

Synthesis of Zirconium-Based Coordination Polymer Luminescence Nanosensor for Detection of Trifluralin Herbicide

Ameneh Porgham Daryasari*

Guilan, Lahijan, Department of Chemistry, Lahijan Branch, Islamic Azad University, P.O.Box 4416939515

Abstract

Research Subject: Optical sensors based on porous coordination polymers or metal-organic frameworks (MOF) with luminescent properties with high sensitivity and selectivity are considered as important identification tools in chemical and environmental research. Today, pesticides/herbicides are widely used in order to protect the widely used food resources of human society against pests and to preserve the richness of arable land against weeds and unnecessary things in industries. Agriculture is considered. A large or chronic amount of these compounds can cause high levels of toxicity in humans, animals and plants and endanger the lives of organisms. Therefore, the identification of this group of compounds is of great importance.

Research Approach: In this study, metal-organic framework UiO-66-NH₂ fluorescence nanosensor (1) was synthesized to identify the herbicide Trifluralin (TFA) by ultrasonic method. The properties of nanosensor 1 were identified by X-ray powder diffraction analysis, infrared Fourier transform, thermal analysis, photoluminescence spectra, ultraviolet-visible spectrophotometry, and scanning electron microscopy. The blue emission of compound 1 caused by n- π^* electron transfers of 2-aminoterephthalic acid ligand was investigated to identify TFA. The experimental results show that the blue fluorescence emission of nanosensor 1 is turned off in the presence of TFA molecule and the gradual increase in its concentration.

Main Results: Nanosensor 1 is associated with fast, stable, selectable response and high sensitivity in determining TFA. Considering the good linear correlation of the fluorescence response of nanosensor 1 to TFA concentration in the range of 10 to 100 μ M and the lowest detection limit (LOD) equal to 2.32 μ M, it indicates the reliability and practicality of the synthetic nanosensor in identifying TFA herbicide.

key words

Metal-Organic Frameworks

Optical Nanosensor

Trifluralin

Ultrasonic Synthesis

Fluorescence Response

*To whom correspondence should be addressed:
dr.porgham54@gmail.com

سنتر نانوحسگر لومینسانسی پلیمر کوئوردیناسیونی بر پایه زیرکونیوم برای
شناسایی علف‌کش تری‌فلورالین

آمنه پرغم دریاسری*

گیلان، لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان، گروه شیمی، کدپستی ۴۴۱۶۹۳۹۵۱۵

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای
سال هفتم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۴۰۲، صفحه ۸۷-۷۷

چکیده

موضوع تحقیق: حسگرهای نوری بر پایه پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل یا چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) با ویژگی لومینسانسی با حساسیت و گزینش‌پذیری بالا به‌عنوان ابزارهای شناسایی مهم در تحقیقات شیمیایی و زیست‌محیطی به حساب می‌آیند. امروزه آفت‌کش‌ها/ علف‌کش‌ها به‌دلیل کاربردهای گسترده به‌منظور محافظت از منابع غذایی پرکاربرد جامعه بشری در برابر آفات و حفظ غنی بودن زمین‌های قابل کشت در برابر علف‌های هرز و موارد غیرضروری در صنایع کشاورزی مورد توجه قرار گرفته می‌شوند. مقدار زیاد یا مزمن این ترکیبات می‌تواند سطوح بالایی از سمیت را در انسان، حیوانات و گیاهان ایجاد کرده و زندگی موجودات را به خطر اندازد. از این رو، شناسایی این دسته از ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است.

روش تحقیق: در این مطالعه نانوحسگر فلورسانسی چارچوب فلز-آلی UiO- NH_4 -۶۶ (۱) برای شناسایی علف‌کش تری‌فلورالین (TFA) با روش فراصوت سنتز شد. ویژگی‌های نانوحسگر ۱ به‌وسیله آزمون‌های پراش پرتوی ایکس پودری، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، گرماوزن‌سنجی، طیف‌سنجی فتولومینسانس، طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی و میکروسکوپ الکترونی پویشی شناسایی شد. نشر آبی ترکیب ۱ ناشی از انتقالات الکترونی $n-\pi^*$ لیگاند ۲-آمینوترتالیک‌اسید برای شناسایی TFA مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان می‌دهد نشر فلورسانس آبی نانوحسگر ۱ در حضور مولکول TFA و افزایش تدریجی غلظت آن، خاموش می‌شود.

نتایج اصلی: نانوحسگر ۱ در تعیین TFA با پاسخ سریع، پایدار، گزینش‌پذیری و حساسیت بالایی همراه است. با توجه به همبستگی خطی خوب پاسخ فلورسانس نانوحسگر ۱ به غلظت TFA در محدوده $10 \mu\text{M}$ تا $100 \mu\text{M}$ و کم‌ترین حد تشخیص (LOD) برابر $2/32 \mu\text{M}$ ، نشان‌دهنده قابل‌اطمینان و کاربردی بودن نانوحسگر سنتزی در شناسایی علف‌کش TFA است.

کلمات کلیدی

چارچوب‌های فلز-آلی

نانوحسگر نوری

تری‌فلورالین

سنتز فراصوت

پاسخ فلورسانس

*مسئول مکاتبات:

dr.porgham54@gmail.com

۱ مقدمه

استفاده گسترده از آفت‌کش‌ها عامل هشداردهنده آلودگی محیط‌زیست بوده است. باوجود داشتن اثرات مفید فراوان در حفاظت از محصولات برای عملکرد بهتر در برابر انواع مختلف جوندگان، آفات، علف‌های هرز و غیره، این مواد شیمیایی تمایل دارند برای مدت طولانی در محیط باقی بمانند [۱-۳]. رواناب و شسته شدن از مزارع کشاورزی به بدنه‌های آبی نقش مهمی در انتقال آن از محیط به موجودات زنده دارد. بنابراین شناسایی و حذف این دسته از ترکیبات یک حوزه تحقیقاتی حیاتی است [۴و۵].

