

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای قالب مولکولی
شناسایی مواد منفجره
روش قالب‌گیری مولکولی

پلیمرهای قالب مولکولی به عنوان شناساگر مواد منفجره

عباس کبریتیچی*

تهران، دانشگاه جامع امام حسین(ع)، دانشکده و پژوهشکده فنی - مهندسی، گروه
مهندسی شیمی، مرکز علم و فناوری موسم

چکیده ...

قالب‌گیری مولکولی روشی است که به موجب آن می‌توان در پلیمرهای مصنوعی محل‌های شناسایی گزینشی ایجاد کرد. پلیمرهای قالب مولکولی به علت توانایی در تشخیص مولکولی دقیق، کاربرد در زمینه‌های مختلف علوم از جمله جداسازی فاز جامد، کروماتوگرافی و حسگرهای شیمیایی مورد توجه قرار گرفته‌اند. حسگر شیمیایی ابزاری است که اطلاعات شیمیایی مانند غلظت یک جزء یا کل اجزای موجود در نمونه را به‌علاوه مفید قابل تحلیل تبدیل می‌کند. در این پژوهش به کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی به‌عنوان حسگر شیمیایی مواد منفجره پرداخته شده است. این حسگرها می‌توانند بر پایه میکروبالانس بلور کوارتز، رامان یا نانو ساختارها استوار هستند. بیشترین مومنر عاملی مورد استفاده در پلیمرهای قالب مولکولی متاکریلیک (MAA) اسید است که با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (EGDMA) برای شناسایی ترکیبات نیتروآروماتیکی نظیر تری‌نیتروتولون (TNT) به کار رفته است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

a.kebritchi@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

(SPE) [۱۳-۱۵]، نسخه‌های مصنوعی آنتی‌بادی‌ها به عنوان اجزای ایمنی سنجی [۱۶-۱۸] و گیرنده‌های مصنوعی (حسگر) [۱۹-۲۱] از مهم‌ترین کاربردهای پلیمرهای قالب مولکولی هستند. در دسترس بودن مواد، هزینه کم، دوام و استحکام از مزایای پلیمرهای قالب مولکولی با کاربرد حسگر است [۲۲]. اجزای سازنده پلیمرهای قالب مولکولی شامل مونومر عاملی، مونومر غیرعاملی (قالب)، مولکول الگو، عامل شبکه‌ای کننده، آغازگر و حلال است [۵]. سازوکارهای قالب‌گیری مولکولی به صورت قالب‌گیری کووالانسی [۲۳]، غیرکووالانسی [۱۰] و نیمه‌کووالانسی [۱۲] است. شکل ۱ طرحواره‌ای از مراحل فرآیند قالب‌گیری مولکولی را نشان می‌دهد.

الف) اتصال مولکول هدف (الگو) به مونومر: مولکول‌های هدف به عنوان الگوهایی برای آرایش فضایی مونومرهای عاملی، عمل می‌کنند. چنین آرایشی تابعی از قدرت برهم‌کنش مونومرها و مولکول الگو است.

ب) پلیمر شدن: پلیمر شدن، سبب حفظ دائمی آرایش مکانی مونومرها می‌شود. پلیمر شدن معمولاً با روش‌های توده‌ای (Bulk Polymerization) [۲۴-۲۶]، رسوبی [۲۷]، تعلیقی (Suspension Polymerization) [۲۷، ۲۹، ۳۰]، مینی امولسیون [۳۱]، متورم چند مرحله‌ای (Multistep Swelling Polymerization) [۲۷، ۲۸، ۳۲]، هسته‌پوسته [۳۳] و سل-ژل [۳۴] انجام می‌شود.

ج) استخراج الگو: به منظور ایجاد حفره‌های خالی

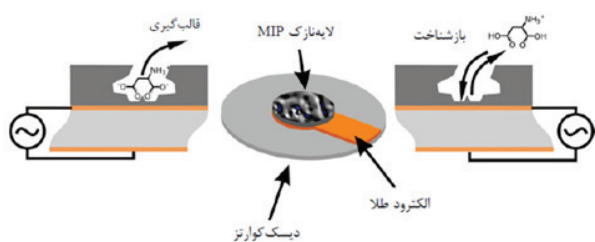
کاربرد فناوری قالب‌گیری مولکولی در علوم مختلف پیشینه‌ای ۴۰ ساله دارد. خلاصه‌ای از تاریخچه قالب‌گیری مولکولی در جدول ۱ ارائه شده است. از نظر مفهومی، این روش شامل ساخت مواد مصنوعی (غیر زنده) با قابلیت اتصال انتخابی به مولکول‌های هدف است [۱، ۲]. قالب‌گیری مولکولی روشی است که به موجب آن می‌توان در پلیمرهای مصنوعی محل‌های شناسایی گزینشی (Selective Recognition Sites) ایجاد کرد. به عبارت دیگر، قالب‌گیری مولکولی، فرآیندی با هدف سنتز پلیمرهای شناساگر مولکول‌های خاص است [۳]. با استفاده از روش قالب‌گیری مولکولی پلیمری (Molecular Imprinting Polymers) با استفاده از پلیمر که در آن منافذی با شکل دقیق حکاکی شده است، گیرنده‌های مصنوعی به وجود آورد که امکان شناسایی دقیق مولکولی را فراهم می‌کنند [۴].

