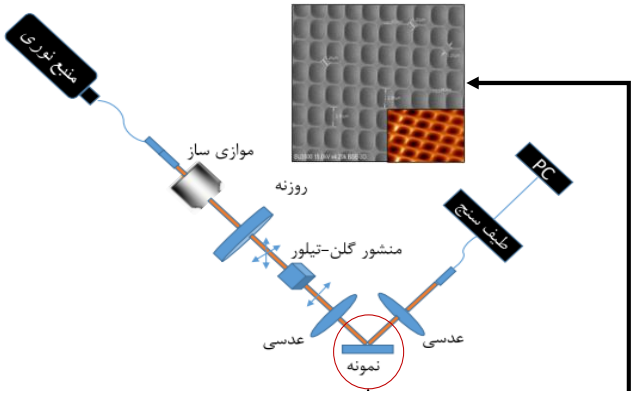
بیضی‌سنجی یک تکنیک اندازه‌گیری نوری مبتنی برتغییرات حالت قطبش به محض بازتاب از صفحه‌ی نمونه است .نتیجه‌ی اندازه‌گیری‌های بیضی‌سنجی دو پارامتر Δ, ψ می‌باشد که زوایای اندازه‌گیری نامیده می‌شوند. این دو پارامتر اطلاعاتی راجع به عملکرد اپتیکی و ریخت‌شناسی ماده‌ی مورد بررسی شامل لایه‌های بالایی به ما می‌دهد.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

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

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

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

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 شکل۱ انجام شده است.



شکل۱:چیدمان طیف‌سنجی بازتابی از نمونه محلول و تصویر میکروسکوپی نمونه دوبعدی

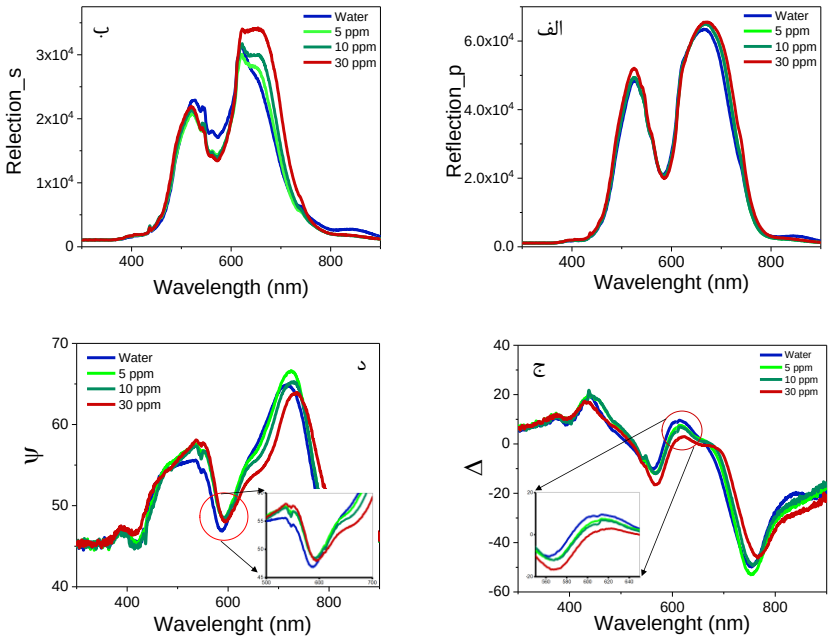
طیف‌سنج مورد استفاده در این آزمایش،NanoCalc-XR *Ocean Optics* و قطبشگر نور فرودی، منشور گلن_تیلور است. این آزمایش برای همه‌ی۴ محلول موجود انجام شد و نمودارهای Δ و ψ برحسب طول موج ترسیم شد. ما پارامتر S را که نسبت تغییرات طول‌موج به تغییرات غلظت است، به عنوان پارامتر حساسیت روش بیضی‌سنجی معرفی و گزارش می‌کنیم.

نتایج

در بازتاب برای قطبش های s و p تغییرات محسوسی در طول موج تشدید (به ترتیب ۵۷۳ و۵۸۵ نانومتر) برای غلظتهای مختلف آب آلوده به نیترات دیده نمی شود، حال آنکه با استخراج پارامترهای بیضی‌سنجی Δ و ψ این تغییرات محسوس می‌باشد. برای پارامتر ψ مقدار۴۶/۸ در طول موج ۵۸۷ نانومتر برای آب، مقدار۴۸/۴۲ در طول موج ۵۹۱ برای$5ppm$، مقدار۴۸/۴۸ در طول موج۵۹۲ برای $10ppm$ و مقدار۴۸/۰۰ در طول موج ۵۹۳ برای $30ppm$ تغییر می‌کند. از سوی دیگر، مقادیر پارامتر Δ از مقدار ۸/۷ در طول موج۶۰۹ برای آب، ۷/۴۹ در طول موج ۶۱۲ برای$5ppm$، مقدار ۶/۸۸ در طول موج ۶۱۴ برای $10ppm$، مقدار۳/۰۲در طول موج ۶۱۹ برایppm ۳۰ متغیر است. همانطور که مشاهده می گردد میزان تغییرات پارامتر اختلاف فاز (Δ) در جابجایی طول موجی محسوس‌تر می‌باشد.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]



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

جمع‌بندی

با توجه به اهمیت تشخیص آلودگی و سمیت آب‌ها، در این تحقیق روش حساس بیضی‌سنجی برای آشکارسازی آب‌های آلوده به نیترات با غلظت‌های مختلف معرفی گردید. نتایج حاصل که در جدول۱ مشاهده می‌شود، 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=۰/۳ $\frac{nm}{ppm}$ است. نویز و سیگنال‌های زمینه قبل از اندازه‌گیری حذف شد، بنابراین قابل چشمپوشی است.

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

مراجع

[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 فناوری‌های شناختی با کد ۲۳۰۲ برای حمایت های مادی و معنوی ایشان سپاسگزارند.

این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-03]