ترکیب تری‌فلورالین (Trifluralin) یا ترفلان (TFA)، علف‌کش نیتروآروماتیک ارزان و مؤثر است که به‌طور گسترده در برداشت گیاهان مختلف مانند سویا، پنبه و بادام‌زمینی استفاده می‌شود [۶]. TFA به‌عنوان علف‌کش برای موجودات آبی و انسان تهدید زیستی محسوب می‌شود. سمیت حاد این علف‌کش ناشی از جذب در بدن انسان شامل تغییرات در خون و آسیب‌های بافت‌های پوست، بافت چربی، غده فوق کلیوی، کبد و کلیه است. از این رو شناسایی این نوع از ترکیبات اهمیت خاصی را به دنبال دارد [۷و۸].

در حال حاضر، روش‌های شناسایی مرسوم مختلفی برای شناسایی کمی TFA شامل روش‌های الکتروشیمیایی، سوانگاری مایع با کارایی بالا، سوانگاری گازی، طیف‌سنجی جذب اتمی، طیف‌سنجی جرمی، الکتروفورز مویرگی و فلورسانس مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹-۱۱]. با این وجود، این رویکردها هنوز دارای چندین اشکال و محدودیت هستند، که اغلب نیازمند روش‌های پیچیده آماده‌سازی نمونه و استفاده از ابزار دقیق پیشرفته است. در مقایسه روش‌های شناسایی، فلورسانس مزایایی از جمله حساسیت بالا، روش‌های کاربرپسند، قابلیت اطمینان عالی را ارائه می‌دهد. امروزه شناسایی فلورسانسی به یک موضوع برجسته در زمینه تحقیقات تجزیه‌ای تبدیل شده است که ناشی از تشدید نگرانی‌های مربوط به سلامت محیطی و انسان است [۱۲و۱۳].

استفاده از نانومواد به‌عنوان حسگرهای شناسایی این ترکیبات مضر شناخته شده است. توسعه فناوری نانو دریچه‌های فرصت را برای توسعه فنون جدید برای شناسایی ترکیبات سمی مانند TFA باز کرده است. همچنین، تابش امواج فراصوت بر خواص نانوذرات از جمله اندازه و مورفولوژی تأثیرگذار بوده و از جمله روش‌های مناسب و زیست‌سازگار در سنتر نانوترکیبات معدنی است [۱۴و۱۵]. نانوموادمانند نانولوله‌های کربنی، نقاط کوانتومی، پلیمرهای مولکولی، پروتئین فلورسنت و پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل یا چارچوب‌های فلز-آلی (Metal - Organic Frameworks (MOFs))

امکان تشخیص طیف وسیعی از ترکیبات سمی را بر اساس اصول زیستی، نوری و الکتروشیمیایی فراهم می‌کنند [۱۶-۱۹]. در این میان، MOFها به‌دلیل تنوع ساختاری بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. با توجه به تنوع گسترده لیگاندهای اتصال‌دهنده، گره‌های فلزی و توپولوژی‌ها، MOFها را می‌توان به‌گونه‌ای طراحی کرد که دارای ویژگی‌های ذاتی ساختاری و فیزیکی مانند تخلخل قابل‌تنظیم، سطح بالا، ظرفیت جذب عالی و خاصیت مغناطیسی و لومینسانس باشد [۲۰-۲۳]. چارچوب‌های منحصربه‌فرد از دسته پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل دارای خاصیت لومینسانسی که به آن‌ها LMOF (Luminescent Metal - Organic Frameworks) گفته می‌شود، در سال‌های اخیر به‌دلیل ویژگی‌های فتوفیزیکی گسترده و پتانسیل بسیار بالا برای کاربردهای شناسایی ترکیبات مختلف، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با توجه به درجه قابل‌توجهی از دقت در کنترل ساختار با استفاده از طیف گسترده‌ای از لیگاندهای آلی و خوشه‌های فلزی، LMOFها برای کاربردهای متعدد شناسایی لومینسانسی بسیار امیدوارکننده است [۲۴-۲۷].

در این مطالعه، سنتر نانوحسگر لومینسانسی چارچوب فلز-آلی از فلز زیرکونیوم، UiO-66-NH_2 ، (۱) با استفاده از روش فراصوت با رویکرد پایین به بالا با ویژگی لومینسانسی مبتنی بر نشر لیگاند ۲-آمینوترفتالیک‌اسید (۲-*Aminoterephthalic Acid*) (ATA) برای شناسایی علف‌کش TFA مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این، نشر فلورسانسی نانوحسگر ۱ در حضور TFA خاموش شده و توانایی بالایی در شناسایی سریع ماده تحلیل‌شونده مورد نظر از خود نشان می‌دهد. همچنین، نانوحسگر ۱ می‌تواند به‌عنوان یک حسگر فلورسانسی مناسب برای شناسایی TFA در حضور مداخله‌کننده از سایر علف‌کش‌ها و ترکیبات نیترو مورد استفاده قرار گیرد که گزینش‌پذیری مناسبی را نشان می‌دهد.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها

در این کار، تمام مواد شیمیایی و حلال‌ها به‌صورت تجاری از شرکت سیگما آلدریج تهیه شده است. طیف‌های ارتعاشی از طریق دستگاه طیف‌سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Bruker VERTEX ۷۰ در محدوده عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از قرص KBr ثبت شدند. پراش اشعه ایکس مدل Advance Bruker D8 (Powder X-ray Diffraction) پرتوی ایکس پودری (PXRD) در محدوده 2θ برابر ۵-۵۰ درجه استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بر روی

تحت تابش برانگیختگی با طول موج ۳۴۰ نانومتر به دست آمد. این فرایند برای هر نمونه سه بار تکرار شد.

