



بیست و هفتمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک
ایران و سیزدهمین کنفرانس مهندسی و فناوری
فوتونیک ایران،
دانشگاه سیستان و بلوچستان،
زاهدان، ایران.
۱۴-۱۶ بهمن ۱۳۹۹



کد مقاله : ۱-۲۴۸۳-۱۰-A

طیف‌سنجی تفکیک زمانی کمپلکس فلزی پلاتین

نیلوفر فلاحی چگنی، اسماعیل حیدری*

آزمایشگاه سنسور های نانوفوتونیک و اپتوفلوئیدیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران،
ایران

*e.heydari@khu.ac.ir

به دلیل قابلیت اندازه گیری دقیق، غیر تماسی، آبی و غیر مخرب حسگر های فوتونیک اکسیژن، در سال های اخیر به دلیل کاربرد های وسیع این حسگرها در زمینه هایی همچون پزشکی و زیست فناوری توجه خاصی به حسگرهای مبتنی بر کمپلکس های فوتولومینسانس پلاتین شده است. معمولا برای بررسی غلظت اکسیژن از اندازه گیری طول عمر فوتولومینسانس کمپلکس فلزی استفاده می شود. در اینجا با اندازه گیری طیف جذبی و فسفرسانس کمپلکس فلزی در ماتریس پلیمری UV12 به ویژگی های اپتیکی PtTFPP پرداخته می شود. از لیزر پالسی ۵۳۲ نانومتر با طول پالس ۴۰ نانوثانیه برای اندازه گیری طول عمر تابش فسفرسانس استفاده می شود. با برازش تابع نمایی دو جمله ای و استفاده از الگوریتم Levenberg Marquardt طول عمر متوسط ۳۴/۶ میکروثانیه برای کمپلکس فلزی PtTFPP بدست آمد.

کلید واژه- اکسیژن، فسفرسانس، پلاتین پورفرین، کمپلکس فلزی

Time-resolved Spectroscopy of Platinum MetalComplex

Niloofar Fallahi Chegeni, Esmaeil Heydari

Nanophotonic Sensor and Optofluidics Lab, Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran, Iran

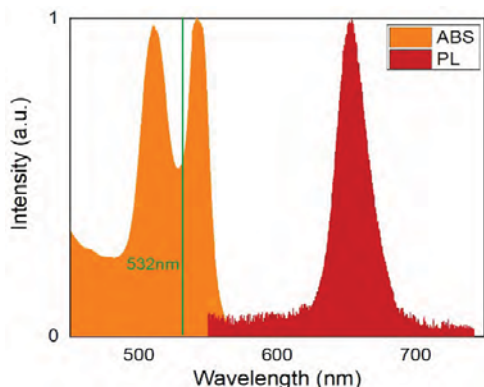
*e.heydari@khu.ac.ir

Recently photoluminescence oxygen sensors based on platinum complex have attracted considerable attention for applications in biomedical engineering and biotechnology due to the precise, noncontact, noninvasive and real-time measurement. Usually measurement of the metal complex lifetime is used to investigate the oxygen concentration. Here measurement of absorption and photoluminescence spectra of PtTFPP complex in a polymer matrix is utilized to study its optical properties. A 532 nm pulsed laser with 40 ns pulse-length is employed to measure its phosphorescence lifetime. Average lifetime of 34.6 μs is achieved using two-term exponential function and the Levenberg Marquardt algorithm.

Keywords: Oxygen, Phosphorescence, Platinum Porphyrin, Metal Complex

مواد و روش ها

کمپلکس فلزی PtTFPP (Pt(II) meso-Tetra (pentafluorophenyl) porphine) از شرکت AdvancedScientific، UV12 از شرکت LOXEAL، حلال تولوئو ایزوپروپانولاز شرکت مجتمع صنایع شیمیایی مجلی خریداری شدند. ابتدا ۱۴ میلی گرم PtTFPP به ۲ میلی لیتر تولوئن اضافه شد، سپس ۴۵ میکرولیتر از محلول ساخته شده در ۰/۲ میلی لیتر UV12 حل شد. در مرحله بعد برای درست کردن المان دیسکی کامپوزیت ایجاد شده از فوتولیتوگرافی بدون ماسک استفاده شد. بنابراین مقداری از کامپوزیت بر روی لام میکروسکوپی تمیز ریخته شد و به مدت ۲۵ ثانیه در معرض نور فرابنفش با الگوی دیسکی قرار داده شد تا