۲ پلیمرهای قالب مولکولی

پلیمرهای قالب مولکولی دارای حفره‌های تشخیص ویژه با تمایل شیمیایی بالا برای جذب مولکول‌های هدف در شبکه پلیمری هستند. این کارایی با تشکیل شبکه پلیمری با عامل شبکه‌ای کننده (Cross-Linked Agent) بین مونومر عاملی (Functional Monomers) و ترکیب هدف (الگو) به دست می‌آید [۱۲]. استخراج فاز جامد ((Solid Phase Extraction

جدول ۱ تاریخچه قالب‌گیری مولکولی

سال	محقق	کاربرد	مرجع
۱۹۳۰	پولیاکف (Polyakov)	توان اتصال ترجیحی سیلیکا به حلال	[۵]
۱۹۴۰	پائولینگ (Linus Pauling)	قالب‌گیری آنتی‌بادی‌های هم‌شکل و هم‌اندازه آنتی‌ژن‌ها	[۶]
۱۹۴۹	دیکی (Frank Dickey)	جاذب‌های اختصاصی رنگ‌ها با استفاده از سیلیکا	[۷]
۱۹۵۰-۱۹۶۰	محققین مختلف	فاز جامد کروماتوگرافی	[۵]
۱۹۷۷	ولف (Günter Wulff)	سنتز پلیمرهای قالب مولکولی به روش کووالانسی	[۸]
۱۹۷۸	شیا (Shea)	ساخت گیرنده‌های مصنوعی بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی	[۹]
۱۹۸۱	موسباخ (Klaus Mosbach)	قالب‌گیری مولکولی به روش غیرکووالانسی	[۱۰]
۱۹۸۴	موسباخ	تشکیل مجتمع‌های پیش پلیمر با استفاده از برهمکنش‌های غیرکووالانسی	[۱۱]



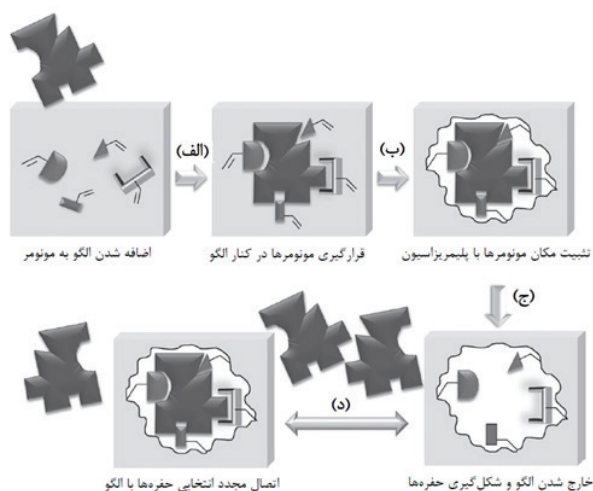
شکل ۲ طرحواره نحوه تشخیص به وسیله QCM پوشش داده شده با MIP [۴۵]

و جرم آن را افزایش می‌دهد و در نتیجه موجب کاهش فرکانس رزونانس آن می‌شود. با این تغییر می‌توان گاز مورد نظر را شناسایی کرد. فرکانس با جرم جذب شده توسط پلیمر نسبت عکس دارد. یکی از مزیت‌های اصلی حسگر QCM که امکان تهیه گونه‌های متنوعی از این نوع حسگر شده است، توانایی کنترل گزینش‌پذیری با اعمال پلیمرهای مختلف بر روی بلور کوارتز است [۴۴]. در شکل ۲ نحوه عملکرد این نوع حسگرها نشان داده شده است.

۳-۲ طیف نگاری رامان با پایه MIP

طیف نگاری رامان یکی از روش‌های طیف نگاری بر اساس پراکندگی غیرالاستیک نور تک رنگ لیزر است. هنگامی که نور تک رنگ لیزر، به نمونه برخورد می‌کند، بخشی از نور پراکنده می‌شود. در نور پراکنده شده علاوه بر فرکانس نور فرودی (پراکندگی ریلی) تابش‌هایی در فرکانس‌های متفاوت نیز مشاهده می‌شود که پراکندگی رامان نامیده می‌شود. میزان اختلاف فرکانس نور تابشی و پراکنده شده، به فرکانس نوسان پیوندهای اتمی موجود در ماده مورد مطالعه بستگی دارد. لذا می‌توان با ثبت میزان پراکندگی در هر فرکانس به ساختار مولکولی نمونه پی برد. به این ترتیب طیف رامان می‌تواند به عنوان اثر انگشت نمونه به کار گرفته شود. این ویژگی طیف سنجی رامان، آن را به ابزاری قدرتمند در شناسایی مواد منفجره بدل ساخته است [۴۶].

دو روش برای افزایش شدت طیف عادی پراکندگی رامان و ایجاد طیف ارتقا یافته پراکندگی سطحی رامان (Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)) وجود دارد. اولی عبارت است از افزایش پراکندگی رامان توسط جذب مولکول‌های مورد بررسی در سطوح زیر فلزی و دیگری مجاورت مولکول‌های مورد مطالعه در شکاف‌ها و رخنه‌های موجود در نانوساختارها [۴۷].



شکل ۱ طرحواره مراحل قالب‌گیری مولکولی (الف) اتصال مولکول هدف (الگو) به مونومر (ب) پلیمر شدن (ج) استخراج الگو (د) اتصال مجدد اجزای حفره‌ها با الگو مولکول هدف (الگو) [۵]

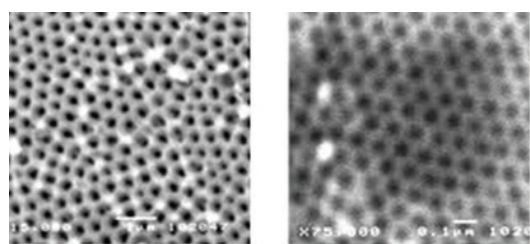
(قالب‌گیری شده) در شبکه پلیمری که مکمل مولکول الگو از نظر اندازه، شکل و گروه‌های عاملی هستند. استخراج می‌تواند توسط سوکسله (Soxhlet Extraction) [۳۵، ۳۶]، مایع تحت فشار (Pressurized (Fluid Extraction) [۳۷]، امواج ماکروویو [۳۸]، ماورای صوت [۳۹-۴۱] و سیال فوق بحرانی [۴۲] صورت پذیرد. (د) اتصال مجدد مولکول هدف (الگو): زمانی که مولکول هدف و پلیمر دوباره در تماس با هم قرار می‌گیرند.

۳ حسگرهای شناساگر مواد منفجره بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی

۳-۱ حسگرهای میکروبالانس بلور کوارتز (Quartz Crystal Microbalance QCM)

این حسگرها هسته بلوری پیزوالکتریک دارند. هر لایه‌ای که بر روی این بلور نشانداده شود در صورتی که میرایی نداشته باشد، باعث افزایش جرم و به بیانی قطر بلور و در نتیجه باعث کاهش فرکانس ذاتی این بلور می‌شود. فرکانس نوسان بلور کوارتز تا حدودی وابسته به ضخامت آن است. با در نظر گرفتن برخی فرض‌ها برای ساده‌سازی می‌توان تغییر در فرکانس را به تغییر در جرم ماده رسوب شده ارتباط داد [۴۳].