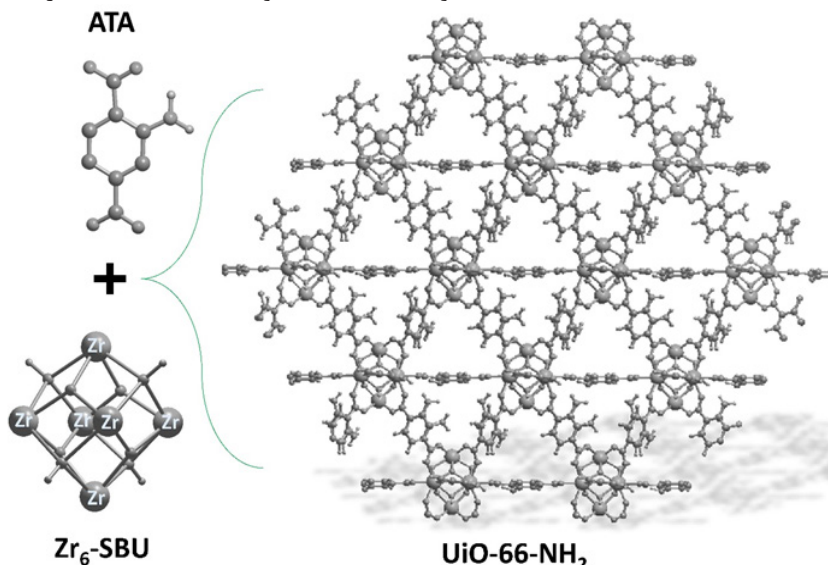
۲-۴ بررسی گزینش پذیری نانوحسگر ۱ نسبت به ترکیب TFA

به منظور اثر مداخله‌کنندگی سایر علفکش‌ها و گونه‌های نیتروآروماتیک دیگر به ترتیب از مداخله‌کننده‌های مختلف نظیر آلاکلر (Alachlor)، کلرتال‌دی‌متیل (-Chlorthal dimethyl)، دیورون (1,1-Dimethylurea, DCMU)، کلرپروفام (Chlorpropham)، نیترواتان (Nitroethane)، نیتروبنزن (Nitrobenzene) و دی‌نیترو بنزن (Dinitrobenzene) روی نانوحسگر ۱ در هنگام شناسایی TFA استفاده شد. برای انجام فرایند، ۱۰ میلی‌گرم نانوحسگر ۱ در ۱۰ میلی‌لیتر آب تحت امواج فراصوت پراکنده شد. در ادامه، به نمونه‌هایی از تعلیقی به دست آمده (۱ میلی‌گرم در میلی‌لیتر)، ۱ میلی‌لیتری از یون‌های مختلف با غلظت ۸۰ میکرومولار به‌طور جداگانه اضافه شد. پس از مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق برای بررسی اثرگذاری گونه‌ها، طیف‌های نشری نانوحسگر ۱ با استفاده از دستگاه فوتولومینسانس ثبت شدند.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ معرفی ساختاری چارچوب فلز آلی UiO-66-NH₂ و شناسایی آن به‌عنوان نانوحسگر ۱

چارچوب فلز-آلی UiO-66-NH₂ (نانوحسگر ۱) شامل خوشه (Cluster) هشت‌وجهی Zr₆O₄(OH)₄ به‌عنوان واحد سازنده ثانویه (Secondary Building Units, SBUs) است که در آن یون‌های Zr به‌طور متناوب توسط واحدهای μ₃-O و μ₃-OH به یکدیگر متصل می‌شوند.



شکل ۱ طرح‌واره واحدهای سازنده ساختار متخلخل UiO-66-NH₂ از لیگاند ATA و Zr₆-SBU
Figure 1 Schematic of the constituent units of the UiO-66-NH₂ porous structure of ATA ligand and Zr₆-SBU

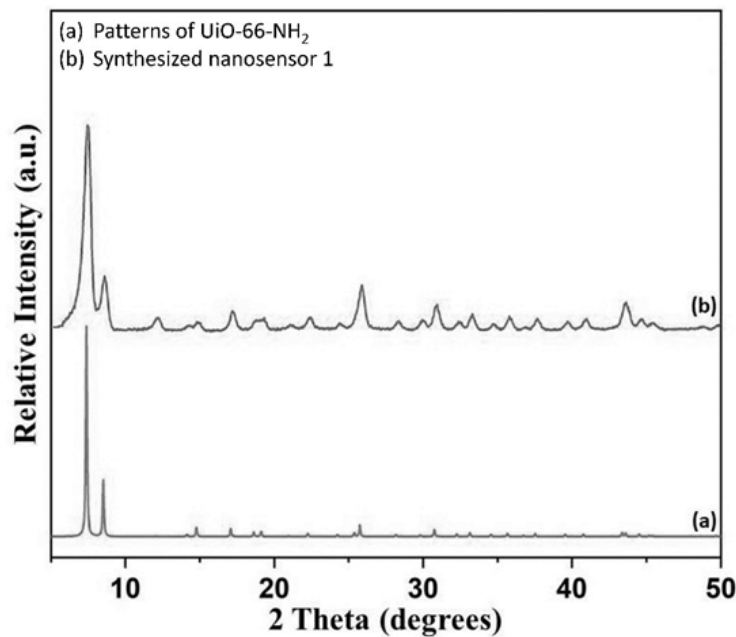
دستگاه هیتاچی مدل S-48۰۰ به دست آمد. تحلیل گرماوزن‌سنجی (Thermogravimetric Analysis, TGA) ترکیب با استفاده از دستگاه وزن‌سنجی حرارتی مدل Q5۰۰ تحت اتمسفر N₂ با سرعت گرمایش ۵۰ min/°C از ۴۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد. طیف‌های نشر لومینسانس به‌وسیله طیف‌سنج فوتولومینسانس (Photoluminescence, PL) مدل Agilent Cary ۵۰۰۰ ثبت شد. طیف جذبی با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی مدل Shimadzu ۲۵۵۰ ثبت شد.

۲-۲ سنتز نانوحسگر ۱ با استفاده از روش فراصوت

نانوحسگر ۱ با استفاده از روش فراصوت سنتز شد. در این روش، ZrCl₄ (۰/۰۷۴ گرم، ۰/۳۲ میلی‌مول) در ۲۰ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فراماید (DMF) و سپس با افزودن ATA (۰/۰۷۲ گرم، ۰/۴ میلی‌مول) حل شد. محلول تهیه شده تحت امواج فراصوت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفته شد. رسوب زرد به دست آمده توسط سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه جمع‌آوری و سه بار با متانول شسته شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت خشک شد [۲۵].

