

آشکارسازی ۲، ۴، ۶-تری نیتروتولون با استفاده از

نقاط کوانتومی کادمیم-تلوراید اصلاح شده

علیرضا زارعی^{۱*}، عاطفه درویش شاهمرادی^۲، حکیمه زارع^۳

۱- دانشیار، ۲- کارشناس ارشد- دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران، ۳- استادیار دانشگاه یزد

(تاریخ وصول: ۹۴/۶/۲۵، تاریخ پذیرش: ۹۴/۹/۸)

چکیده

آشکارسازی سریع و آسان مواد منفجره مانند ۲، ۴، ۶-تری نیتروتولون (TNT)، به منظور جلوگیری از حملات تروریستی و آلودگی خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی بسیار حائز اهمیت است. به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد نقاط کوانتومی، حسگرهای فلئورسانس مبتنی بر نقاط کوانتومی برای تشخیص TNT بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله برای اولین بار، روش جدیدی با استفاده از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید برای حسگری TNT ارائه شده است. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید در فاز آبی و با کیفیت بالا با اندازه ذرات ۲/۸ nm به عنوان پروب فلئورسانس برای تشخیص TNT ساخته شد و رفتار خاموشی آن‌ها در حضور TNT در گستره خطی $0.037-300 \mu\text{M}$ با حد تشخیص $0.037 \mu\text{M}$ بررسی شد. ثابت خاموشی بر اساس رابطه اشترن-ولمر، مقدار 1293 M^{-1} محاسبه شد. همچنین انحراف استاندارد نسبی (RSD) برای پنج اندازه‌گیری مکرر در غلظت $140 \mu\text{M}$ از TNT، مقدار ۳/۳٪، تخمین زده شد. درصد خاموشی فلئورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید در حضور $140 \mu\text{M}$ از TNT، 2,4DNT و 2NT به ترتیب ۱۶٪، ۷٪ و ۴٪ به دست آمد. بنابراین نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید به عنوان نانو مواد عالی برای تشخیص TNT هستند.

واژه‌های کلیدی: نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید، فلئورسانس، آشکارسازی، ۲، ۴، ۶-تری نیتروتولون، تیوگلیکولیک اسید.

Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene by Using Modified Cadmium Telluride Quantum Dots

A. R. Zarei*, A. Darvish Shahmoradi, H. Zare

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 09/16/2015, Accepted: 11/29/2015)

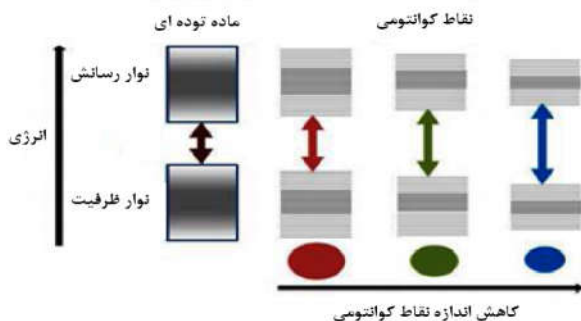
Abstract

The rapid and simple detection of trace explosives, such as 2,4,6-tri nitrotoluene (TNT), is very important in countering terrorist threats and pollution of soil and groundwater. Nowadays, quantum dot (QD)-based fluorescent sensors for TNT detection have attracted significant attention because of the unique features of QDs. In this paper, for the first time, a novel method using thioglycolic acid-capped CdTe QDs has been presented to assay TNT. CdTe QDs were synthesized with high quality (2.8 nm) in aqueous phase and were used as fluorescent probe for detection of TNT. The response was linearly proportional to the concentration of TNT in range of 0.6 to 300 μM with a detection limit of 0.037 μM . The calculated Stern-Volmer quenching constant was 1293 M^{-1} . The relative standard deviation for five replicate determinations was estimated at 3.3 % for TNT with concentration of 140 μM . Studies on the selectivity of this proposed method demonstrate that only TNT can create an intense signal response (The uorescence quenching percentages obtained for each analyte were 16%, 7% and 4% for TNT, 2,4DNT and 2NT, respectively). Therefore, the thioglycolic acid capped CdTe QDs are excellent nanomaterial for TNT detection.

Keywords: CdTe Quantum Dots, Fluorescence, Detection, 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), Thioglycolic Acid (TGA).

۱- مقدمه

کوانتومی بدون کادمیم تقسیم کرد. نقاط کوانتومی مرسوم، اصولاً بر مبنای کادمیم ساخته شده و معمولاً از عناصر گروه های III-V، III-IV، یا IV-VI جدول تناوبی استفاده می‌شوند. تاکنون بالاترین بازدهی نورتایی گزارش شده از نقاط کوانتومی، مربوط به نقاط کوانتومی بر پایه کادمیم است. در مقایسه با ترکیبات فلئورسانسی آلی متداول، نقاط کوانتومی مزایای زیادی از جمله بازده کوانتومی فلئورسانسی بالا، آستانه نور رنگ بری^۸ بالا، پایداری نوری عالی، طیف نشری قابل تنظیم^۹ و متقارن باریک دارند که می‌توانند ناحیه فرابنفش (UV)^{۱۰} تا مادون قرمز (IR)^{۱۱} را پوشش دهند [۱۸ و ۱۹]. رفتار نوری نقاط کوانتومی بدین ترتیب است که با تاباندن پرتوی فرابنفش به آن‌ها، نور مرئی با طول موج‌های گوناگون از آن‌ها ساطع می‌شود. طول موج نوری که از نقاط کوانتومی ساطع می‌شود به اندازه نقاط کوانتومی بستگی دارد. هرچه نقاط کوانتومی کوچک‌تر باشند، فاصله بین نوارهای انرژی در آن بیشتر است و هرچه نقاط کوانتومی بزرگ‌تر باشند، فاصله بین نوارهای انرژی در آن کمتر است. پس نقاط کوانتومی کوچک‌تر شفاف انرژی بزرگ‌تری نسبت به نقاط کوانتومی بزرگ‌تر دارند و در نقاط کوانتومی بزرگ‌تر، شفاف انرژی کوچک‌تر است. بنابراین با تاباندن پرتوی فرابنفش به نقاط کوانتومی کوچک‌تر، الکترون‌هایی که به نوار انرژی بالاتر می‌روند، هنگام از دست دادن انرژی اضافی و بازگشت به حالت پایدار، شفاف انرژی بزرگ‌تری را طی می‌کنند و لذا پرتو نور مرئی که ساطع می‌کنند دارای انرژی بیشتر، و متمایل به رنگ آبی است (شکل ۱) [۲۰].



شکل ۱- تغییر شفاف انرژی با کوچک شدن ابعاد ذره [۲۱].

همان‌طور که بیان شد نقاط کوانتومی دارای اندازه کوچک، پایداری نوری بالا، طیف جذبی پهن و طیف نشری متقارن و باریکی هستند [۲۲-۲۴]، این ویژگی‌ها، نقاط کوانتومی را انتخاب مناسبی برای آشکارسازی مواد منفجره نیتروآروماتیک کرده است. در سال‌های اخیر ساخت آشکارسازهایی بر اساس خاموشی فلئورسانسی نقاط کوانتومی توسط مواد منفجره نیترو آروماتیک توسعه پیدا کرده است [۲۷-۲۵]. نتایج تحقیقات نشان داده است که نقاط کوانتومی می‌توانند به‌عنوان یک پتانسیل مناسب در ساخت حسگرهای مواد منفجره مطرح باشند.