در طول ساخت حسگر، پوششی از پلیمر قالب مولکولی به عنوان ماده حس‌کننده مؤثر بر روی دیسک قرار می‌گیرد. در زمان کار، نمونه‌هایی از گاز، جذب سطح پلیمر می‌شود



حفره‌های ۲۰۰ نانومتری

حفره‌های ۷۰ نانومتری

شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی غشای آلومینا [۵۰]

حدود ۳ میکرو مولار است [۴۸].

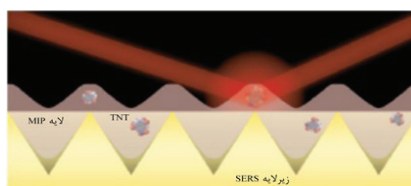
۳-۳ نانوساختارها با پایه MIP

اساس استفاده از MIP در نانوساختارهای شامل نانولوله‌ها، نانوسیم‌ها، نانوکره‌ها و ... ثابت کردن (Immobilization) کووالانسی الگو بر روی نانوساختارهای جامد است. برای این منظور از غشای آلومینا استفاده می‌شود (شکل ۵). آلومینای آندی متخلخل، به دلیل تقارن شش وجهی سلول‌ها، نانوساختاری با چگالی و فشردگی بالا است. تعداد حفره‌هایی غشای آلومینا نمایانگر یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آن است [۴۹].

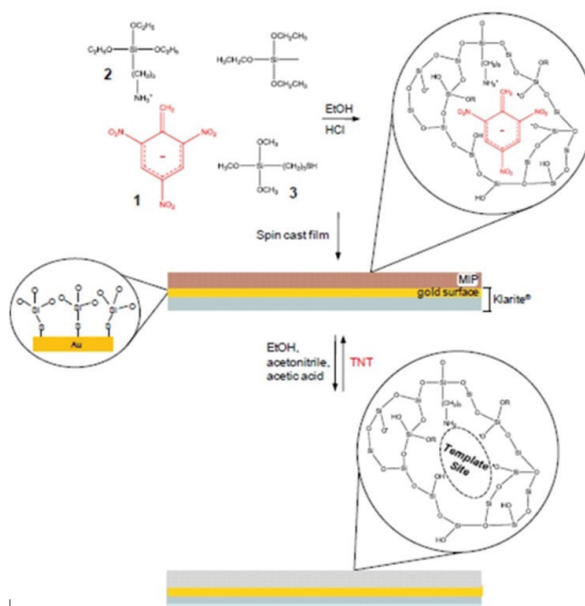
قطر حفرات غشای آلومینایی مورد نیاز برای ساخت نانوسیم یا نانولوله برای تهیه شناساگر هیبریدی نانوساختار MIP بایستی در حدود ۷۰ نانومتر (قطر متوسط زیر ۱۰۰ نانومتر) باشد.

اندازه حفره، فاصله بین حفره‌ها و نسبت منظر (Aspect Ratio)، عامل‌های ساختاری مهم در انتخاب غشای آلومینا برای کاربردهایی در ابعاد نانو هستند. روش‌های عامل‌دار کردن (Functionalization) سطحی شیمیایی و زیستی برای افزایش حلالیت و ایجاد پیوندهای کووالانسی و غیرکووالانسی در این ساختارها گسترش یافته است. به منظور آشکار شدن پیوندهای Al-O موجود در سطح دیواره حفره‌های غشا، ابتدا آن را در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تاب‌کاری (Anneal) کرده سپس آلومینا را با ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان (APTS) (3-Aminopropyltrimethoxysilane)، اتانول و محلول بافر سدیم استات شستشو می‌دهند. عامل‌دار کردن دیواره حفره‌های آلومینا با پخت در ۱۵۰ درجه به مدت دو ساعت صورت می‌گیرد و تک لایه APTS در دیواره حفره‌ها ایجاد می‌شود [۴۹].

آلومینای تک لایه APTS در TNT حل شده در مخلوط استونیتریل/اتانول برای ۶ ساعت قرار می‌گیرد. به این ترتیب مولکول‌های TNT بر روی لایه APTS قرار



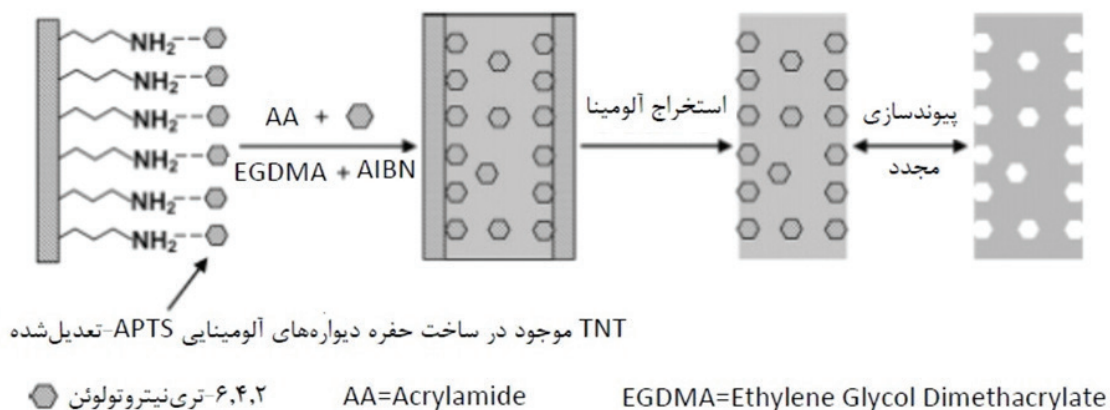
شکل ۳ حسگری MIP-SERS از نمای جانبی [۴۸]



