



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



## حسگر فوتونیکی اندازه گیری غلظت اکسیژن محلول در آب با استفاده از کمپلکس اکتاتیل پورفیرین پلاتین در ماتریس پلی استایرن

پرتو ایجادی مقصودی و اسماعیل حیدری\*

دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

اکسیژن یکی از عناصر مهم در روی زمین است و بنابراین قابلیت اندازه گیری دقیق آن دارای اهمیت است. تا کنون روش‌های مختلفی برای اندازه گیری آن توسعه یافته‌اند. در این مقاله، هدف معرفی حسگر اپتیک برای اندازه گیری بلادرنگ غلظت اکسیژن محلول در آب با استفاده از یک کمپلکس فلزی می باشد. برای این منظور، فیلمی نازک از اکتاتیل پورفیرین پلاتین به عنوان ماده‌ی فسفر سانس در ماتریس پلی استایرن به روش لایه نشانی چرخشی تهیه شد. با توجه به طیف جذبی ماده، از باریکه‌ی لیزر نئودیموم یاگ با طول موج ۵۳۲ نانومتر برای برانگیخته کردن استفاده شد. با اندازه گیری شدت فسفر سانس برای غلظت‌های مختلف اکسیژن محلول در آب، قابلیت این حسگر نشان داده شد.

اکتاتیل پورفیرین پلاتین، اکسیژن محلول در آب، حسگر فوتونیک، فسفر سانس.

## Fabrication of Dissolved-oxygen Sensor Using Platinum-octaethyl Porphyrin Complex in Polystyrene Matrix

Parto Ijadi Maghsoodi, Esmaeil Heydari

Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran, Iran

Oxygen is one of the most crucial elements on Earth; therefore, the ability to measure it precisely is of great importance. Various methods of oxygen measurement has been developed up until now. In this paper, the aim is to present an optical in-situ oxygen sensor for dissolved oxygen sensing in water using a metalloporphyrin complex. Thus, a thin film is produced consisting of platinum octaethyl porphyrin as the oxygen sensitive probe doped in a polystyrene matrix using spin coating method. Considering the absorption spectrum of the dye, a 532nm Nd:YAG laser is used as the excitation light. The oxygen sensor is characterized by measuring the phosphorescence intensity for different oxygen concentrations.

Dissolved-oxygen in water, phosphorescence, photonic sensor, platinum octaethyl porphyrin.

## مقدمه

رویکرد اصلی در حقیقت مقایسه ای است بین حالت کاهش یافته پارامتر در حضور اکسیژن با حالتی که اکسیژن حضور نداشته باشد. به طور کلی برای اینکه ماده‌ی حاصل حساسیت بالایی داشته باشد، ماده‌ی حساس به اکسیژن یا همان ماده فسفرسانس باید ویژگی‌های خاصی داشته باشد اعم از بازده کوانتومی بالا، طولانی بودن زمان برانگیخته ماندن مولکول که باعث بالا بردن احتمال کاهش تابش و جابجایی استوکس قابل توجه می شود. همچنین ماتریس پلیمری مورد استفاده نیز تاثیر زیادی بر عملکرد حسگر دارد. هرچه عبوردهی گاز از پلیمر بیشتر باشد، حساسیت بیشتر می شود. همچنین نسبت جرمی ماده فسفرسانس به پلیمر نیز در حساسیت بی تاثیر نیست. به طوری که اگر غلظت خیلی زیاد یا کم باشد، باعث کاهش حساسیت حسگر می شود.

## مواد و روش‌ها

اکتاتیل پورفیرین پلاتین از شرکت لومتک، پلی استایرن از شرکت سیگما و تولوئن از مرک تهیه شدند. پس از حل کردن اکتاتیل پورفیرین پلاتین و پلی استایرن در مقدار کمی تولوئن، غلظت‌های متفاوتی از این دو ماده با هم ترکیب شد تا نسبت بهینه به دست آید. نسبت‌های جرمی لومینوفور به ماتریس عبارتند از ۱:۳۰، ۱:۶۰، ۱:۱۲۰، ۱:۲۴۰، ۱:۴۸۰. سپس ۳۰۰ میکرو لیتر از هر کدام با پیپت اتوماتیک روی لام ۵.۱ در ۵.۱ سانتی متر قرار گرفت و با سرعت ۲۰۰۰ دور در ثانیه لایه نشانی چرخشی انجام گرفت. طیف جذبی فیلم حاصل با استفاده از طیف سنج نوری در ناحیه طول موج فرابنفش و مرئی (۸۰۰-۲۰۰ نانومتر) و طیف تابشی آن با طیف سنج تورلیز اندازه گیری شد. از هارمونیک دوم لیزر نئودیم یگ پیوسته با طول موج ۵۳۲ نانومتر برای برانگیخته کردن ماده فسفرسانس استفاده شد.