آشکارسازی مواد منفجره در اماکن عمومی برای خنثی کردن عملیات تروریستی و همچنین در مناطق آلوده به مین، از اهمیت زیادی برخوردار است. افزایش استفاده از بمب‌های مدرن در حملات تروریستی در سال‌های اخیر، اهمیت آشکارسازی سریع مواد منفجره را به‌عنوان یک مسئله بین‌المللی مهم مطرح کرده است. برخی از روش‌هایی که برای آشکارسازی مواد منفجره استفاده می‌شوند، اگرچه حساسیت بالایی دارند اما گران‌قیمت بوده و مستلزم استفاده از دستگاه‌های پیچیده بامهارت بالا هستند، که استفاده سریع از آن‌ها را در صحنه عملیات با مشکلاتی روبرو خواهد نمود. لذا تحقیق در زمینه ساخت آشکارسازهای سریع و مدرن با حساسیت بالا، مورد توجه بسیاری از محققان و مراکز مهم تحقیقاتی از جمله آژانس پروژه‌های تحقیقاتی پیشرفته دفاعی^۱ (DARPA) در وزارت دفاع آمریکا قرار گرفته است [۳-۱]. از جمله تکنیک‌هایی که امروزه در حال توسعه است، آشکارسازی مبتنی بر خاموشی فلئورسانسی^۲ برخی از ترکیبات فلئورسانس کننده موسوم به فلئورفور^۳ است که در حضور ماده منفجره، شدت فلئورسانس این ترکیبات از طریق برهم‌کنش تصادمی^۴ یا تشکیل کمپلکس حالت پایه و یا انتقال الکترون کاهش می‌یابد. تاکنون تحقیقات فراوانی بر اساس استفاده از فلئورفورهای مختلف در آشکارسازی مواد منفجره گزارش شده است [۷-۴]. به‌عنوان مثال، می‌توان پلیمرهای فلئورسانس کننده^۵ را نام برد، که به دلیل شدت بالای فلئورسانس و خاموشی آن‌ها در حضور مواد منفجره، به‌عنوان یک سیستم سریع و حساس مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸-۱۲]. به‌عنوان نمونه، شرکت آمریکایی ICX^۶ با همکاری DARPA نمونه‌ای از این حسگرها را با نام فیدو^۷ به مرحله تولید تجاری رسانده که توسط سربازان آمریکایی در عراق و افغانستان مورد استفاده قرار گرفته است.

امروزه از نانو ذرات برای آشکارسازی سریع مواد منفجره می‌توان استفاده کرد. نسل جدیدی از ترکیبات نورتاب مبتنی بر فناوری نانو، نقاط کوانتومی هستند که به دلیل برخی از ویژگی‌های منحصر به فردشان توجه محققان را در حوزه‌های مختلف علوم به‌ویژه در طراحی ساخت حسگرها به خود جلب کرده است [۱۶-۱۳]. نقاط کوانتومی، نانوبلورهای نیمه‌رسانا در ابعاد ۲۰-۲ نانومتر هستند که در بردارنده چند صد تا چند هزار اتم هستند و می‌توانند توسط نوری با انرژی بیشتر از شفاف انرژی نقاط کوانتومی تحریک شوند و سپس نور گسیل کنند [۱۵]. نقاط کوانتومی در هر سه بعد دارای مقیاس طولی نانومتری است [۱۷]. در دهه گذشته، انواع مختلفی از نقاط کوانتومی ساخته و در زمینه‌های مختلف استفاده شدند. نقاط کوانتومی را می‌توان به دو دسته اصلی نقاط کوانتومی بر مبنای کادمیم و نقاط

8- Photobleaching
9- Tunable
10- Ultraviolet
11- Infrared

1- Defense Advanced Research Projects Agency (Darpa)
2- Fluorescence Quenching
3- Fluorophore
4- Collisional
5- Amplifying Fluorescent Polymers (Afp)
6- Icx Technology Company
7- Fido

های جذبی از دستگاه طیف‌سنج UV-Vis^۴ شیمادزو مدل UV-PC 3101 استفاده شد. همچنین طیف‌های فلورسانس توسط دستگاه طیف‌سنج فلورسانس پرکین امر مدل LS 55، طیف پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه فیلیپس و طیف تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)^۵ توسط دستگاه نیکولت ثبت شد. همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا (HR TEM)^۶ با استفاده از میکروسکوپ FEI Tecnai مدل G2F30 گرفته شد.

۲-۲- ساخت نقاط کوانتومی

ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید (TGA) در دو مرحله به صورت همزمان انجام شد. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید (CdTe) در محلول آبی با استفاده از سدیم هیدروژن تلورید (NaHTe) و کادمیم سولفات (CdSO₄) به عنوان ماده اولیه و TGA به عنوان عامل پوشش دهنده ساخته شد [۳۴]. به همین منظور، ابتدا، محلول NaHTe در اثر واکنش بین سدیم بورهیدرید (NaBH₄) و پودر تلوریم (Te) تهیه شد. به طور خلاصه ۷/۳ mmol از سدیم بورهیدرید و ۷ ml از آب بدون یون به بالن سه دهانه منتقل شد و ۰/۸۷ mmol از پودر تلوریم (با نسبت مولی ۰/۱۲ = Te/NaBH₄) به آن اضافه شد و محلول برای حدود سه ساعت تحت جریان گاز نیتروژن شدیداً هم زده شد. به طور همزمان، ۳/۹۲ mmol از TGA به ۱۵۰ ml از محلول آبی CdSO₄ با غلظت ۱۶/۰ mM اضافه شد. سپس pH محلول بر روی ۹/۵ با استفاده از محلول ۴ mM سدیم هیدروکسید (NaOH) تنظیم شد. محلول NaHTe تازه تهیه شده در مرحله قبل به درون محلول Cd-TGA تحت گاز نیتروژن تزریق شد و به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۰۰°C حرارت داده شد. نسبت مولی Cd:Te:TGA در محلول نهایی ۴/۵۰:۱/۰۰:۲/۷۵ است. پس از تزریق، نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید تشکیل شدند و با گذشت زمان ذرات رشد کردند. نهایتاً نقاط کوانتومی با اضافه کردن استون رسوب داده، سانتریفیوژ شد و چندین مرتبه شسته شد و دوباره در حجم اولیه آب بدون یون پراکنده شد.

۲-۳- بررسی خاموشی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در حضور TNT

مواد منفجره نیتروآروماتیک به دلیل کمبود الکترون در حضور نقاط کوانتومی که ترکیبات غنی از الکترون می باشند باعث خاموشی فلورسانس نقاط کوانتومی می شوند. برای بررسی رفتار خاموشی نقاط کوانتومی در حضور TNT، ۲ ml از نقاط کوانتومی با غلظت بهینه را با ۱ ml بافر فسفات با pH بهینه و ۲ ml از محلول هابی با غلظت-های مختلف TNT با هم مخلوط کرده و طیف فلورسانس آن‌ها ثبت گردید و میزان شدت فلورسانس در طول موج $\lambda_{em} = 552 \text{ nm}$ اندازه گیری شد.