۳-۲ فرایند خاموشی نشر لومینسانس نانوحسگر ۱ برای شناسایی TFA

برای انجام فرایند شناسایی TFA استفاده از سکوی نانوحسگر ۱، ۱۰ میلی‌گرم نانوحسگر ۱ در ۱۰ میلی‌لیتر آب تحت امواج فراصوت به مدت ۵ دقیقه پراکنده (دیسپرس) کرده تا به‌صورت تعلیقی تهیه شود. سپس، ۱ میلی‌لیتر از غلظت‌های مختلف TFA، ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومولار، به‌طور جداگانه به ۱۰ نمونه حاوی ۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر از نانوحسگر ۱ تعلیقی شده اضافه شد. ۱۰ دقیقه بعد، طیف فلورسانس از نمونه‌ها



شکل ۲ الگوهای PXRD ترکیب $UiO-66-NH_2$ به‌عنوان نانوحسگر ۱: (a) الگوی شبیه سازی شده $UiO-66-NH_2$ و (b) الگوی سنتزی نانو $UiO-66-NH_2$
 Figure 2 PXRD patterns of $UiO-66-NH_2$ compound as nanosensor 1: (a) simulated pattern of $UiO-66-NH_2$ and (b) synthesized pattern of nano $UiO-66-NH_2$

شبه‌سازی شده فاز بلوری از خود نشان می‌دهد [۲۶] و [۲۷].

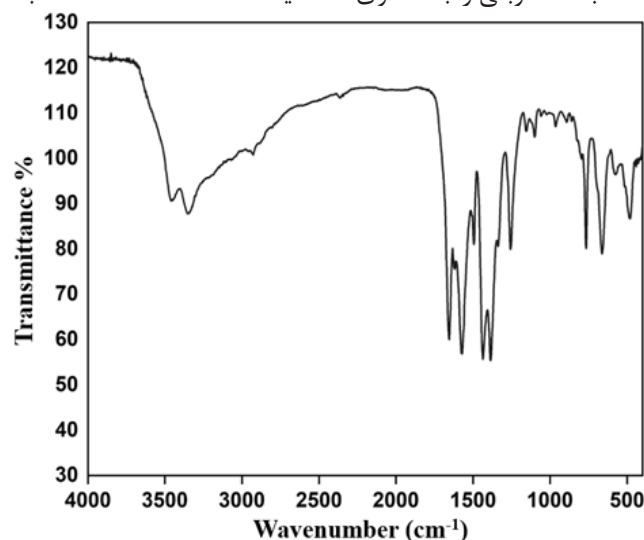
۳-۳ بررسی طیف FT-IR

به‌منظور دستیابی به اطلاعات بیشتر در مورد ساختار ۱، ارتعاشات پیوندی با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR در محدوده عدد موج $400-4000\text{ cm}^{-1}$ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳). ارتعاشات در محدوده cm^{-1} $600-800$ مربوط به حالت‌های طولی و عرضی پیوند $Zr-O_p$ را نشان می‌دهد. همچنین ارتعاش ناحیه 1570 cm^{-1} مربوط به کوئوردینه شدن گروه $-COOH$ به فلز مرکزی Zr^{4+} است. همچنین ارتعاشات دوقله‌ای در ناحیه $3430 - 3492\text{ cm}^{-1}$ به گروه آزاد و غیر کوئوردینه

به‌منظور گسترش چارچوب، گروه‌های کربوکسیلات لیگاند ATA به اتم‌های Zr واحد هشت‌وجهی کوئوردینه شده و واحدهای مجاور را به هم متصل می‌کنند (همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است).

۳-۲ بررسی الگوی PXRD

شکل ۲ مربوط به الگوی PXRD، شواهد روشنی از سنتز موفقیت‌آمیز نانوحسگر ۱ را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی PXRD، قله‌های شاخص در محدوده 2θ برابر $7/4 - 8/5$ درجه نشان‌دهنده دو پراش اصلی صفحات بلوری (۱۱۱) و (۰۰۲) از نانو ساختارهای چارچوب فلز-آلی ۱ است که مطابقت خوبی را با الگوی



شکل ۳ طیف ارتعاشی FT-IR مربوط به نانوحسگر ۱
 Figure 3 FT-IR vibration spectrum of nanosensor 1

NH_4 - مربوط می‌شود [۲۶ و ۲۷].

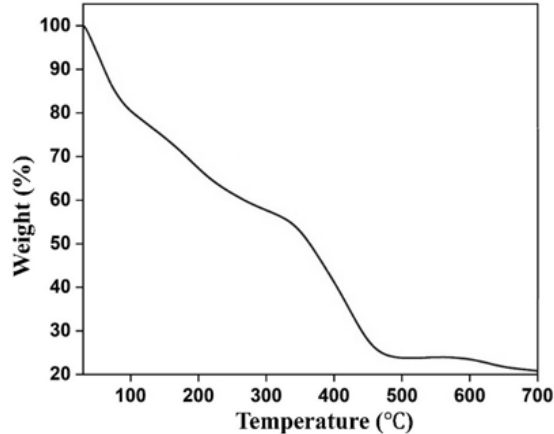
۳-۴ بررسی TGA

۱۰۰ هزار و ۵۰ هزار برابر مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر نشان می‌دهند نانوساختارهای ۱ با ریختار هشت‌وجهی با اندازه تقریباً ۱۰۰ نانومتر با توزیع یکنواخت تهیه شده‌اند (شکل ۵ a و b).