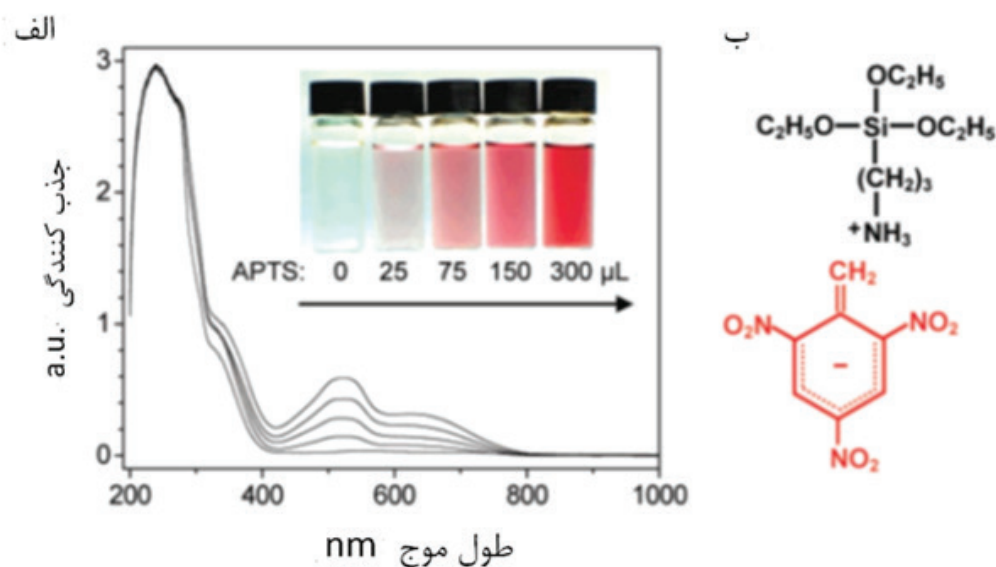
شکل ۴ فرآیند تشکیل MIP-SERS [۴۸]

شکل ۳ لایه ((SERS Substrate)) با آرایش شبکه‌ای (Grid Pattern) و فیلم MIP پوشش داده شده بر روی آن و سطح مقطع واکنش میان اشعه تابیده شده بر روی پوشش MIP را نشان می‌دهد.

هولت آف (Holthoff) و همکارانش، سل دوپه شده با TNT (به عنوان مولکول الگو) حاصل از پلیمره شدن APTES (به عنوان منومر عاملی)، MPTMS و C1-TriEOS (Methyltriethoxysilane) (به ترتیب به عنوان منومرهای سازه‌ای و عامل شبکه‌ای کننده) را در حلال پروژنیک استونیتریل (Acetonitrile) به روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی لایه کارلیت (Klarite) پوشش داده، پس از حذف الگو برای شناسایی TNT به کار گرفته‌اند (شکل ۴). ثابت تجزیه (Dissociation Constant) این حسگر $10^{-5} \times (2/3 \pm 0/3)$ است. این مقدار ثابت تجزیه به این معنی است که تجزیه کمپلکس MIP و نمونه بسیار کند و در نتیجه بسیار پایدار بوده، حد شناسایی آن در



شکل ۷ طرحواره قراردادن مولکول TNT در دیواره حفرات اصلاح شده با APTS و به دنبال آن ساخت نانورشته‌های قالب‌گیری TNT با نسبت بالایی از محل‌های سطحی قالب‌گیری شده [۴۹]



شکل ۶ برهم‌کنش اسید-باز بین مولکول TNT و APTS (الف) بررسی طیف جذبی UV-vis با اضافه کردن مقداری از APTS به ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۱ میلی‌مولار TNT تغییر رنگ را طی این افزایش نشان می‌دهد. (ب) طرحواره واکنش بین TNT و APTS و تشکیل کاتیون APTS و آنیون TNT [۵۱]



شکل ۸ طرحواره سازوکار قالب‌گیری مولکولی برای مولکول TNT در ماتریس سیلیکا از طریق جفت کردن آنیون-کاتیون و واکنش انعقاد [۵۱]

می‌گیرند. طیف جذبی UV-vis در شکل ۶ نشان دهنده واکنش اسید-باز بین مولکول‌های TNT و APTS و وجود زوج آنیون-کاتیون TNT^- و RNH_3^+ در محلول و در دیواره غشای آلومینای اصلاح شده با APTS است [۵۱]. برای تهیه نانوسیم، در نهایت آلومینای اصلاح شده با APTS مطابق شکل ۷ در محلول اکریلید آمید و EGDMA و مولکول الگو و AIBN قرار می‌گیرد تا شبکه پلیمری MIP کاملاً درون حفره‌های آلومینا را پر نماید. پس از حذف الگو با حلال‌های استخراج و حذف غشای آلومینا با محلول‌های انتخابی مناسب، نانوسیم با پایه MIP برای شناسایی مواد منفجره تهیه می‌شود [۴۹].

برای تهیه نانولوله قالب مولکولی از روش سل-ژل (Sol-Gel) استفاده می‌شود. مطابق شکل ۸ محلول TEOS و اتانول و بافر استات سدیم به محلول قرمز رنگ TNT و APTS و استونیتریل اضافه می‌شوند تا پیش ماده سل-ژل سیلیکا تهیه شود، سپس آلومینای اصلاح شده با APTS در این محلول به مدت ۳ ساعت قرار می‌گیرد تا درون حفره‌ها کاملاً پر شود و قالب‌گیری انجام شود. سپس غشای از محلول خارج و زل شدن در آن انجام می‌شود. غشای آلومینایی در اسید فسفریک حل و نانولوله‌های رها شده با آب شستشو داده می‌شوند [۵۱].

۴ بررسی پژوهش‌های مختلف

نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در شناسایی مواد منفجره در جدول ۲ خلاصه شده است.

مونومر عاملی استفاده شده در تحقیقاتی مورد بررسی، متاکریلیک اسید MAA، اکریل آمید AAM، متاکریل آمید MAM، فنیل تری متوکسی سیلان PTMS، آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان APTES، بیس آنیلین و ۲- (تری سیلیل اتیل) پیریدین -TMSE-Pyr است. از مونومرهای عاملی ذکر شده فقط سه مورد AAM، MAA و APTES در بیش از یک تحقیق مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین معمولاً از

از ۳۵ کار تحقیقاتی ارائه شده در جدول ۲ در ۱۷ مورد، از اتیلن گلیکول دی متاکریلات (EGDMA) به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده استفاده شده است که نشان می‌دهد این عامل شبکه‌ای کننده ساختار سه‌بعدی حفره قالب‌گیری شده در پلیمر MIP را به خوبی حفظ می‌کند. روش‌های مبدل‌سازی استفاده شده، QCM، پلیمرهای نشان‌دار شده با فلورسانس و ولتامتری بوده است. حد شناسایی نیز تا ۵۰ ppb گزارش شده است. در زمینه شناسایی مواد منفجره، استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی یکی از روش‌های شناسایی با توانایی تشخیص نوع ماده است که توانایی گزینش‌پذیری و قدرت تشخیص مولکولی بسیار بالایی دارد.