تاکنون رفتار خاموشی نقاط کوانتومی کادمیم سلنید، نقاط کوانتومی کادمیم سلنید - روی سولفید (CdSe/ZnS) پوشش داده شده با کراتینین^۱ و نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با ال-سیستئین^۲ در حضور TNT توسط دیگر محققان بررسی شده است [۲۸-۳۰]. برای ساخت نقاط کوانتومی کادمیم سلنید و کادمیم سلنید - روی سولفید از روش آلی-فلزی استفاده می شود [۳۱] و سپس با روش تعویض لیگاند نقاط کوانتومی از محیط آلی به آبی منتقل می شوند. بنابراین علاوه بر اینکه، روش آلی-فلزی، روشی گران، نسبتاً پیچیده و نیاز به پیش ماده‌ها و حلال‌های سمی در طی فرایند ساخت دارد همچنین برای اینکه قابل استفاده برای حسگری TNT باشد نیاز به مرحله اضافه تعویض لیگاند است. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید معمولاً به روش آبی [۳۲] ساخته می شوند که روشی ساده، زیست سازگار، ارزان است که دارای بازدهی نورتایی مناسب و قابل مقایسه با نقاط کوانتومی کادمیم سلنید دارند. اما مسئله‌ای که در استفاده از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با ال-سیستئین وجود دارد پایداری این نقاط کوانتومی است [۳۳]. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید، علاوه بر اینکه دارای کیفیت و بازدهی نورتایی مناسبی است دارای پایداری بسیار بالایی نسبت به نقاط کوانتومی کادمیم سلنید هست که این ویژگی در حسگرهای فلورسانس دارای اهمیت زیادی است. لذا در این پژوهش، برای اولین بار رفتار خاموشی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید (TGA)^۳ ساخته شده در محیط آبی، در حضور TNT بررسی شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده دارای خلوص تجزیه‌ای بودند. همه محلول‌ها با آب بدون یون تهیه شدند. سدیم بورهیدرید (NaBH₄)، پودر تلوریم (Te)، تیوگلیکولیک اسید (TGA)، کادمیم سولفات و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک خریداری شد. برای تهیه بافر فسفات ۰/۱ M، ۳/۴ ml از اسید فسفریک را با ۵۰۰ ml آب بدون یون به حجم رسانده و سپس pH را با استفاده از محلول ۱۰ M سدیم هیدروکسید بر روی هفت تنظیم کرده و بعد از تنظیم pH از محلول بافری تهیه شده، محلول‌های بافری با pH های ۷-۱۱ ساخته شد. برای تهیه محلول استاندارد آبی TNT، ابتدا ۰/۲۵ گرم TNT را با ۱۰۰ ml آب مقطر مخلوط شده و به مدت هشت ساعت هم زده شد. در نهایت محلول را صاف کرده و در یک بالن ژوژه ۵۰ ml با آب به حجم رسانده شد. غلظت دقیق TNT در محلول با استفاده از نمودار درجه بندی که از حل کردن مقدار مشخص از TNT در حلال متانول تهیه شده بود به روش اسپکتروفتومتری با اندازه گیری جذب محلول دقیق TNT در طول موج ۲۳۱/۵ nm تعیین گردید. برای ثبت طیف-

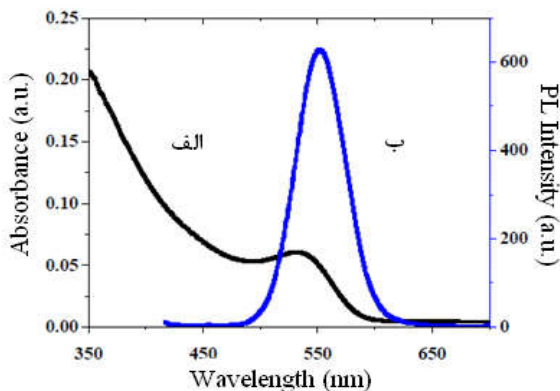
4- Ultraviolet-Visible Spectroscopy
5- Fourier Transform Infrared Spectroscopy
6- High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)

1- Creatinine Capped CdTe Quantum Dots
2- L-Cysteine Capped CdTe Quantum Dots
3- Thioglycolic Acid Capped CdTe Quantum Dots

ساخته شده کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید، ۳/۰ nm محاسبه شد [۳۶ و ۳۰].

$$D = (9.8127 \times 10^{-7}) \lambda^3 - (1.7147 \times 10^{-3}) \lambda^2 + 1.0064 \lambda - 194.84 \quad (1)$$

در این فرمول λ طول موج پیک اصلی طیف جذبی نقاط کوانتومی و D قطر نقاط کوانتومی بر حسب نانومتر است.



شکل ۲- الف) طیف جذبی و ب) طیف فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید.

همچنین برای تعیین گروه‌های عاملی و شناسایی پوشش سطحی نقاط کوانتومی ساخته شده از روش طیفسنجی FT-IR استفاده می‌شود. طیف FT-IR تیوگلیکولیک اسید (TGA) خالص (آزاد) و نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در شکل (۳) نشان داده شده است. در طیف FT-IR تیوگلیکولیک اسید خالص نوار جذبی در $1709/09 \text{ cm}^{-1}$ و $1403/5 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FT-IR تیول است که در طیف FT-IR نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید ناپدید شده است. این مطلب دلالت می‌کند بر اینکه گروه تیول بر روی سطح نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید از طریق پیوند Cd-S اتصال برقرار کرده است. همچنین، نوارهای جذبی در $1709/09 \text{ cm}^{-1}$ و $1403/5 \text{ cm}^{-1}$ در طیف FT-IR تیوگلیکولیک اسید خالص به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیل TGA می‌باشند، با مقایسه طیف TGA خالص با نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید این نوارهای جذبی به ترتیب به $1569/11 \text{ cm}^{-1}$ و $1383/79 \text{ cm}^{-1}$ منتقل شدند.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که TGA به سطح نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید متصل شده است. این پوشش‌دهی باعث بهبود پخش شدن نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید در آب می‌شود و همچنین از انباشتگی آن‌ها جلوگیری می‌کند [۳۷]. بنابراین بررسی طیف FT-IR تشکیل نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید را تأیید می‌کند. نمایی از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با عامل پوششی تیوگلیکولیک اسید در شکل (۴) نشان داده شده است.

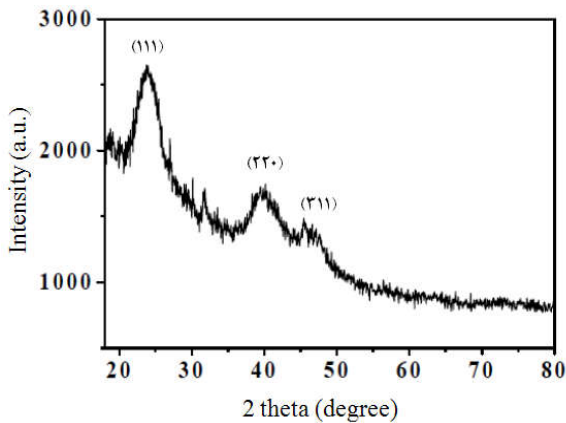
همچنین یک نمونه شاهد حاوی ۲ ml از نقاط کوانتومی با غلظت بهینه و ۱ ml بافر فسفات با pH بهینه را با ۲ ml آب بدون یون تهیه کرده و فلورسانس آن اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