اکسیژن عنصری حیاتی برای بقای بسیاری از موجودات زنده است و کاربردهای بسیاری از جمله در پزشکی [۱]، صنایع غذایی و بسته بندی [۲]، تصفیه‌ی آب [۳]، پرورش آبزیان، تحقیقات محیطی [۴] و هوافضا [۵] دارد. روش‌های متعددی برای سنجش میزان غلظت اکسیژن در محیط به وجود آمده‌اند که هر کدام مزایا و محدودیت‌های خاص خود را داراست. برای مثال می توان به دو نمونه از رایج ترین روش‌ها یعنی تیتراسیون رینکلر [۶] و الکتروود کلارک اشاره کرد. روش تیتراسیون رینکلر مرجع بسیاری از اکسیژن مترهای امروزی است اما بزرگترین مشکل آن عدم امکان اندازه گیری در لحظه است. الکتروود کلارک نیز علی رغم کاربرد های متعدد، در اندازه گیری های مقادیر اندک اکسیژن کارآمد نمی باشد زیرا در فرایند اکسایش کاهش مقداری از اکسیژن محیط را مصرف می کند. همچنین نگهداری و کالیبره کردن آن امری دشوار است. در سال‌های اخیر روش‌های مبتنی بر خواص اپتیکی مواد به دلیل نداشتن محدودیت‌های روش‌های پیشین، مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند.

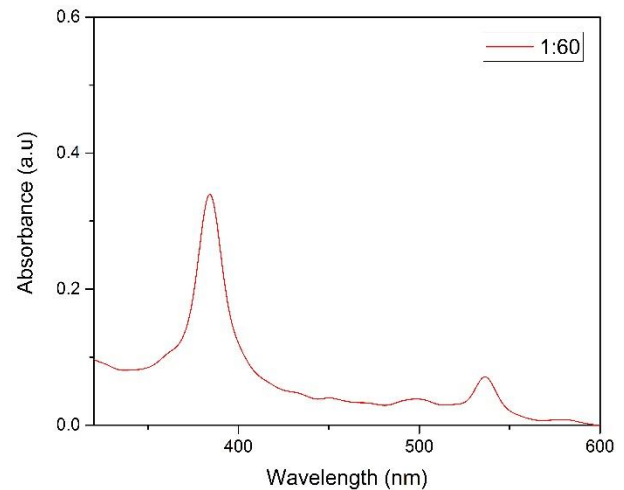
این روش‌های اپتیکی بر اساس پدیده کاهش تابش فوتولومینسانس ماده‌ی حساس به اکسیژن کار می کنند. طی این فرآیند، اکسیژن با حالت برانگیخته‌ی ماده برخورد کرده و از طریق انتقال غیرتابشی، انرژی از ماده به مولکول اکسیژن منتقل می شود. در نتیجه، شدت فوتولومینسانس ماده کاهش می یابد. هرچه ماده فسفرسانس مدت بیشتری در حالت برانگیخته بماند، احتمال برهمکنش با اکسیژن و در نتیجه کاهش تابش بیشتر می شود. به همین دلیل، تابش فسفرسانس نسبت به فلئورسانس دارای مزیت است.

غلظت ماده‌ی حساس به اکسیژن، بر پارامترهای طول عمر، بازده کوانتومی و شدت لومینسانس تاثیر می گذارد. این تاثیر را می توان با استفاده از رابطه‌ی موسوم به استرن-

والمر تحلیل و محاسبه کرد. [۷]

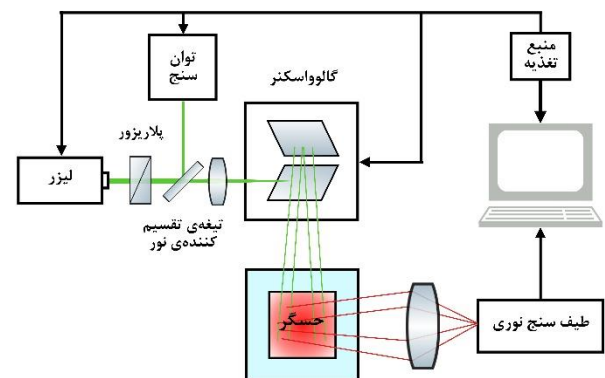
## داده‌ها و نتایج

طیف جذبی فیلم در شکل ۱ قابل مشاهده است. بیشترین جذب در طول موج های ۳۸۶ و ۵۳۸ نانومتر اتفاق می افتد. بنابراین از لیزر ۵۳۲ نانومتر در این آزمایش استفاده شد که در ناحیه ی جذبی ماده قرار می گیرد.