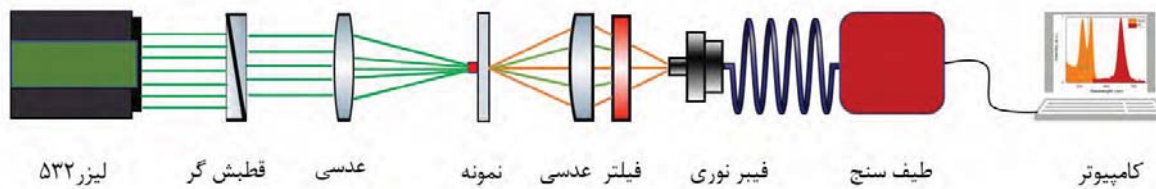


شکل ۱: طیف جذبی (نارنجی) و فوتولومینسانس (قرمز) کمپلکس فلزی PtTFPP. خط سبز نشان دهنده طول موج لیزر تحریک کننده است.

پلیمریزاسیون صورت گیرد. پس از شست و شو توسط حلال استون و ایزوپروپانول الگوی دیسک مانند ۳ میلیمتری از کامپوزیت ایجاد شد. برای اندازه گیری طیف فوتولومینسانس کمپلکس فلزی از طیف سنج CSS-100 شرکت Thorlabs و برای اندازه گیری طیف جذبی از طیف سنج Specord 210 از شرکت analytikjena استفاده شد. همچنین برای اندازه گیری توان لیزر از توان سنج مدل 7Z01550 شرکت Ophir و برای اندازه گیری شدت از فوتودیود PDA10A2 شرکت Thorlabs استفاده شد. برای نمایش سیگنال خروجی آشکارساز، اسیلوسکوپ مدل

مقدمه

اندازه گیری میزان اکسیژن (O₂) اهمیت زیادی در زمینه هایی همچون زیست فناوری، مهندسی، پزشکی [۱ و ۲]، داروسازی و صنعت دارد. اکسیژن مولکولی کوچک، غیرقطبی و گازی است که دارای حلالیت متوسط در آب است. به دلیل نقش کلیدی اکسیژن در روش های متعددی برای اندازه گیری آن توسعه یافته است که شامل الکتروکاتالیز شیمیایی کلارک، فوتولومینسانس و روش پارامغناطیسی است. الکتروکاتالیزر متداول ترین ابزار برای اندازه گیری اکسیژن محلول در آب است اما به دلیل معایبی از جمله مصرف اکسیژن در حین اندازه گیری، نیاز به کالیبراسیون متعدد و هزینه نگهداری بالا، کاربرد آن محدود شده است. [۳] در سال های اخیر روش اپتیکی براساس فوتولومینسانس توجه بیشتری را برای اندازه گیری اکسیژن به روش های: مستقیم، غیر تهاجمی، غیر تماسی، آبی و با دقت بالا به خود جلب کرده است. [۴ و ۵] از متداول ترین موادی که برای اندازه گیری اکسیژن استفاده می شوند، کمپلکس های فلزی پلاتین پورفرین هستند که به دلیل پایداری و فوتولومینسانس بالا، برای اندازه گیری اکسیژن مورد استفاده قرار میگیرند. در این کمپلکس های فلزی برخورد مولکول های اکسیژن موجب فروافت غیرتابشی در تراز های سه گانه ای که دارای طول عمر بالایی هستند می شود. بنابراین مولکول های اکسیژن باعث کاهش شدت و طول عمر فوتولومینسانس این کمپلکس ها می شوند که رابطه بین غلظت اکسیژن با شدت و طول عمر های نسبی توسط رابطه ی استرن-ولمر بیان می شود. به دلیل کاربرد اندازه گیری طول عمر فسفرسانس برای بدست آوردن غلظت اکسیژن در این مقاله به بررسی زمانی تابش فسفرسانس کمپلکس PtTFPP در ماتریس UV12 می پردازیم. با برازش نمودار تغییرات زمانی شدت فسفرسانس با تابع نمایی امکان محاسبه ی طول عمر فسفرسانس وجود دارد.