جدول ۲ نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از MIP در آشکارسازی مواد منفجره

ردیف	سال	حد شناسایی LOD	روش مبدلسازی	روش پلیمره شدن	آغازگر	شبکه کننده	مونومر عاملی	مولکول الگو	مولکول هدف
[52]	2006	-	-	bulk & precipitation	AIBN(Cold or Photochemical & Thermal)	EGDMA	MAA	trans-aconitic acid	TNT
[53]	2004	-	-	5 Methods	DMPAP	EGDMA	MAA	PRPN	PRPN
[54]	2010	3 μ M	SERS	Bulk	HCl	C1 TriEOS + MPTMS	APTES	TNT	TNT
[55]	2012	1×10^{-8} mol/L	SPR	-	AIBN	EGDMA	AA	TNT	TNT
[56]	2011	1 Hz/ng	PZT	precipitation	AIBN	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[57]	2012	-	QCM	-	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[58]	2007	150 μ g/g MIP	QCM	suspension	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA or AAM	TNT	TNT&2,4-DNT
[59]	2009	150 μ g/g MIP	QCM	suspension	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[60]	2007	5 μ g/L	IOW	bulk	TBAF	BTEB	TMSE-Pyr	Synthesized Template	TNT
[49]	2006	5×10^{-5} M	UV-Vis	precipitation	AIBN	EGDMA	AAM	TNT	TNT
[51]	2008	5×10^{-5} M	UV-Vis	precipitation	sodium acetate buffer(pH,5.1) and CTAB	TEOS	APTES	TNT	TNT
[61]	2008	46 ng/ L	Voltametry	-	-	Au Nanoparticles	PATP+2-mercaptoethane sulfonic acid	Picric Acid	TNT
[62]	2010	12 fM	SPR	-	-	Au Nanoparticles	Bisaniline	Kemp's acid	RDX
[63]	2011	200-400 fM	SPR	-	-	Au nanoparticles	Bisaniline	(1)Citric acid (2) Maleic acid or Fumaric acid	“(1)PETN or NG (2)EGDN”
[64]	2009	2.5×10^{-8} M/L	FTIR	suspension	AIBN	EGDMA	AAM	DNB	DNB
[65]	2009	-	FtTIR	precipitation	AIBN	AN & 0.01% EDGMA	MAM	TNT, DNT	TNT, DNT
[66]	2009	0.2-0.3 ng TNT per mg MIP	-	suspension	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[67]	2010	1.5 nM	Voltametry	-	AIBN	EGDMA	MAA	TNT	TNT
[68]	2010	40.7 μ M	Fluorescent-Labeled MIP	Bulk	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT, DNT	TNT, DNT
[69]	2010	-	Fluorescent-Labeled MIP	precipitation	UV starter with UV point lamp	EGDMA	MAA	TNT, DNT	TNT, DNT
[70]	2011	0.1 μ M	Fluorescent-Labeled MIP	precipitation	AIBN	EGDMA	MAA	TNT, DNT	TNT, DNT

جدول ۲ (ادامه) نتایج تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی استفاده از MIP در آشکارسازی مواد منفجره

ردیف	سال	حد شناسایی LOD	روش مبدلسازی	روش پلیمره شدن	آغازگر	شبکه کننده	مونومر عاملی	مولکول الگو	مولکول هدف
[71]	2010	-	-	Bulk	Ammonia	TEOS	PTMS	DNT	DNT
[72]	2011	7.33 nM	Voltametry	-	AIBN	EGDMA	AAM	DNB	DNB
[73]	2012	-	-	core-shell	AIBN	EGDMA	AAM	TNT	TNT
[74]	2012	< 50 ppb	IMR-MS/ GC-MS	-	-	EGDMA	MAAM	TNT	DNT
[75]	2011	5.4	QCM	-	-	-	Butanethiol	DNT	DNT
[76]	2010	1 pM	SERS	coupling polymerization	UV starter with UV point lamp	DMAB	PATP	TNT	TNT
[77]	2011	1.3 nM	EQCM (Voltametry)	-	-	-	Dodecanethiol	TNT	TNT
[78]	2009	10 fM	SPR	Electropolymerization	-	Au Nanoparticles	Bisaniline	TNT	TNT
[79]	2011	20 pM 0.1 µg/L	Voltametry	-	AIBN	TRIM	AM and GMA as pro-hydrophilic co-monomer	2,4-DNP	2,4-DNP
[80]	2010	2.4 µg/L	Optical spectroscopy	-	-	BTEB	TMSE-Pyr	TNT	TNT
[81]	2007	-	Fluorescent MIP	Emulsion polymerization	ZrCp ₂ HCl	Synthesis Conjugated Polymers	ppV	TNT	TNT
[82]	2013	0.02 to 0.76 µM	EQCM (Voltametry)	Electropolymerization	-	tris([2,2'-bithiophen]-5-yl)methane	bis(2,2'-bithienyl)-(4-aminophenyl)methane	NT's (nitroaromatic compounds)	NT's (nitroaromatic compounds)
[83]	2014	-	UV-vis	suspension	HCl	Glutaraldehyde	PVA	TNT, DNT	TNT, DNT
[84]	2011	TNT 10 ppb; DNT 180 ppb	UV-vis	-	HCl	BTME	BTPN	TNT, DNT	TNT, DNT

۵ نتیجه گیری

حلال پروژنیک: استونیتریل یا کلروفرم
روش استخراج مولکول الگو: استخراج با حلال و
سوکسله و شستشوی پلیمر
حلال استخراج مولکول الگو: مخلوطی از متانول و
اتانول به همراه مقداری اسید استیک یا اتانول و
استونیتریل به همراه مقداری اسید استیک.