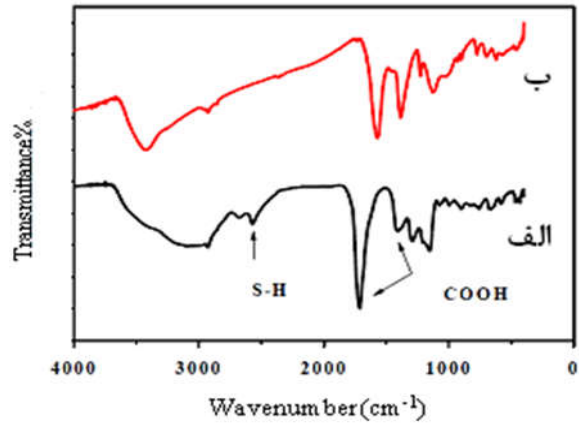
۳-۱- ساخت و شناسایی نقاط کوانتومی

به‌طور کلی نقاط کوانتومی را به دو روش آبی [۳۲] و آلی [۳۱] می‌توان ساخت. هر دو این روش‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. روش ساخت در محیط آبی به دلیل سمیت کمتر، ارزان تر بودن مواد استفاده شده به‌عنوان پیش ماده، امکان تولید نقاط کوانتومی در مقیاس بالا و دمایی رشد پایین (حداکثر 100°C) برای ساخت نقاط کوانتومی در کار حاضر انتخاب شد [۳۵]. نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در محیط آبی توسط روش بیان شده در قسمت (۲-۲) ساخته شد. در این تحقیق از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالا، طیف‌سنج تبدیل فوری مادون قرمز، طیف‌سنج فلورسانس و طیف‌سنج مرئی-فرابنفش جهت شناسایی نقاط کوانتومی استفاده شد. طیف‌های جذبی محلول نقاط کوانتومی ساخته شده، در گستره طول موجی ۳۰۰ تا ۷۰۰ nm نسبت به شاهد آب بدون یون ثبت شد. طیف‌های جذبی و فلورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در شکل (۲) نشان داده شده است. شکل (۲) نشان می‌دهد که طیف جذبی UV-Vis نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید گستره وسیعی دارد. طول موج پیک اصلی طیف جذبی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در ۵۳۲ nm مشاهده شد. برای گرفتن طیف فلورسانس، نقاط کوانتومی با طول موج ۳۶۰ nm تحریک شدند. زمانی که نقاط کوانتومی با طول موج ۳۶۰ nm، تحریک می‌شوند الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شده سپس الکترون‌ها در نوار رسانش با حفره‌ها در نوار ظرفیت باز ترکیب شده، بنابراین نوری گسیل می‌کند که دستگاه آشکارساز به صورت طیف فلورسانس نمایش می‌دهد. پیک فلورسانس نقاط کوانتومی در ۵۵۲ nm قرار دارد که معرف پهنای شکاف انرژی نقاط کوانتومی است. بنابراین نقاط کوانتومی شکاف انرژی ۲/۴ الکترون‌ولت (در مقایسه با شکاف انرژی ۱/۴۴ الکترون‌ولت در حالت توده) دارند. طبق شکل، تطابق لبه جذب و قله فلورسانس، نشان‌دهنده‌ی گسیل لبه نواری از نقاط کوانتومی است. پهنای پیک در نصف ارتفاع (FWHM) طیف فلورسانس، نشان‌دهنده‌ی توزیع اندازه‌ی ذرات نقاط کوانتومی است. در اینجا پهنای پیک در نصف ارتفاع طیف فلورسانس ۴۴ nm است، که این نشان‌دهنده‌ی توزیع باریک اندازه نقاط کوانتومی است.

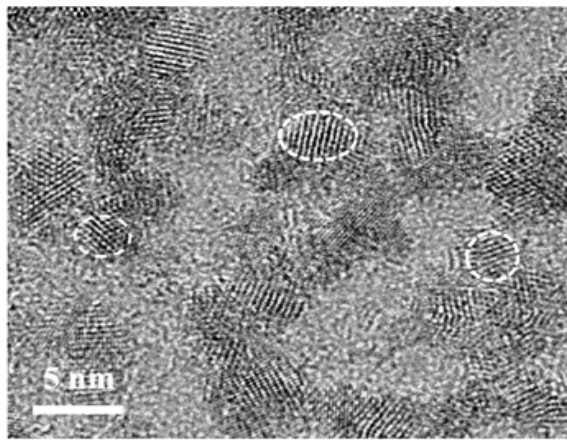
با توجه به طول موج پیک اصلی طیف جذبی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید و معادله تجربی (۱) که توسط پنگ و همکارانش بیان شده است، قطر نقاط کوانتومی



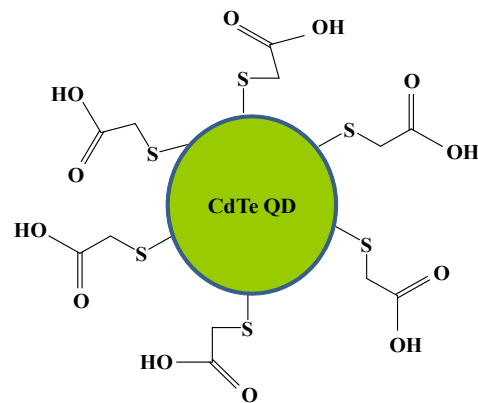
شکل ۵- طیف XRD نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید.



شکل ۳- طیف تبدیل فوریه مادون قرمز الف) تیوگلیکولیک اسید و ب) نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید.



شکل ۶- تصویر HR-TEM نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید.



شکل ۴- نمایی از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید.

۲-۳- بهینه سازی شرایط آزمایش

قبل از انجام بررسی رفتار خاموشی نقاط کوانتومی پوشش داده شده ساخته شده در حضور TNT بهینه سازی شرایط تأثیرگذار بر نتایج آزمایش ضروری است. به منظور بهینه سازی خواص نوری نقاط کوانتومی ساخته شده، تأثیر غلظت نقاط کوانتومی، pH، زمان طیف گیری بررسی شده است.

برای بررسی اثر غلظت نقاط کوانتومی بر روی شدت فلوئورسانس و تعیین غلظت بهینه نقاط کوانتومی ساخته شده شدت فلوئورسانس نقاط کوانتومی را در گستره غلظتی $0.8 \mu\text{M}$ تا $800 \mu\text{M}$ اندازه گیری شد. در غلظت $8 \mu\text{M}$ از نقاط کوانتومی ساخته شده بالاترین شدت فلوئورسانس مشاهده شد و با افزایش بیشتر غلظت، شدت فلوئورسانس به دلیل پدیده خود خاموشی^۱ (خود خاموشی نتیجه برخورد بین نقاط کوانتومی فلوئورسانس کننده است) کاهش می یابد. به همین دلیل غلظت $8 \mu\text{M}$ به عنوان بهترین غلظت نقاط کوانتومی ساخته شده برای انجام آزمایش ها انتخاب شد.

قبل از انجام آزمایش های حسگری، اثر pH بر روی TNT بررسی شد.

شناسایی ساختاری نقاط کوانتومی با پراش پرتو ایکس (XRD) می تواند انجام شود. با استفاده از XRD ساختار بلوری نقاط کوانتومی را می توان تعیین کرد. الگوی XRD نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در شکل (۵) نشان داده شده است که متناسب با ساختار مکعبی است (JCPDS card No. 150770). الگوی پراش شامل پیک در 24° و دو پیک دیگر در 40° و 47° است که به ترتیب مربوط به پراش از صفحات شبکه (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) است [۳۸].

شکل (۶) تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری با قدرت تفکیک بالا از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ذرات با ساختار بلوری خوبی ساخته شده اند و اندازه متوسط ذرات تشکیل شده $2/8 \text{ nm}$ است که با نتایج محاسبات اندازه ذرات از طیف جذبی مطابقت خوبی دارد.