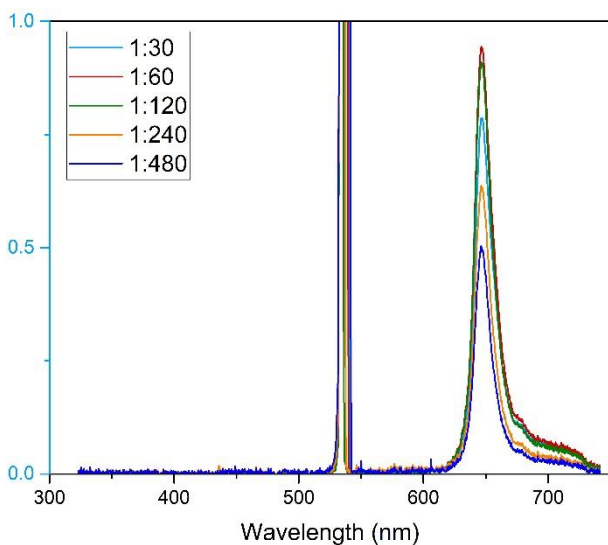


شکل ۱: طیف جذبی فیلم با بیشینه هایی در ۳۸۶ و ۵۳۸ نانومتر.

شکل ۲ چیدمان آزمایش را نشان می دهد. باریکه لیزر تحریک کننده بعد از عبور از قطبشگر های تنظیم شدت به تیغه تقسیم کننده نور می رسد. بخشی از نور توسط تیغه به توان سنج فرستاده می شود تا پایداری لیزر در طول آزمایش کنترل شود. بخش بیشتر نور بعد از عبور از تیغه و عدسی همگرا به آینه های گالوو اسکنر برخورد کرده و بر روی نمونه متمرکز می شود. نمونه در یک محفظه محتوی آب قرار دارد که غلظت اکسیژن موجود در آن قابل کنترل است.



شکل ۲: چیدمان آزمایش اندازه گیری غلظت اکسیژن محلول در آب تابش فسفرسانس نمونه توسط یک عدسی همگرا بر روی فیبر متصل به یک طیف سنج متمرکز شده و توسط نرم افزار آن تجزیه و تحلیل می شود. شکل ۳ مقایسه ی طیف فوتولومینسانس نمونه ها با غلظت های مختلف را نشان می دهد. مطابق این شکل، نسبت ۱:۶۰ نسبت بهینه است و دارای بیشینه ی تابش است. نمونه ی با نسبت ۱:۳۰ ویژگی خودفروشانندگی نشان داده است که ناشی از انتقال مستقیم الکترون ها بین مولکول ها در غلظت های بالا است. [۸] بنابراین در این کار از فیلم با نسبت جرمی ماده فسفرسانس به ماتریس ۱:۶۰ استفاده شده است.



شکل ۳: مقایسه ی شدت تابش لومینسانس فیلم های با غلظت های جرمی متفاوت

شکل ۴ نمودار تغییرات شدت فوتولومینسانس نمونه را برای غلظت های مختلف اکسیژن محلول در آب نشان می دهد. در اینجا با افزایش غلظت اکسیژن از ۰ پی پی ام تا ۴ پی پی ام شدت فوتولومینسانس به سرعت افت پیدا کرده است. این آهنگ کاهش برای غلظت های کمتر بیشتر است.