رایج ترین اجزای تشکیل دهنده پلیمر قالب مولکولی
برای شناسایی ترکیبات نیترو آروماتیک انفجاری که
TNT مهم ترین آن ها است، عبارت اند از:
مونومر عاملی: متاکریلیک اسید MAA
مولکول الگو: TNT
عامل شبکه کننده: اتیلن گلیکول دی متاکریلات EGDMA

مراجع

1. Mayes A., Whitcombe M., Synthetic Strategies for the Generation of Molecularly Imprinted Organic Polymers, *Advanced drug delivery reviews*, 57, 1742-1778, **2005**.
2. Spivak D.A., Optimization, Evaluation, and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57, 1779-1794, **2005**.
3. Haupt K., Mosbach K., Plastic Antibodies: Developments and Applications, *Trends in Biotechnology*, 16, 468-475, **1998**.
4. Fischer E., Einfluss Der Configuration auf die Wirkung der Enzyme, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **27**, 2985-2993, **1894**.
5. Alvarez Lorenzo, C., Concheiro A., Handbook of Molecularly Imprinted Polymers, Smithers Rapra Publishing, **2014**.
6. Pauling, L., A Theory of the Structure and Process of Formation of Antibodies. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 2643-2657, **1940**.
7. Dickey F.H., The Preparation of Specific Adsorbents, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 35, 227-229, **1949**.
8. Wulff G., Gross T., Schönfeld R., Enzyme Models Based on Molecularly Imprinted Polymers with Strong Esterase Activity, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36, 1962-1964, **1997**.
9. Shea K.J., Thompson E., Template Synthesis of Macromolecules. Selective Functionalization of an Organic Polymer, *The Journal of Organic Chemistry*, 43, 4253-4255, **1978**.
10. Arshady R., Mosbach K., Synthesis of Substrate-Selective Polymers by Host-Guest Polymerization. *Die Makromolekulare Chemie*, 182, 687-692, **1981**.
11. Andersson L., Sellergren B., Mosbach K., Imprinting of Amino Acid Derivatives in Macroporous Polymers, *Tetrahedron Letters*, 25, 5211-5214, **1984**.
12. Komiyama, M., Takeuchi, T., Mukawa, T., Hiroyuki

- Asanuma, H., Molecular Imprinting: from Fundamentals to Applications, Wiley-VCH, **2003**.
13. Rashid B.A., Briggs R. J., Hay J. N., Stevenson D., Preliminary Evaluation of a Molecular Imprinted Polymer for Solid-Phase Extraction of Tamoxifen, *Anal. Commun*, 34, 303-306, **1997**.
 14. Sellergren B., Polymer-and Template-Related Factors Influencing the Efficiency in Molecularly Imprinted Solid-Phase Extractions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 164-174, **1999**.
 15. Stevenson D., Molecular Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 154-158, **1999**.
 16. Haupt K., Molecularly Imprinted Sorbent Assays and the Use of Non-Related Probes, *Reactive and Functional Polymers*, 41, 125-131, **1999**.
 17. Owens P.K., Karlsson L., Lutz E.S.M., Andesson L.I., Molecular Imprinting for Bio-and Pharmaceutical Analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 146-154, **1999**.
 18. Ye L., Cormack P.A., Mosbach K., Molecularly Imprinted Monodisperse Microspheres for Competitive Radioassay, *Analytical Communications*, 36, 35-38, **1999**.
 19. Kugimiya, A., Yoneyama H., Takeuchi T., Sialic Acid Imprinted Polymer-Coated Quartz Crystal Microbalance, *Electroanalysis*, 12, 1322-1326, **2000**.
 20. Kugimiya, A. Takeuchi T., Surface Plasmon Resonance Sensor Using Molecularly Imprinted Polymer for Detection of Sialic acid, *Biosensors and Bioelectronics*, 16, 1059-1062, **2001**.
 21. Hedborg E., Winquist F., Lundström I., Some Studies of Molecularly-Imprinted Polymer Membranes in Combination with Field-Effect Devices, *Sensors Actuators A*, 796-799, **1993**.
 22. Walsh R., Development and Characterisation of Molecularly Imprinted Ssuspension Polymers, *Waterford Institute of Technology*, **2010**.
 23. Wulff G., Sarhan A., Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for Resolution of Racemates, in *Angewandte Chemie-International Edition, Wiley-V Ch Verlag GmbH*, 11, 341, **1972**.
 24. Guiochon G., Monolithic Columns in High-Performance Liquid Chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1168, 101-168, **2007**.
 25. Hilder E.F., Svec F., Fréchet J.M., Development and Application of Polymeric Monolithic Stationary Phases for Capillary Electrochromatography, *Journal of Chromatography A*, 1044, 3-22, **2004**.
 26. Turiel, E. Martín-Esteban A., Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Microextraction, *Journal of Separation Science*, 32, 3278-3284, **2009**.
 27. Beltran, A., Borrull F., Cormack P. A. G., Marce R. M., Molecularly-Imprinted Polymers: Useful Sorbents for Selective Extractions, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29, 1363-1375, **2010**.
 28. Nerín, C., Salafranca J., Aznar M., Batlle R., Critical Review on Recent Developments in Solventless Techniques for Extraction of Analytes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, 809-833, **2009**.
 29. Daniel S., Rao P.P., Rao T.P., Investigation of Different Polymerization Methods on the Analytical Performance of Palladium (II) Ion Imprinted Polymer Materials, *Analytica Chimica Acta*, 536, 197-206, **2005**.
 30. Hantash J., Bartlett A., Oldfield P., Application of an in-Line Imprinted Polymer Column in a Potentiometric Flow-Injection Chemical Sensor to the Determination of the Carbamate Pesticide Carbaryl in Complex Biological Matrices, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 351-357, **2007**.
 31. Schork F.J., Luo L., Smulders Y., Russum w., Miniemulsion Polymerization, in *Polymer Particles. Springer*, 129-255, **2005**.
 32. Haginaka J., Kagawa C., Uniformly Sized Molecularly Imprinted Polymer for D-Chlorpheniramine: Evaluation of Retention and Molecular Recognition Properties in an Aqueous Mobile phase, *Journal of Chromatography A*, 948, 77-84, **2002**.
 33. Pérez N., Whitcombe M.J., Vulfson E.N., Molecularly Imprinted Nanoparticles Prepared by Core-Shell Emulsion Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 1851-1859, **2000**.
 34. Bagheri, H. Piri-Moghadam H., Sol-Gel-Based Molecularly Imprinted Xerogel for Capillary Microextraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 404, 1597-1602, **2012**.