کرده و از آن‌ها در ساخت آشکارسازهای سریع TNT استفاده کرد.

۳-۳- بررسی رفتار خاموشی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در حضور TNT

مواد منفجره نیتروآروماتیک به دلیل خاصیت الکترون کشندگی گروه نیترو، کمبود الکترون دارند در نتیجه این ترکیبات در حضور نقاط کوانتومی با جذب الکترون‌های نقاط کوانتومی شدت فلئورسانس آن‌ها را کاهش می‌دهند [۳۰]. برای بررسی رفتار خاموشی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در حضور TNT، از غلظت بهینه نقاط کوانتومی در pH و زمان طیف‌سنجی بهینه در حضور و در غیاب محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف TNT استفاده شده و شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۰).

همان‌طور که در شکل (۱۰) مشاهده می‌شود با افزایش غلظت TNT شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی کاهش می‌یابد. خاموشی فلئورسانس نقاط کوانتومی ساخته شده در حضور TNT با استفاده از معادله اشترن-ولمر (۲) بررسی می‌شود [۴۰]:

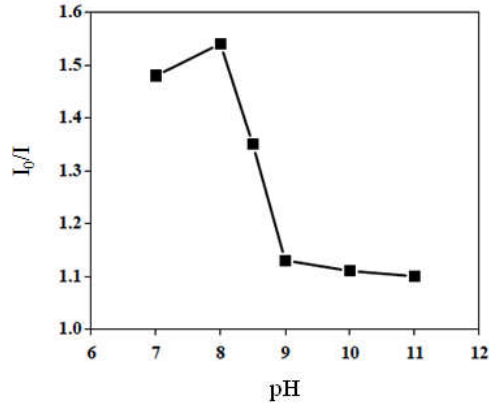
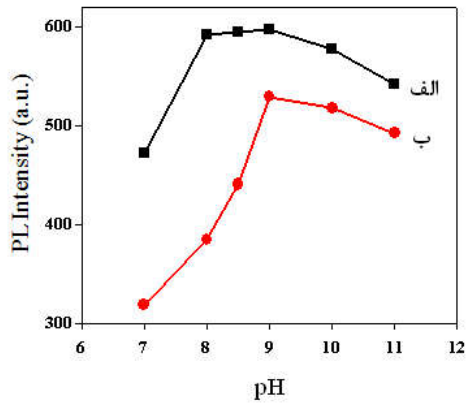
$$I_0/I = 1 + K[Q] \quad (2)$$

در معادله فوق I_0 شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در غیاب TNT و I شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور TNT است، $[Q]$ غلظت ماده خاموش کننده یعنی TNT است. K ثابت خاموشی، شیب نمودار I_0/I در مقابل غلظت خاموش کننده است که واحد آن M^{-1} است. نمودار تغییرات I_0/I بر حسب غلظت TNT در گستره غلظتی $0.6 \mu M$ تا $300 \mu M$ از TNT همان‌طور که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود خطی بوده و ثابت خاموشی $1.293 \times 10^4 M^{-1}$ ، حد تشخیص $0.37 \mu M$ و انحراف استاندارد نسبی (RSD) 3.3% برای پنج اندازه‌گیری در غلظت $140 \mu M$ از TNT برای نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید محاسبه شد:

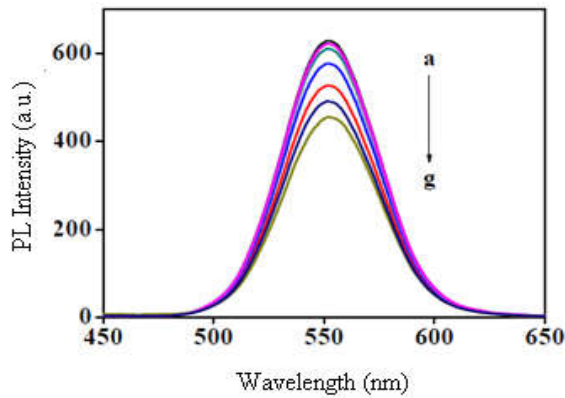
$$I_0/I = 1.009 + 1293 [TNT] \quad (3)$$

برای بررسی گزینش پذیری نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید نسبت به TNT محلول‌هایی با غلظت $140 \mu M$ از ۲- نیترو تولوئن (2NT)، ۴، ۲- دی نیترو تولوئن (2,4DNT) و ۴، ۲- تری نیترو تولوئن (TNT) ساخته شد و تحت شرایط بهینه میزان خاموشی فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۲).

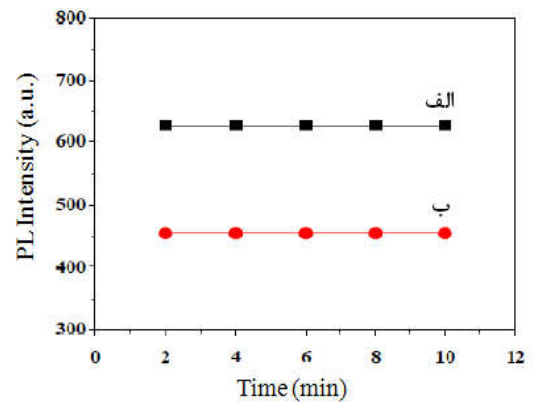
تغییری در طیف جذبی TNT در pHهای اسیدی و قلیایی مشاهده نشد در pHهای بسیار قلیایی TNT تخریب نمی‌شود بلکه کمپلکس میسن هیمرا^۱ تشکیل می‌شود [۳۹]. همچنین، تأثیر pH بر روی طیف‌های نشری نقاط کوانتومی در غیاب و در حضور TNT مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). بر طبق شکل، pHهای مختلف، اثر زیادی بر روی شدت طیف فلئورسانس محلول پایه نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید و همچنین خاموش شدن فلئورسانس توسط TNT دارد. در pHهای اسیدی، احتمال جدا شدن لیگاند از سطح نقاط کوانتومی زیاد است و در نتیجه وجود پیوندهای آزاد بر روی سطح نقاط کوانتومی باعث تنزل شدت طیف فلئورسانس نقاط کوانتومی می‌شود. بنابراین محدوده‌ی pH از ۷ تا ۱۱ بررسی شد. با افزایش pH از 7.0 تا 9.0 شدت فلئورسانس محلول نقاط کوانتومی تا $1/3$ برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد. زیرا در این pHها، پیوند بین کادمیم و تیول محکم‌تر شده و نقص‌های سطحی کاهش یافته و بازدهی ارتقا می‌یابد. در pHهای بیشتر از ۹، شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی افت می‌کند که این به دلیل تشکیل هیدروکسید فلزات واسطه به صورت رسوب است [۱۹]. در مجموع، طیف‌های فلئورسانس و جذب از نقاط کوانتومی نشان می‌دهد که نقاط کوانتومی در pHهای بازی نه تنها پایدار هستند بلکه بازدهی نورتابی‌شان تا $pH=9$ افزایش یافته است (شکل ۷ سمت چپ)). برای تعیین مقدار pH بهینه تحت شرایط غلظت بهینه نقاط کوانتومی به دست آمده از مرحله قبل، تغییرات I_0/I نقاط کوانتومی را بر حسب pH رسم کرده (I_0 شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در غیاب TNT و I شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور TNT است) و $pH=8$ که مقدار I_0/I بالاتری دارد به عنوان pH بهینه انتخاب شده است (شکل ۷ سمت راست)). به منظور بررسی زمان طیف‌سنجی بعد از گذشت ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰ دقیقه شدت فلئورسانس نمونه شاهد و نمونه حاوی $300 \mu M$ محلول TNT برای نقاط کوانتومی اندازه‌گیری شد (شکل ۸ و ۹). با توجه به شکل (۸) با گذشت ۱۰ دقیقه از شروع زمان طیف‌گیری، تغییری در شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور و غیاب TNT مشاهده نشد؛ بنابراین شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی را می‌توان در این محدوده زمانی ثبت کرده و نتایج حاصل در این محدوده زمانی قابل مقایسه با یکدیگر است. از سوی دیگر شکل (۹) نشان می‌دهد که بلافاصله بعد از افزایش TNT شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی کاهش می‌یابد (به دلیل محدودیت دستگاهی امکان بررسی کمی شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور TNT در زمان‌های کمتر از یک دقیقه وجود نداشت، آزمایش به صورت کیفی نیز در زیر نور لامپ UV، انجام شد به محض اضافه کردن TNT (در کمتر از یک دقیقه) به محلول نقاط کوانتومی، کاهش نورتابی نقاط کوانتومی در زیر نور لامپ UV مشاهده شد)، این مطلب برهم‌کنش سریع بین نقاط کوانتومی و TNT را تأیید می‌کند؛ بنابراین این نقاط کوانتومی را می‌توان به عنوان سنسورهایی با عکس‌العمل سریع نسبت به TNT معرفی