۳-۶ ویژگی‌های لومینسانس نانوحسگر ۱

بر اساس پیوند جذبی مشاهده‌شده در طول موج ۳۵۰ nm مربوط به لیگاند ATA، طیف نشری پهنی از لیگاند ATA در ناحیه ۴۵۰ nm مشاهده شد (شکل ۶ a و b). طیف نشر لومینسانسی حسگر ۱ در طول موج ۴۵۰ nm را می‌توان تحت تابش نور فرابنفش برانگیخته با

تحلیل گرمایی TGA (شکل ۴) مربوط به نانوحسگر ۱ نشان‌دهنده کاهش ۲۲ درصد وزنی در کمتر از دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد است که متعلق به از دست دادن آب جذب سطحی شده در چارچوب فلز-آلی است. دومین کاهش وزنی (تقریباً ۳ تا ۵٪ وزنی) در حدود دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند به حذف مولکول‌های حلال DMF و مولکول‌های آب کوئوردینه‌شده از حفره‌های MOF نسبت داد. در ادامه، منحنی TGA نانوحسگر ۱، از



شکل ۴ منحنی TGA مربوط به نانوحسگر ۱
Figure 4 TGA curve of nanosensor 1

طول موج ۴۵۰ nm ثبت کرد. با توجه به اینکه ATA و چارچوب فلز-آلی طیف‌های جذبی تقریباً یکسانی در جذب تابش نور فرابنفش نشان می‌دهند، نشر فلورسانس در چارچوب فلز-آلی عمدتاً نتیجه انتقال الکترون $n-\pi^*$ در لیگاند آلی ATA است [۲۸ و ۲۹].

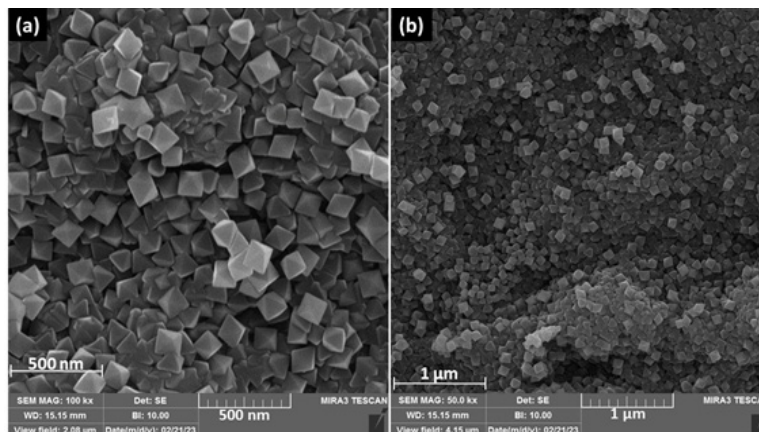
۳-۷ شناسایی ترکیب TFA با استفاده از نانوحسگر ۱

به‌منظور بررسی کاربرد نانوحسگر ۱، از آن برای شناسایی TFA استفاده شد. شکل ۷ طیف فلورسانس حسگر ۱ را در حضور غلظت‌های مختلف TFA نشان

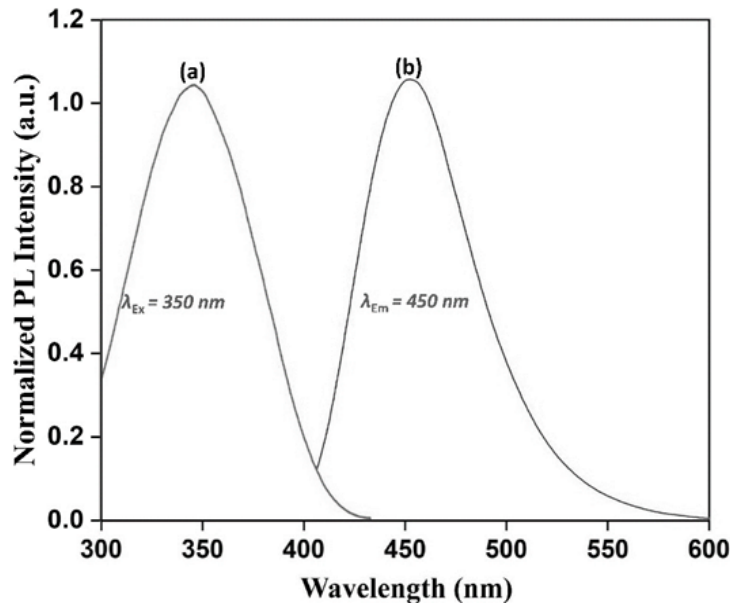
دست دادن ۴۰٪ وزنی در دمای بین ۳۰۰ تا ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهند، که به تخریب لیگاند ATA نسبت داده می‌شود. در ادامه فرایند دمای بیش از ۴۸۰ درجه سانتی‌گراد به تجزیه کل چارچوب‌ها مربوط شده و به ندرت کاهش وزن اضافی قابل توجهی تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است [۲۶ و ۲۷].

۳-۵ مطالعات ریختار توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

نانوساختارهای ۱ با استفاده از روش فراصوت سنتز شدند. اندازه و ریختار آن‌ها توسط SEM با بزرگ‌نمایی



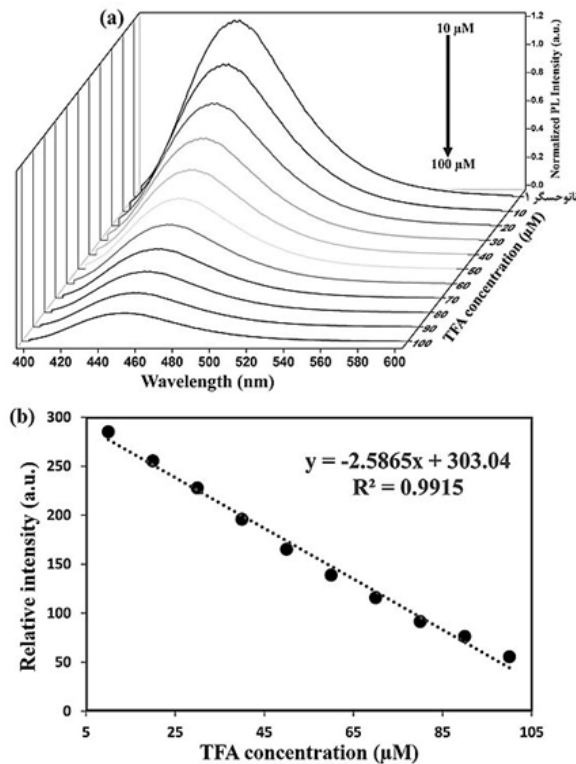
شکل ۵ ریختار هشت‌وجهی نانوحسگر ۱ با مقیاس‌های (a) ۵۰۰ nm و (b) ۱ μm
Figure 5 Octahedral morphology of nanosensor 1 with (a) 500 nm and (b) 1 μm scales