35. De Castro M.L., Priego-Capote F., Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea, *Journal of Chromatography A*, 1217, 2383-2389, **2010**.
36. Lorenzo R.A., Carro A. M., Alvarez-Lorenzo C., Concheiro A., To Remove or Not to Remove? The Challenge of Extracting the Template to Make the Cavities Available in Molecularly Imprinted Polymers (MIPs), *International Journal of Molecular Sciences*, 12, 4327-4347, **2011**.
37. Hageman K. J., Mazeas L., Grabanski C. B., Miller D. J., Hawthorne S. B., Coupled Subcritical Water Extraction With Solid-Phase Microextraction for Determining Semivolatile Organics in Environmental Solids, *Analytical Chemistry*, 68, 3892-3898, **1996**.
38. Madej, K., Microwave-Assisted and Cloud-Point Extraction in Determination of Drugs and Other Bioactive Compounds, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 28, 436-446, **2009**.
39. Hu Y., Liu Y., Tan W., Magnetic Molecularly Imprinted Polymer Beads Prepared by Microwave Heating for Selective Enrichment of β -Agonists in Pork and Pig Liver Samples, *Talanta*, 84, 462-470, **2011**.
40. Peng, L., Wang Y., Zenga H., Yuan Y., Molecularly Imprinted Polymer for Solid-Phase Extraction of Rutin in Complicated Traditional Chinese Medicines, *Analyst*, 136, 756-763, **2011**.
41. Eskilsson C.S., Björklund E., Analytical-scale Microwave-assisted Extraction, *Journal of Chromatography A*, 902, 227-250, **2000**.
42. Garcia J.L. de Castro M.L., Acceleration and Automation of Solid Sample Treatment, Elsevier, 24, **2002**.
43. James D., Scott S. M., Zulfiquar A., O'Hare W., Chemical Sensors for Electronic Nose Systems, *Microchimica Acta*, 149,1-17, **2005**.
44. Arshak, K., Moore E., A Review of Gas Sensors Employed in Electronic Nose Applications, *Sensor Review*, 24, 181-198, **2004**.
45. Syritski, V., Reut J., Menaker A., Gyures anyi R E., Opik A., Electrosynthesized Molecularly Imprinted Polypyrrole Films for Enantioselective Recognition of L-Aspartic acid, *Electrochimica Acta*, 53, 2729-2736, **2008**.
46. Sharma, B., Frontiera R. R., Henry A., Ringe E., Van Duyne R. P., SERS: Materials, Applications, and the Future, *Materials today*, 15, 16-25, **2012**.
47. Caygill J.S., Davis F., Higson S.P., Current trends in Explosive Detection Techniques, *Talanta*, 88, 14-29, **2012**.
48. Holthoff E.L., Stratis-Cullum D.N., Hankus M.E., A Nanosensor for TNT Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers and Surface Enhanced Raman Scattering, *Sensors*, 11, 2700-2714, **2011**.
49. Xie, C., Zhang Z., Wang D., Guan G., Gao D., J., Surface Molecular Self-Assembly Strategy for TNT Imprinting of Polymer Nanowire/Nanotube arrays, *Analytical chemistry*, 78, 8339-8346, **2006**.
50. <http://nano.uno.edu/Porous-membranes.htm>.
51. Xie, C., Molecular Imprinting at Walls of Silica Nanotubes for TNT Recognition, *Analytical chemistry*, 80, 437-443, **2008**.
52. Booker, K., Efficient Preparation and Improved Sensitivity of Molecularly Imprinted polymers Using room Temperature Ionic Liquids, *Chemical communications*, 16, 1730-1732, **2006**.
53. Pérez-Moral, N., A. Mayes., Comparative Study of Imprinted Polymer Particles Prepared by Different Polymerisation Methods, *Analytica Chimica Acta*, 504, 15-21, **2004**.
54. Holthoff, E. Stratis-Cullum D., A Nanosensor for Explosives Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) and Surfaced-enhanced Raman Scattering (SERS), *DTIC Document*, **2010**.
55. Bao, H., Wei T., Li X., Zhao Z., Cui H., Zhang P., Detection of TNT by a Molecularly Imprinted Polymer Ffilm-Based Surface Plasmon Resonance Sensor, *Chinese Science Bulletin*, 57, 2102-2105, **2012**.
56. Ni, Y., Zheng St., Zhao C., Hu LL., Study of Explosives Detected System Based on Molecularly Imprinted Piezoelectric Sensor. in Biomedical Engineering and Informatics (BMEI), 4th International Conference on, **2011**.
57. Hürttlen, J., Sensor Concepts for the Detection of Explosives with Selective Layers Based on Molecularly Imprinted Polymers. *Tagungsband*, 1177-1179, **2012**.
58. Bunte, G., Hürttlen J., Pontius H., Hartlieb K.,