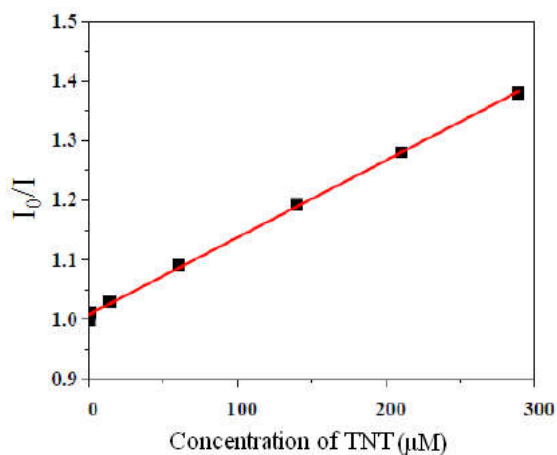
شکل ۷- (چپ) شدت نشر فلوروسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید: (الف) در غیاب و (ب) در حضور TNT. راست) تغییرات I_0/I بر حسب pH نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید (در غلظت $8 \mu\text{M}$ از نقاط کوانتومی و $300 \mu\text{M}$ از TNT)



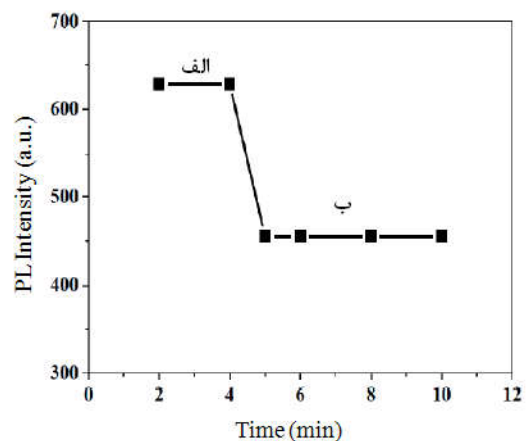
شکل ۱۰- طیف خاموشی فلوروسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در $\text{pH} = 8$ در حضور غلظت های مختلف TNT از a تا g به ترتیب شامل: ۰، ۰/۶، ۱۴، ۶۰، ۱۴۰، ۲۱۰، ۳۰۰ میکرومولار از TNT



شکل ۸- تغییرات شدت فلوروسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید نسبت به زمان: (الف) در غیاب و (ب) در حضور TNT (در $\text{pH} = 8$ و غلظت $8 \mu\text{M}$ از نقاط کوانتومی و $300 \mu\text{M}$ از TNT).



شکل ۱۱- نمودار اشترن- ولمر نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در غلظت های مختلف TNT.

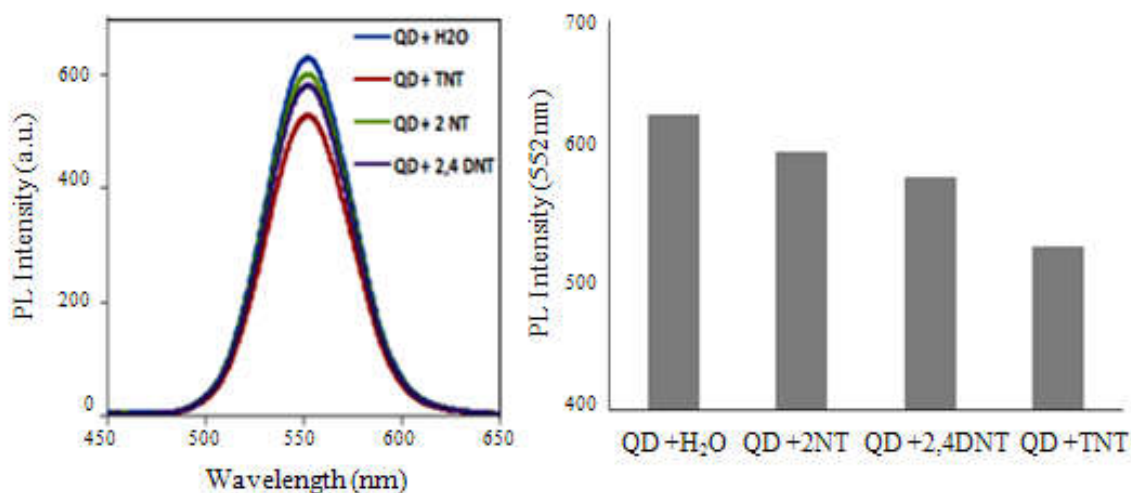


شکل ۹- تأثیر زمان در خاموشی فلوروسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید: (الف) در غیاب و (ب) در حضور TNT

اند که از روش آلی-فلزی برای ساخت آن‌ها استفاده کرده‌اند و سپس با روش تعویض لیگاند نقاط کوانتومی را به محیط آبی منتقل کرده‌اند. در این تحقیق با روشی ساده، زیست سازگار، ارزان و در محیط آبی نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید ساخته شدند که بازدهی نورتابی مناسب و قابل مقایسه با نقاط کوانتومی کادمیم سلنید دارند. همچنین گزینش پذیری و گستره خطی و حد تشخیص به دست آمده با استفاده از این نقاط کوانتومی در مقایسه با کارهای انجام شده بهبود یافته است. با توجه به داده‌های تجزیه‌ای به دست آمده و عکس‌العمل سریع (کمتر از یک دقیقه) نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در مقایسه با دیگر نقاط کوانتومی، می‌توان از این ترکیبات برای ساخت آشکارسازهای سریع مواد منفجره بر پایه فناوری نانو استفاده کرد.

درصد خاموشی فلئورسانس برای نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید با توجه به شکل (۱۲) در حضور ۱۴۰ μM از TNT، 2,4DNT و 2NT به ترتیب ۱۶٪، ۷٪ و ۴٪ به دست آمد. میزان خاموشی فلئورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید برای TNT در مقایسه با 2,4DNT و 2NT بیشترین مقدار است. بنابراین این نقاط کوانتومی گزینش پذیری بیشتری برای TNT در مقایسه با 2,4DNT و 2NT دارند. همچنین در مقایسه با سایر نقاط کوانتومی که تاکنون برای آشکارسازی مواد منفجره استفاده شده است، نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید از میزان خاموشی بالایی برخوردار می‌باشند (جدول ۱).