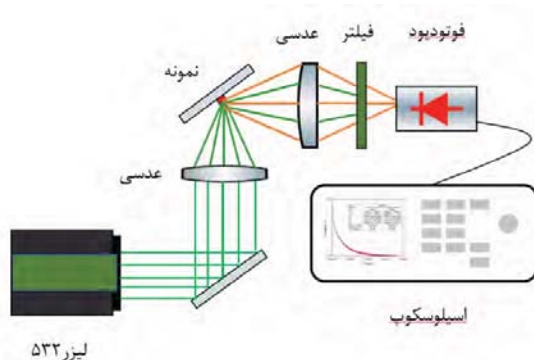


شکل ۲: چیدمان طیف سنجی فسفرسانس کمپلکس فلزی با استفاده از لیزر پیوسته ۵۳۲ نانومتر

است. طیف فوتولومینسانس کامپوزیت کمپلکس فلزی پلاتین در ماتریس LOXEAL UV12 در شکل ۱ با رنگ قرمز نشان داده شده است، که دارای بیشینه ای در طول موج تقریبی ۶۵۴ نانومتر است.

TDS3052B از شرکت Tektronix به کار گرفته شده است.

بحث و نتایج



شکل ۳: چیدمان اندازه گیری طول عمر فسفرسانس کمپلکس فلزی پلاتین با استفاده از لیزر پالس ۵۳۲ نانومتر

برای اندازه گیری طول عمر فسفرسانس کمپلکس فلزی از یک لیزر نئودیمیوم گالسی با طول پالس ۴۰ نانوثانیه استفاده شد. چیدمان اندازه گیری طول عمر در شکل شماره ۳ نشان داده شده است. باریکه لیزر ۵۳۲ نانومتر بعد از بازتاب از آینه (۵۳۲ نانومتر Thorlabs) توسط یک عدسی همگرا با فاصله کانونی ۱۵ سانتی متر بر روی نمونه متمرکز می شود. تابش فسفرسانس ایجاد شده و بخشی از باریکه لیزر تحریک کننده از عدسی همگرای دیگری با فاصله کانونی تقریبی ۴/۵ سانتی متر عبور می کنند. باریکه لیزر تحریک کننده با فیلتر ۵۳۲ نانومتر جذب می شود و در نهایت تصویر تابش فسفرسانس روی آشکار ساز سیلیکونی سریع (Thorlabs) متمرکز می شود. سیگنال خروجی توسط اسیلوسکوپ نمایش داده می شود، که این سیگنال تغییرات زمانی شدت فسفرسانس برای کمپلکس

برای انتخاب منبع نور لیزری مناسب برای تحریک فیلم کمپلکس فلزی PtTFPP، طیف جذبی آن توسط طیف سنج Specord 210 اندازه گیری شد. طیف جذبی اندازه گیری شده محلول PtTFPP در تولوئندر شکل ۱ نشان داده شده است که دارای جذب در ناحیه طیفی ۵۰۰ تا ۵۵۰ نانومتر است. در این ناحیه دو بیشینه در طول موج های تقریبی ۵۱۰ نانومتر و ۵۴۰ نانومتر وجود دارند، بنابراین هارمونیک دوم لیزر پیوسته نئودیمیوم با طول موج ۵۳۲ نانومتر برای این آزمایش انتخاب شد. چیدمان اندازه گیری طیف فوتولومینسانس در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل، نور لیزر نئودیمیوم پیوسته ۵۳۲ نانومتر از دو قطبش گر متوالی (که برای کنترل شدت لیزر استفاده می شود) عبور می کند. سپس از یک عدسی همگرا ساخت شرکت PHYWE با فاصله کانونی ۱۵+ سانتی متر می گذرد (که برای متمرکز کردن نور لیزر بر روی نمونه PtTFPP استفاده می شود) و نور لیزر بر روی نمونه متمرکز شده و باعث تحریک آن می شود. تحریک نمونه توسط لیزر باعث ایجاد تابش فوتولومینسانس می شود. تابش فوتولومینسانس از عدسی همگرا با فاصله کانونی تقریبی ۴.۵ سانتی متر و فیلتر جذبی ۵۳۲ نانومتر عبور می کند. در نهایت تابش فوتولومینسانس بر روی فیبر نوری طیف سنج-100 CSS متصل به کامپیوتر متمرکز می شود. بازه زمانی اندازه گیری طیف سنج ۵۰۰ میلی ثانیه در نظر گرفته شده