- Krause H., Gas Phase Detection of Explosives Such as 2, 4, 6-Trinitrotoluene by Molecularly Imprinted Polymers, *Analytica chimica acta*, 591, 49-56, **2007**.
59. Bunte, G., Heil M., Roseling D., Hurttlen J., Pontius H., Trace detection of Explosives Vapours by Molecularly Imprinted Polymers for Security Measures, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 34, 245-251, **2009**.
60. Walker, N.R., Linman M. J., Timmers, M. M., Dean S. L., Burkett, C. M., Lloyd, J. A., Keelor, J. D., Baughman, B. M., Edmiston, P.L., Selective Detection of Gas-Phase TNT by Integrated Optical Waveguide Spectrometry Using Molecularly Imprinted Sol-Gel Sensing Films, *Analytica chimica acta*, 593, 82-91, **2007**.
61. Riskin M., Tel-Vered R., Bourenko T., Granot E., Willner I., Imprinting of Molecular Recognition Sites Through Electropolymerization of Functionalized Au Nanoparticles: Development of an Electrochemical TNT Sensor Based on π -donor-Acceptor Interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 9726-9733, **2008**.
62. Riskin M., Tel-Vered R., Willner I., Imprinted Au-Nanoparticle Composites for the Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Detection of Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (RDX). *Advanced Materials*, 22,1387-1391, **2010**.
63. Riskin M., Ben-Amram Y., Tel-Vered R., Chelgel V., Almog J., Willner I., Molecularly Imprinted Au Nanoparticles Composites on Au Surfaces for the Surface Plasmon Resonance Detection of Pentaerythritol Tetranitrate, Nitroglycerin, and Ethylene Glycol Dinitrate, *Analytical chemistry*, 83, 3082-3088, **2011**.
64. Qu Y., Liu Y., Zhou T., Shi G., Jin L., Electrochemical Sensor Prepared from Molecularly Imprinted Polymer for Recognition of 1, 3-Dinitrobenzene (DNB). *Chinese Journal of Chemistry*, 27, 2043-2048, **2009**.
65. Turner, N.W., Holmes N., Brisbane C., McGeachie A. B., Bowyer M. C., McCluskey A., Holdsworth C. I., Effect of Template on the Formation of Phase-inversed Molecularly Imprinted Polymer Thin Films: an Assessment, *Soft Matter*, 5, 3663-3671, **2009**.
66. Roeseling, D., Tuercke T., Krause H., Loebbecke S., Microreactor-Based Synthesis of Molecularly Imprinted Polymer Beads used for Explosive Detection. *Organic Process Research & Development*, 13,1007-1013, **2009**.
67. Alizadeh, T., Zare M., Ganjali MR., Norouzi P., Tavana B., A new Molecularly Imprinted Polymer (MIP)-Based Electrochemical Sensor for Monitoring 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) in Natural Waters and Soil Samples. *Biosensors and Bioelectronics*, 25, 1166-1172, **2010**.
68. Stringer R.C., Gangopadhyay S., Grant S.A., Detection of Nitroaromatic Explosives Using a Fluorescent-Labeled Imprinted Polymer, *Analytical chemistry*, 82, 4015-4019, **2010**.
69. Stringer R.C., Gangopadhyay S., Grant S.A., Use of Quantum Dot-Labeled Imprinted Polymer Microparticles for Detection of Nitroaromatic Compounds, in *SPIE Defense, Security, and Sensing International Society for Optics and Photonics*, **2010**.
70. Stringer R.C., Gangopadhyay S., Grant S.A., Comparison of Molecular Imprinted Particles Prepared Using Precipitation Polymerization in Water and Chloroform for Fluorescent Detection of Nitroaromatics, *Analytica chimica acta*, 703, 239-244, **2011**.
71. Lordel S., Chapuis-Hugon F., Eudes V., Pichon V., Development of Imprinted Materials for the Selective Extraction of Nitroaromatic Explosives, *Journal of Chromatography A*, 1217, 6674-6680, **2010**.
72. Liang Y., Gu L., Liu X., Yang Q., Kajiura H., Composites of Polyaniline Nanofibers and Molecularly Imprinted Polymers for Recognition of Nitroaromatic Compounds, *Chemistry-A European Journal*, 17, 5989-5997, **2011**.
73. Guan G., Liu R., Mei Q., Zhang Z., Molecularly Imprinted Shells from Polymer and Xerogel Matrices on Polystyrene Colloidal Spheres, *Chemistry-A European Journal*, 18, 4692-4698, **2012**.
74. Pohle R., Jeanty P., Stegmeier S., Hürttlen J., Fleischer M., Detection of Explosives Based on the Work Function Read-out of Molecularly Imprinted Polymers, *Procedia Engineering*, 47,1370-1373, **2012**.
75. Apodaca D.C., Pernites R.B., Del Mundo F.R., Advincula R. C., Detection of 2, 4-Dinitrotoluene (dnt) as a Model System for Nitroaromatic Compounds Via Molecularly Imprinted Short-Alkyl-Chain Sams, *Langmuir*, 27, 6768-6779, **2011**.
76. Yang L., Ma L., Chen G., Liu J., Tian Z., Ultrasen-

- sitive SERS Detection of TNT by Imprinting Molecular Recognition Using a New type of Stable Substrate, *Chemistry-A European Journal*, 16, 12683-12693, **2010**.
77. Nie D., Jiang D., Zhang D., Guoyue Shi G., Two-Dimensional Molecular Imprinting Approach for the Electrochemical Detection of Trinitrotoluene, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 43-49, **2011**.
78. Riskin M., Tel-Vered R., Lioubashevski O., Willner I., Ultrasensitive Surface Plasmon Resonance Detection of Trinitrotoluene by a Bis-aniline-Cross-linked Au Nanoparticles Composite, *Journal of the American Chemical Society*, 131,7368-7378, **2009**.
79. Jing, T., Xia H., Niu J., Zhou Y., Dai Q., Hao Q., Zhou Y., Mei S., Determination of trace 2, 4-Dinitrophenol in Surface Water Samples Based on Hydrophilic Molecularly Imprinted Polymers/Nickel Fiber Electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 4450-4456, **2011**.
80. Edmiston P.L., Campbell D.P., Gottfried D. S., Timmers M. M., Detection of Vapor Phase Trinitrotoluene in the Parts-Per-Trillion Range Using Waveguide Interferometry, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143, 574-582, **2010**.
81. Li J. Kendig C.E., Nesterov E.E., Chemosensory Performance of Molecularly Imprinted Fluorescent Conjugated Polymer Materials, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 15911-15918, **2007**.
82. Huynh T. P., Sosnowska M., Sobczak J.W., Simultaneous Chronoamperometry and Piezoelectric Microgravimetry Determination of Nitroaromatic Explosives Using Molecularly Imprinted Thiophene Polymers, *Analytical chemistry*, 85,8361-8368, **2013**.
83. Zhao H., Ma X., Li Y., Gao B., Selective Detection of TNT Using Molecularly Imprinted Polymer Microsphere, *Desalination and Water Treatment*, 1-6, **2014**.
84. Zhu W., Tao S., Tao C., Li W., Changxu Lin C., Hierarchically Imprinted Porous Films for Rapid and Selective Detection of Explosives, *Langmuir*, 27, 8451-8457, **2011**.