تاکنون اکثر مقالاتی که برای حسگری TNT بر پایه نقاط کوانتومی منتشر شده‌اند از نقاط کوانتومی کادمیم سلنید (CdSe) استفاده کرده



شکل ۱۲- طیف خاموشی فلئورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید در pH = ۸ در حضور ۱۴۰ μM از ۲- نیترو تولوئن (2NT)، ۴،۲- دی نیترو تولوئن (2,4DNT) و ۶،۴،۲- تری نیترو تولوئن (TNT). در سمت راست نمودار مقایسه‌ای شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور ترکیبات مختلف نیتروآروماتیک در طول موج ۵۵۲ nm.

جدول ۱- مقایسه ثابت خاموشی و گستره خطی غلظت روش پیشنهادی ساخت نقاط کوانتومی (آبی) با برخی از روش‌های گزارش شده در مقالات.

مرجع	گستره خطی (μM)	K (M^{-1}) در حضور TNT	روش ساخت نقاط کوانتومی	ترکیب
[۲۸]	۱۰-۱۰۰	-	روش آلی-فلزی	نقاط کوانتومی CdSe
[۲۹]	۰/۰۴۴-۱/۳۲	-	روش آلی-فلزی	نقاط کوانتومی CdSe/ZnS پوشش داده شده با کراتینین
[۴۱]	-	۱۰۰۰	روش آلی-فلزی	نقاط کوانتومی CdSe پوشش داده شده با نانو کامپوزیت-های درخت سان PAMAM ^۱
[۴۲]	-	۱۱۷۰	-	پلیمرهای آلی مشتق شده پنتی پتیسین ^۲
کار حاضر	۰/۶-۳۰۰	۱۲۹۳	روش آبی	نقاط کوانتومی CdTe پوشش داده شده با TGA

Potential Standoff Explosives Detection Techniques, National Academies Press, Washington DC, USA, 2004.

- [4] Meaney, M. S.; McGuffin, V. L. "Investigation of Common Fluorophores for the Detection of Nitrated Explosives by Fluorescence Quenching"; *Anal. Chim. Acta* 2008, 610, 57-67.
- [5] Chu, F.; Yang, J. "Study of Nitro Aromatic Explosives Sensor Based on Fluorescence Quenching"; *Optik*. 2011, 122, 2246-2248.
- [6] Patra, D.; Mishra, A. K. "Fluorescence Quenching of Benzo [k] Fluoranthene in Poly (Vinyl Alcohol) Film: a Possible Optical Sensor for Nitro Aromatic Compounds"; *Sensor Actuat. B.* 2001, 80, 278-282.
- [7] Gole, B.; Bar, A. K.; Mukherjee, P. S. "Fluorescent Metal-Organic Framework for Selective Sensing of Nitroaromatic Explosives"; *Chem. Commun.* 2011, 47, 12137-12139.
- [8] Meaney, M. S.; McGuffin, V. L. "Luminescence-Based Methods for Sensing and Detection of Explosives"; *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, 391, 2557-2576.
- [9] Tao, S.; Li, G. "Porphyrin-Doped Mesoporous Silica Films for Rapid TNT Detection"; *Colloid Polym. Sci.* 2007, 285, 721-728.
- [10] Bock, C.; Connor, J. A.; Gutierrez, A. R.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G.; Sullivan, B. P.; Nagle, J. K. "Estimation of Excited-State Redox Potentials by Electron-Transfer Quenching. Application of Electron-Transfer Theory to Excited-State Redox Processes"; *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4815-4824.
- [11] Bock, C. R.; Connor, J. A.; Gutierrez, A. R.; Meyer, T. J.; Whitten, D. G.; Sullivan, B. P.; Nagle, J. K. "Application of Electron-Transfer Theory to Excited-State Redox Processes"; *Chem. Phys. Lett.* 1979, 61, 522-525.
- [12] Toal, S. J.; Magde, D.; Trogler, W. C. "Luminescent Oligo (Tetraphenyl) Silole Nanoparticles as Chemical Sensors for Aqueous TNT"; *Chem. Commun.* 2005, 43, 5465-5467.
- [13] Li, P.; Liu, S.; Yan, S.; Fan, X.; He, Y. "A Sensitive Sensor for Anthraquinone Anticancer Drugs and hsDNA Based on CdTe/CdS Quantum Dots Fluorescence Reversible Control"; *Colloid Surface A.* 2011, 392, 7-15.
- [14] Hu, B.; Zhang, L. P.; Chen, M. L.; Chen, M. L.; Wang, J. H. "The Inhibition of Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dots for Glucose Assay"; *Biosens. Bioelectron.* 2012, 32, 82-88.
- [15] Hui-Lin, T. A. O.; Shu-Huai, L. I.; Jian-Ping, L. I. "Fluorescence Resonance Energy Transfer Between Quantum Dots of CdSe and CdTe and Its Application for Determination of Serum Prostate-Specific Antigen"; *Chinese J. Anal. Chem.* 2012, 40, 224-229.
- [16] Gui, R.; An, X.; Su, H.; Shen, W.; Chen, Z.; Wang, X. "A Near-Infrared-Emitting CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots-Based OFF-ON Fluorescence Sensor for Highly Selective and Sensitive Detection of Cd²⁺"; *Talanta* 2012, 94, 257-262.
- [17] Chen, J. L.; Zhu, C. Q. "Functionalized Cadmium Sulfide Quantum Dots as Fluorescence Probe for Silver Ion Determination"; *Anal. Chim. Acta* 2005, 546, 147-153.
- [18] Cao, M.; Liu, M.; Cao, C.; Xia, Y.; Bao, L.; Jin, Y.; Zhu, C. "A Simple Fluorescence Quenching Method for Berberine Determination Using Water-Soluble CdTe Quantum Dots as Probes"; *Spectrochim. Acta A.* 2010, 75, 1043-1046.
- [19] Koneswaran, M.; Narayanaswamy, R. "Mercaptoacetic Acid Capped CdS Quantum Dots as Fluorescence Single Shot Probe for Mercury (II)"; *Sensor Actuat. B.* 2009, 139, 91-96.
- [20] یزدان پناهی، میثم "بررسی خصوصیات نانوکریستال های نقاط کوانتومی، روش های ساخت و کاربرد ها"، اولین همایش ملی نانو مواد و نانوتکنولوژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، اسفند ماه ۱۳۹۰.
- [21] Frasco, M. F.; Chaniotakis, N. "Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors"; *Sensors* 2009, 9, 7266-7286.