شکل ۶ طول موج (a) برانگیختگی و (b) نشری نانوحسگر ۱
Figure 6 wavelength of (a) excitation and (b) emission of nanosensor 1

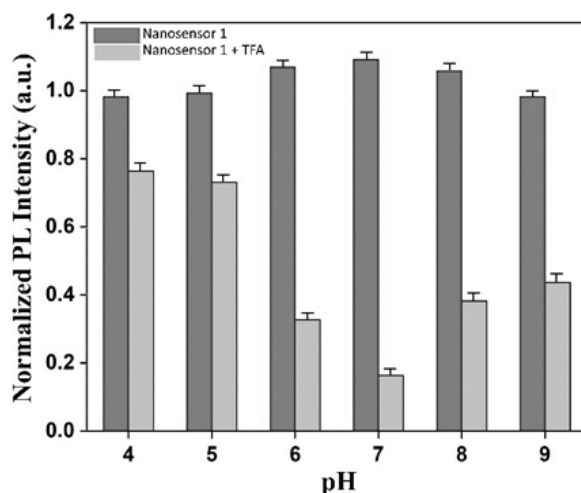
ب). بنابراین، حسگر ۱ برای تشخیص TFA پاسخ سریع و پایداری مناسبی را نشان می‌دهد. همچنین، حسگر ۱ برای تعیین TFA در حضور علف‌کش‌های مداخله‌گر احتمالی و ترکیبات نیتروآروماتیک بیشترین خاموشی نشر لومینسانسی را داشته و نشان‌دهنده گزینش‌پذیری بالای نانوحسگر ۱ سنتزی است.

می‌دهد. مشاهده شده است که شدت فلورسانس حسگر ۱ به تدریج با افزایش غلظت TFA کاهش می‌یابد. پاسخ فلورسانس حسگر ۱ همبستگی خطی خوبی ($R^2 = 0.9915$) براساس معادله ($y = -2/5865x + 303.04$) را در محدوده غلظتی در محدوده ۱۰-۱۰۰ میکرومولار با LOD برابر ۲/۳۲ میکرومولار نشان می‌دهد (شکل ۷ الف و



شکل ۷ (a) خاموشی تدریجی طیف نشر فلورسانس نانوحسگر ۱ در غلظت‌های مختلف TFA و (b) همبستگی خطی بین غلظت TFA و شدت نشر فلورسانس نانوحسگر ۱

Figure 7 (a) Gradual quenching of the fluorescence emission spectrum of nanosensor 1 in different concentrations of TFA and (b) linear correlation between the concentration of TFA and the intensity of fluorescence emission of nanosensor 1



شکل ۸ تغییرات شدت فلورسانس نانوحسگر ۱ (ستون های مشکی) و تغییرات شدت فلورسانس نانوحسگر ۱ در حضور TFA (ستون های خاکستری) در pH های مختلف

Figure 8 Changes in luminescence intensity of nanosensor 1 (black columns) and changes of luminescence intensity of nanosensor 1 in the presence of TFA (gray columns) at different pH values

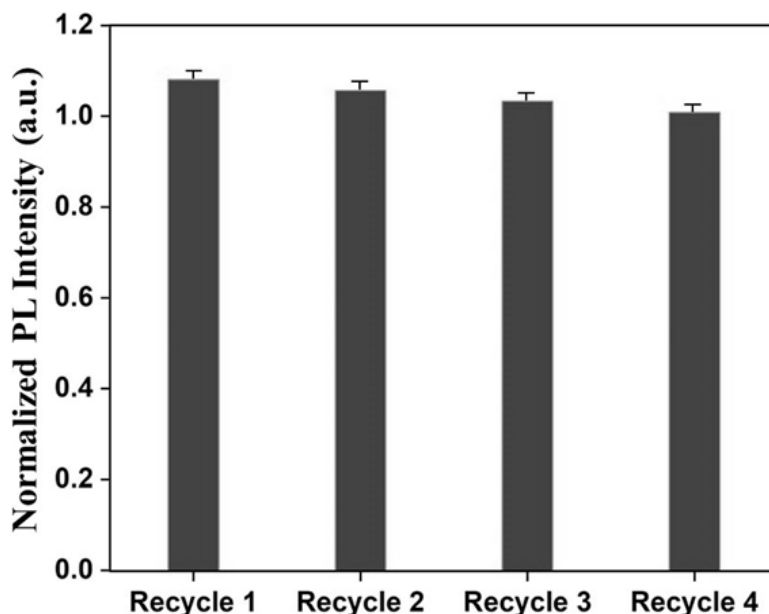
برابر ۷ بهترین پاسخ را دارد، تمام مراحل شناسایی در pH برابر ۷ انجام شد.