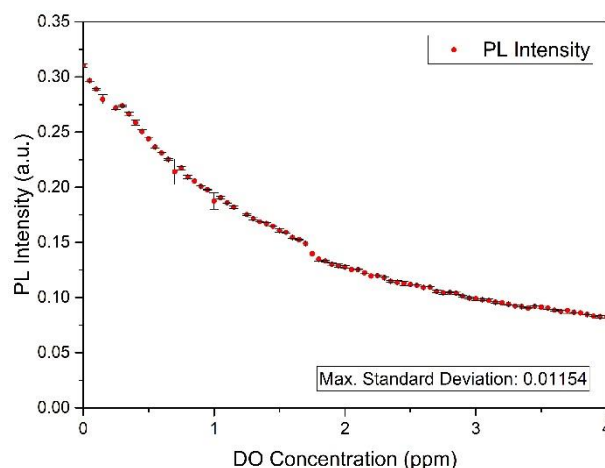
ای فراهم می کند و در عین حال ساخت آن مقرون به صرفه است و کارکردی نسبتاً آسان دارد که می تواند به راحتی در قالب دستگاهی کاربردی ساخته شده و مورد استفاده قرار گیرد.

سپاسگزاری

با تشکر از صندوق حمایت از پژوهشگران

مرجعها

- [1] T. Acker and H. Acker, "Cellular oxygen sensing need in CNS function: physiological and pathological implications", *J. Exp. Biol.*, vol. 207 no. 18, pp. 3171-3188, 2004.
- [2] C. A. Kelly, *Novel luminescent oxygen sensor systems for smart food packaging*, Ph.D dissertation, University College Cork, 2017.
- [3] E Sánchez, MF Colmenarejo, J Vicente, A Rubio, M. G. García, L. Travieso and R. Borjac, "Use of the water quality index and dissolved oxygen deficit as simple indicators of watersheds pollution", *Ecol. Indic.*, Vol. 7, Issue 2, pp. 315-328, 2007.
- [4] J Colt, K Orwicz and G Bouck, "Water quality considerations and criteria for high-density fish culture with supplemental oxygen", *Am. Fish. Soc. Symp.*, vol. 10, pp. 272-285, 1991.
- [5] K. Koren, *Optical Oxygen Sensors - Indicators and Materials, Synthesis and Applications*, Ph.D dissertation, Graz University of Technology, 2012.
- [6] S. E. Braslavsky, "Glossary of terms used in photochemistry, 3rd ed. (IUPAC Recommendations 2006)", *Pure & Appl. Chemistry*, Vol. 79, No. 3, pp. 293-465, 2007.
- [7] R. Xue, *Nanofiber Based Optical Sensors for Oxygen Determination*, Ph.D dissertation, Ohio State University, 2014.
- [8] David M. Jameson, *Introduction to Fluorescence*, pp.135-142, CRC Press, 2014.
- [9] A. K. Bansal, W. Holzer, A. Penzkofer, "Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin (PtOEP)", *Chem. Phys.*, Vol. 330, Issue 1-2, pp.118-129, 2006.
- [10] Y. Amao, "Probes and polymers for optical sensing of oxygen", *Microchim. Acta*, Vol. 143, Issue 1, pp.1-12, 200.



شکل ۴: تغییرات شدت لومینسانس بر حسب غلظت اکسیژن محلول در آب در این آزمایش با تحریک ماده‌ی حساس به اکسیژن، الکترون‌ها به تراز برانگیخته‌ی بالا انتقال می‌یابند. در بازگشت، این الکترون‌ها با انتقال از ترازهای یگانه به سه گانه منجر به تابش فسفرسانس می‌گردند. این فرآیند، تابع غلظت اکسیژن محیط اطراف است. در حضور اکسیژن الکترون‌های برانگیخته شده به جای بازگشت از ترازهای سه‌گانه به تراز پایه منتقل و انرژی خود را به اکسیژن محیط انتقال می‌دهند. این منجر به کاهش شدت فسفرسانس می‌شود. [۹] هر چه میزان مولکول‌های اکسیژن محیط اطراف بیشتر باشد، این کاهش شدت نیز بیشتر خواهد بود. [۱۰]

#### نتیجه‌گیری

در این کار یک حسگر اپتیکی با استفاده از کمپلکس فلزی اکتاتیل پورفیرین پلاتین و ماتریس پلی استایرن ساخته شد و پاسخ آن در حضور اکسیژن محلول در بازه ۰ تا ۴ پی پی ام مورد بررسی قرار گرفت. نشان داده شد که شدت فسفرسانس کمپلکس فلزی در حضور اکسیژن کاهش می‌یابد. پارامتر حساس به اکسیژن مورد استفاده در این پژوهش، شدت فوتولومینسانس بود که وسایل و روش متداول و نسبتاً ساده‌ای برای اندازه‌گیری نیاز دارد. به همین دلیل مزیت این پژوهش در تولید حسگری اپتیکی است که قابلیت اندازه‌گیری اکسیژن محلول را به طور لحظه