۴- نتیجه گیری

عدم ساخت آشکارساز بومی مواد منفجره بر پایه فناوری نانو لزوم تحقیق در زمینه ساخت آشکارسازهای سریع و مدرن مواد منفجره را به دست محققان ایرانی افزایش داده است. در سال های اخیر استفاده از نقاط کوانتومی به دلیل ویژگی های منحصر به فردشان از جمله بازده کوانتومی فلئورسانسی بالا، پایداری نوری عالی، طیف نشری تنظیم پذیر و متقارن باریکی که دارند، کاربرد بسیار زیادی یافته است. این ترکیبات به دلیل بازده فلئورسانسی بالا و نسبت بالای سطح به حجم آن ها در آینده ای نزدیک جایگزین پلیمرهای فلئورسانس کننده و سایر فلئورفورها در ساخت انواع حسگرها خواهند شد. لذا نقاط کوانتومی با خواص نوری منحصر به فردی که دارند انتخاب مناسبی برای آشکارسازی سریع مواد منفجره می باشند. در این پژوهش از روش آبی سازگار با محیط زیست برای ساخت نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید استفاده شد و نقاط کوانتومی با اندازه ۲/۸ nm ساخته شد و تحت شرایط بهینه (pH=۸ و غلظت نقاط کوانتومی = ۸ μM) شدت فلئورسانس نقاط کوانتومی در حضور ۲، ۴، ۶- تری نیترو تولون (TNT) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که فلئورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید با افزایش غلظت محلول آبی TNT کاهش می یابد. فلئورسانس نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید به واسطه انتقال الکترون از نقاط کوانتومی به مولکول های TNT که کمبود الکترون دارند، کاهش می یابد. با استفاده از معادله اشترن - ولمر ثابت خاموشی $1.29 \times 10^4 M^{-1}$ در گستره خطی $0.06 \mu M$ تا $300 \mu M$ برای نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید به دست آمد که نشان دهنده خاموشی بسیار بالای نقاط کوانتومی ساخته شده در حضور TNT است. همچنین حد تشخیص $0.037 \mu M$ و انحراف استاندارد نسبی (RSD) ۳/۳٪ برای پنج اندازه گیری در غلظت $140 \mu M$ از TNT برای نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید محاسبه شد. با توجه به خاموشی سریع (کمتر از یک دقیقه) و گزینش پذیری مناسب، لذا می توان از نقاط کوانتومی کادمیم تلوراید پوشش داده شده با تیوگلیکولیک اسید و نتایج حاصل از این پژوهش برای ساخت آشکارسازهای سریع و مدرن بومی بر پایه فناوری نانو استفاده کرد.

مراجع

- [1] Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) Methods for Explosive Detection at Standoff (MEDS), Solicitation Number: DARPA-BAA-13-01, Stanford, California, USA, p. 129.
- [2] Fido-Portable-Explosive-Detector, Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA), <http://www.tha.co.th/en/explosive-detection-system/29>.
- [3] Board on Chemical Sciences and Technology, Division on Earth and Life Studies, National Research Council, Existing and

- [32] Guo, J.; Yang, W.; Wang, C. "Systematic Study of the Photoluminescence Dependence of Thiol-Capped CdTe Nanocrystals on the Reaction Conditions"; *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 17467-17473.
- [33] Hemmateenejad, B.; Shamsipur, M.; Khosousi, T.; Shanehsaz, M.; Firuzi, O. "Antioxidant Activity Assay Based on the Inhibition of Oxidation and Photobleaching of L-Cysteine-Capped CdTe Quantum Dots"; *Analyst.* 2012, 137, 4029-4036.
- [34] Liu, Y.; Chen, W.; Joly, A. G.; Wang, Y.; Pope, C.; Zhang, Y.; Sherwood, P. "Comparison of Water-Soluble CdTe Nanoparticles Synthesized in Air and in Nitrogen"; *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 16992-17000.
- [35] Bao, H.; Gong, Y.; Li, Z.; Gao, M. "Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core-Shell Structure"; *Chem. Mater.* 2004, 16, 3853-3859.
- [36] Yu, W. W.; Qu, L.; Guo, W.; Peng, X. "Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals"; *Chem. Mater.* 2003, 15, 2854-2860.
- [37] Zhang, B. H.; Wu, F. Y.; Wu, Y. M.; Zhan, X. S. "Fluorescent Method for the Determination of Sulfide Anion with ZnS: Mn Quantum Dots"; *J. Fluores.* 2010, 20, 243-250.
- [38] Wang, Y.; Liu, S. "One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdTe Quantum Dots Using Sodium Tellurite as Tellurium Source in Aqueous Solution"; *J. Chil. Chem. Soc.* 2012, 57, 1109-1112.
- [39] Bernasconi, C. F. "Kinetic and Spectral Study of Some Reactions of 2, 4, 6-Trinitrotoluene in Basic Solution. I. Deprotonation and Janovsky Complex Formation"; *J. Org. Chem.* 1971, 36, 1671-1679.
- [40] Lakowicz, J. R. (Ed.). "Principles of Fluorescence Spectroscopy"; Springer Science & Business Media, 2013, pp.186-187.
- [41] Algarra, M.; Campos, B. B.; Miranda, M. S.; da Silva, J. C. E. "CdSe Quantum Dots Capped PAMAM Dendrimer Nanocomposites for Sensing Nitroaromatic Compounds"; *Talanta* 2011, 83, 1335-1340.
- [42] Sohn, H.; Sailor, M. J.; Magde, D.; Trogler, W. C. "Detection of Nitroaromatic Explosives Based on Photoluminescent Polymers Containing Metalloles"; *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3821-3830.
- [22] Kuang, H.; Zhao, Y.; Ma, W.; Xu, L.; Wang, L.; Xu, C. "Recent Developments in Analytical Applications of Quantum Dots"; *TrAC-Trend Anal. Chem.* 2011, 30, 1620-1636.
- [23] Costa-Fernández, J. M.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A. "The Use of Luminescent Quantum Dots for Optical Sensing"; *TrAC Trend Anal. Chem.* 2006, 25, 207-218.
- [24] Molnár, M.; Ning, Z. J.; Chen, Y.; Friberg, P.; Gan, L. M.; Fu, Y. "Effects of K⁺ and Na⁺ Ions on the Fluorescence of Colloidal CdSe/CdS and CdSe/ZnS Quantum Dots"; *Sensor Actuat. B.* 2011, 155, 823-830.
- [25] Ma, Y.; Wang, S.; Wang, L. "Nanomaterials for luminescence Detection of Nitroaromatic Explosives"; *TrAC Trend Anal. Chem.* 2015, 65, 13-21.
- [26] Freeman, R.; FINDER, T.; Bahshi, L.; Gill, R.; Willner, I. "Functionalized CdSe/ZnS QDs for the Detection of Nitroaromatic or RDX Explosives"; *Adv. Mater.* 2012, 24, 6416-6421.
- [27] Pazhanivel, T.; Nataraj, D.; Devarajan, V. P.; Mageshwari, V.; Senthil, K.; Soundararajan, D. "Improved Sensing Performance from Methionine Capped CdTe and CdTe/ZnS Quantum Dots for the Detection of Trace Amounts of Explosive Chemicals in Liquid Media"; *Anal. Methods* 2013, 5, 910-916.
- [28] Shi, G. H.; Shang, Z. B.; Wang, Y.; Jin, W. J.; Zhang, T. C. "Fluorescence Quenching of CdSe Quantum Dots by Nitroaromatic Explosives and Their Relative Compounds"; *Spectrochim. Acta A.* 2008, 70, 247-252.
- [29] Carrillo-Carrión, C.; Simonet, B. M.; Valcárcel, M. "Determination of TNT Explosive Based on its Selectively Interaction with Creatinine-Capped CdSe/ZnS Quantum Dots"; *Anal. Chim. Acta* 2013, 792, 93-100.
- [30] Chen, Y.; Chen, Z.; He, Y.; Lin, H.; Sheng, P.; Liu, C.; Cai, Q., "L-Cysteine-Capped CdTe QD-Based Sensor for Simple and Selective Detection of Trinitrotoluene"; *Nanotechnology* 2010, 21, 125502.
- [31] Talapin, D. V.; Haubold, S.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. "A Novel Organometallic Synthesis of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals"; *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 2260-2263.