۳-۹ مطالعه تکرار پذیری نانوحسگر ۱

از آنجایی که کاربردهای عملی به شدت به بازیابی حسگر شناسایی بستگی دارد، از این رو، آزمایش بازیابی نانوحسگر ۱ مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۹ نشان داده شده است پس از بازیابی نشر لومینسانس نانوحسگر ۱ بعد از افزودن TFA، شدت لومینسانس به سطح قبل از افزودن TFA با شستشوی فراصوت باز می گردد. این در حالی است که پس از چهار چرخه متوالی که هر یک شامل اضافه کردن TFA و شستشوی فراصوت است، شدت نشر لومینسانس

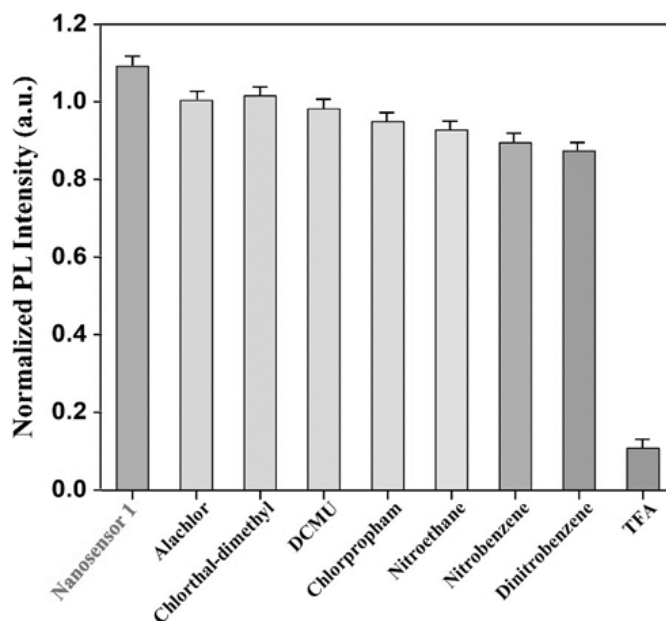
۳-۸ مطالعه اثر pH روی شناسایی نانوحسگر ۱

شکل ۸ اثر pH بر رفتار لومینسانس نانوحسگر ۱ به صورت تنها و در حضور TFA را نشان می دهد. شدت نشر لومینسانس نانوحسگر ۱ در pH های مختلف با استفاده از طیف های فلورسانس ثبت شده است. ستون های مشکی رنگ داده ها نشان می دهد با افزایش pH، به ویژه در محدوده ۶-۷، بالاترین مقدار نشر از نانوحسگر ۱ قابل مشاهده است. ستون خاکستری نشان می دهد در pH اسیدی به دلیل پروتونه شدن سطح نانوحسگر ۱ به خوبی جذب ماده تحلیل شونده صورت نپذیرفته و خاموشی نشر سکو به خوبی صورت نمی پذیرد. با توجه به اینکه سکوی حسگری در pH



شکل ۹ شدت نشر لومینسانس نانوحسگر ۱ در طول موج ۳۵۰ nm پس از چهار مرتبه بازیابی

Figure 9 Luminescence emission intensity of nanosensor 1 at 350 nm wavelength after four times of recovery



شکل ۱۰ تأثیر گونه های تداخل احتمالی بر روی سکوی نانوحسگر ۱
Figure 10 The effect of the possible interference on the nanosensor 1

در این مطالعه، رویکرد مناسب برای طراحی ترکیب و روش سنتزی زیست‌سازگار بر اساس حسگر فلورسانسی برای شناسایی آلاینده سمی با گزینش پذیری و حساسیت بالا ارائه می‌کند. از این‌رو، نانوحسگر لومینسانسی ۱ از چارچوب فلز - آلی بر پایه فلز زیرکونیوم با استفاده از روش فراصوت سنتز شد. خواص نوری نانوحسگر ۱ مورد بررسی قرار گرفت که در آن نشر فلورسانس آبی در طول موج برانگیختگی ۳۶۵ nm را می‌توان ناشی از انتقالات الکترونی $n-\pi^*$ در لیگاند ATA نسبت داد. با توجه به شدت نشر لومینسانسی قابل توجه نانوحسگر ۱، شناسایی علف‌کش TFA مورد استفاده قرار گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد در حضور TFA، کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در شدت نشر فلورسانس نانوحسگر ۱ مشاهده می‌شود. همچنین، کم‌ترین حد تشخیص به‌دست‌آمده از نتایج برابر ۲/۳۲ میکرومولار است. گزینش پذیری و حساسیت بالای عملکردی بسیار مناسب از ویژگی‌های قابل‌ملاحظه حسگر ۱ در حضور آفت‌کش TFA است.

نانوحسگر ۱ تغییر محسوسی پیدا نمی‌کند. این مشاهدات حاکی از آن است که نانوحسگر ۱ می‌تواند به طور مؤثر جهت تشخیص TFA مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

۳-۱۰ مطالعه اثر مزاحمت

با توجه به پاسخ نشر لومینسانسی حسگر ۱ نسبت به تداخل‌کننده‌های مختلف، نشر لومینسانس حسگر ۱ در حضور سایر علف‌کش‌ها و نیتروآروماتیک‌ها ۱۰۰ میکرومولار بدون تغییر باقی می‌ماند. نتایج نشان می‌دهد که حسگر ۱ دارای قابلیت ضدتداخلی مناسبی بوده و سطح انتخاب‌پذیری بالایی را نسبت به TFA نشان می‌دهد. شکل ۸ نشان می‌دهند که عملکرد متمایز نانوحسگر ۱ تنها متأثر از TFA است و هرگونه تداخل احتمالی در حضور TFA را می‌توان ناچیز در نظر گرفت.