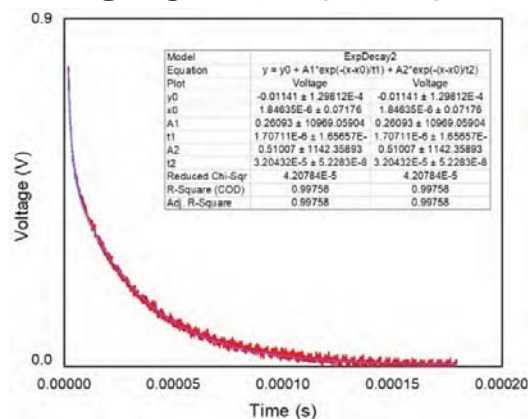
نتیجه گیری

اخیرا مواد فوتولومینسانس بر پایه کمپلکس های فلزی پلاتین کاربرد های متعددی در صنایع مختلف پیدا کرده اند. در این مقاله به بررسی طیف جذبی و فوتولومینسانس کمپلکس فلزی پلاتین در ماتریس UV12 پرداخته شده است. بیشینه جذب در طول موج ۵۵۰-۵۰۰ نانومتر و بیشینه طیف فوتولومینسانس در ۶۵۴ نانومتر مشاهده شد. سپس زمان فروافت تابش فسفرسانس این کمپلکس فلزی با برازش تابع نمایی دو جمله ای و الگوریتم LevenbergMarquardt محاسبه گردید و نمودار تغییرات نسبی طول عمر بر حسب غلظت اکسیژن به دست آمد.

مرجع ها

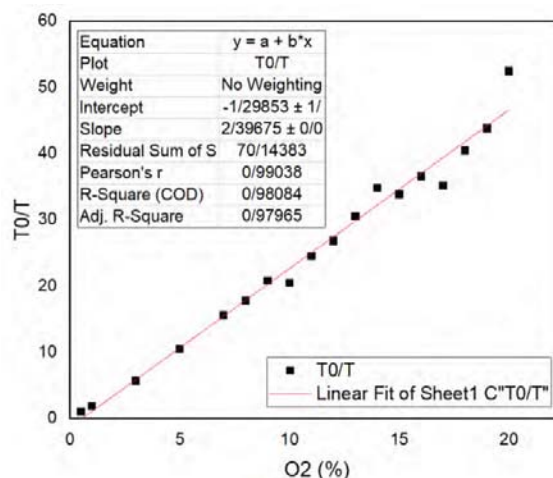
- [1] H. D. Duong , O. J. Sohn, J. I. Rhee, “Development of a Ratiometric Fluorescent Glucose Sensor Using an Oxygen-Sensing Membrane Immobilized with Glucose Oxidase for the Detection of Glucose in Tears”, Biosensors, Vol. 10, No. 86, pp. 1-18, 2020.
- [2] R. M. Unruh, “Copolymerhydrogelsasfullyimplantableopticalbiosensors”, Texas A&M University, 2017.
- [3] S. M. Grist, L. Chrostowski, K. C. Cheung, “Optical oxygen sensors for applications in microfluidic cell culture”, No. 10, pp. 9286-9316, 2010.
- [4] D.B. Papkovsky, A. V. Zhdanov, A. Fercher, R. I. Dmitriev, J. Hynes, Phosphorescent Oxygen-Sensitive, Springer, 2012.
- [5] O. S. Wolfbeis, “Luminescent sensing and imaging of oxygen: Fierce competition to the Clark electrode”, Bioessays, No. 37, pp. 921-928, 2015.

فلزی تحریک شده است. تغییرات شدت فسفرسانس بصورت نمایی کاهش می یابند. همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است برای به دست آوردن طول عمر فسفرسانس نمودار این تغییرات با تابع نمایی دو جمله ای



شکل ۴: نمودار فروافت شدت تابش فسفرسانس و تابع برازش شده کمپلکس فلزی پلاتین

و الگوریتم Levenberg Marquardt برازش داده شده است. شکل ۵ نمودار تغییرات نوعی طول عمر نسبی، بر حسب غلظت های اکسیژن از ۰٪ تا ۲۱٪ را نمایش می دهد. تغییرات طول عمر نسبی در بازه نشان داده شده به صورت خطی می باشد.



شکل ۵: نمودار تغییرات نسبی طول عمر بر حسب غلظت اکسیژن