۴ نتیجه‌گیری

مراجع

- [1] Abedeen M.Z., Sharma M., Kushwaha H.S. and Gupta R., Sensitive Enzyme-Free Electrochemical Sensors for the Detection of Pesticide Residues in Food and Water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 176, 117729, 2024.
- [2] Xue J., Mao K., Cao H., Feng R., Chen Z., Du W., Zhang H., Portable sensors equipped with smartphones for organophosphorus pesticides detection, *Food Chemistry*, 434, 137456, 2024.
- [3] Mehdizadeh M., Mushtaq W., Siddiqui S.A., Ayadi S., Kaur P., Yeboah S., Mazraedoost S., AL-Taey D.K., Tampubolon K., Herbicide residues in agroecosystems: Fate, detection, and effect on non-target plants, *Reviews in Agricultural Science*, 9,157, 2021.
- [4] Brühl C.A., Bakanov N., Köthe S., Eichler L., Sorg M., Hörren T., Mühlethaler R., Meinel G., Lehmann G.U., Direct pesticide exposure of insects in nature conservation areas in Germany, *Scientific Reports*, 11, 24144, 2021.
- [5] Ustuner T., Sakran A., Almhemed K., Effect of herbicides on living organisms in the ecosystem and available alternative control methods, *Int. J. Sci. Res. Publ*, 10, 633, 2020.
- [6] Faramarzi M., Avarseji Z., Alamdari E.G., Taliei F., Biodegradation of the Trifluralin Herbicide by *Pseudomonas fluorescens*, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20, 591, 2023.
- [7] Jeschke P., Recent developments in fluorine-containing pesticides, *Pest Management Science*, 80, 3065, 2024.
- [8] Coleman N.V., Rich D.J., Tang F.H., Vervoort R.W., Maggi F., Biodegradation and abiotic degradation of trifluralin: a commonly used herbicide with a poorly understood environmental fate, *Environmental science & technology*, 54(17) (2020) 10399-10410.
- [9] Gonçalves D. F., Souza D.d., Electrochemical determination of trifluralin herbicide using silver solid amalgam electrode: application in fresh food samples, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 32, 1456, 2021.
- [10] Tarley C.R.T., Suquila F.A.C., Casarin J., Junior A.C.G., Segatelli M.G., Development of selective preconcentration/clean-up method for imidazolinone herbicides determination in natural water and rice samples by HPLC-PAD using an imazethapyr imprinted poly (vinylimidazole-TRIM), *Food chemistry*, 334, 127345, 2021.
- [11] Du H., Xie Y., Wang J., Nanomaterial-sensors for herbicides detection using electrochemical techniques and prospect applications, *Trends in Analytical Chemistry*, 135, 116178, 2021.
- [12] Li B., Wang Z., Highly sensitive and recognizable detection for trifluralin with alkyl-decorated fluorescent porous polymers, *Chemical Engineering Journal*, 470, 144123, 2023.
- [13] Liu W., Zheng P., Xia Y., Li F., Zhang M., A simple AIE probe to pesticide trifluralin residues in aqueous phase: Ultra-fast response, high sensitivity, and quantitative detection utilizing a portable platform, *Talanta*, 269, 125352, 2024.
- [14] Mohanty P., Mahapatra R., Padhi P., Ramana C.V., Mishra D.K., Ultrasonic cavitation: An approach to synthesize uniformly dispersed metal matrix nanocomposites—A review, *Nano-Structures & Nano-Objects*, 23, 100475, 2020.
- [15] Eskandari M.J., Hasanzadeh I., Size-controlled synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via an alternating magnetic field and ultrasonic-assisted chemical co-precipitation, *Materials Science and Engineering B*, 266, 115050, 2021.
- [16] Huang H., Zheng Y., Chang M., Song J., Xia L., Wu C., Jia W., Ren H., Feng W., Chen Y., Ultrasound-Based Micro-/Nanosystems for Biomedical Applications, *Chemical Reviews*, 124, 8307, 2024.
- [17] Zhou H., Han J., Cuan J., Zhou Y., Responsive luminescent MOF materials for advanced anti-counterfeiting, *Chemical Engineering Journal*, 431, 134170, 2022.
- [18] G.L. Yang, X.L. Jiang, H. Xu, B. Zhao, Applications of MOFs as luminescent sensors for environmental pollutants, *Small* 17, 2005327, 2021.
- [19] Liu S., Zhou J., Yuan X., Xiong J., Zong M.H., Wu X., Lou W.Y., A dual-mode sensing platform based on metal-organic framework for colorimetric and ratiometric fluorescent detection of organophosphorus pesticide, *Food Chemistry* 432, 137272, 2024.
- [20] Shokri R., Amjadi M., Manzoori J., A chemiluminescent probe for highly sensitive detection of trifluralin based on cobalt ion-complexed boron nitride quantum dots as efficient nanocatalysts, *Microchemical Journal* 181, 107759, 2022.

[21] Rani M., Bandegharai A. H., Shanker U., Pesticides removal and their detection in real samples using green synthesized nanocomposites of biogenic quantum dots and metal oxides: A comprehensive review on recent updates, *Journal of Molecular Liquids*, 413, 125921, 2024.

[22] Huynh T.V., Anh N.T.N., Darmanto W., Doong R.A., Erbium-doped graphene quantum dots with up-and down-conversion luminescence for effective detection of ferric ions in water and human serum, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 328, 129056, 2021.

[23] Yang L., Fu Y., Ye F., Two luminescent dye@MOFs systems as dual-emitting platforms for efficient pesticides detection, *Journal of Hazardous Materials*, 381, 120966, 2020.

[24] Liu R., Zheng P., Xia Y., Li F., Zhang M., A simple AIE probe to pesticide trifluralin residues in aqueous phase: Ultra-fast response, high sensitivity, and quantitative detection utilizing a portable platform, *Talanta* 181, 125352, 2024.

[25] Kazemi A., Moghadaskhou F., Pordsari M.A., Manteghi F., Tadjarodi A., Ghaemi A., Enhanced CO₂ capture potential of UiO-66-NH₂ synthesized by sonochemical method: experimental findings and performance evaluation, *Scientific Reports*, 13, 9891, 2023.

[26] Liu J., Jiang S.l., Zhang Q., Doping copper ions in a metal-organic framework (UiO-66-NH₂): Location effect examined by ultrafast spectroscopy, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 33, 394, 2020.

[27] Luu C.L., Van Nguyen T.T., Nguyen T., Hoang T.C., Synthesis, characterization and adsorption ability of UiO-66-NH₂, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 25004, 2015.

[28] Zhu H., Huang J., Zhou Q., Lv Z., Li C., Hu G., Enhanced luminescence of NH₂-UiO-66 for selectively sensing fluoride anion in water medium, *Journal of Luminescence*, 208, 67, 2019.

[29] Liu J., Wang X., Zhao Y., Xu Y., Pan Y., Feng S., Liu J., Huang X., Wang H., NH₃ plasma functionalization of UiO-66-NH₂ for highly enhanced selective fluorescence detection of u (vi) in water, *Analytical Chemistry*, 94, 10091, 2022.