

الطبعة الجزيئية البوليمرية كسطوح مازة للتمييز الانتقائي للمواد المتفجرة

1. المقدمة Introduction

مواد البوليمر المطبوع جزيئياً (MIPs) Molecular imprinted polymers عبارة عن مواد لبوليمرات المشتركة (co-polymers) عضوية/غير عضوية متشابكة للغاية التي تطبع فيها تجاويف (مواقع التعرف) لجزيئات القوالب، سواء الجزيئات المتفجرة أو نظائرها الهيكلية غير المتفجرة، كقوالب وهمية.

الصفات المميزة لمواد (MIPs) هي (قليلة التكلفة، سهولة التصميم، بساطة الإنتاج، إمكانية إعادة الاستخدام، الاستقرار الفيزيائي والكيميائي وتطبيقاتها الواسعة على مدى كبير من المواد) جعلت من تطبيقاتها واسعة الانتشار بشكل ملحوظ في الفترة الأخيرة.

وقد تم استخدام الـ (MIPs) كزخارف انتقائية للمواد المتفجرة كما في الجدول ادناه، مركبات النيترو اروماتية (Nitroaromatic (NACs هي اهم صنف من هذه المواد، ووجود مجاميع النيترو في (NACs) تجعل من الحلقات الاروماتية بأن تمتلك ميزات ناقصة الكترونيًا، وبالتالي تكون قادرة على التداخل مع المونوميرات الغنية بالألكترونات عبر تداخلات $\pi-\pi$ وتداخلات انتقال الشحنة.

المواد الكيميائية	الاسم والمختصر	التطبيق
المواد المتفجرة	TNT 2,4,6-Trinitrotoluene	مواد متفجرة ثانوية
	NG Nitroglycerin	مكونات مسحوق غير مدخنة
	TNP or Picric acid	مواد متفجرة
	EGDN Ethylene glycol dinitrate	مكونات مسحوق غير مدخنة
مؤشرات متفجرة	1,3-DNB 1,3-Dinitrobenzene	طلبة لمادة الـ TNT ويمكن أن يكون تستخدم كعلامة متفجرة
	Citric acid (2-Hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylic acid)	يتم استخدامه كقالب وهمي لـ NG

وقد تم تطوير استراتيجيات مختلفة تحضيرية وتحويلات المبتكرة لزيادة كفاءة أداء الـ (MIPs)، على سبيل المثال في بعض الدراسات تم استخدام النظير الهيكلي (structural analogs)، كقوالب وهمية للمتفجرات (كما في الجدول اعلاه).

استخدام قوالب وهمية (dummy templates) يمكن أن يساعد في منع حدوث نزيف تأثير بعد البلمرة أو حتى تشكيل أكثر فعالية من معقد قالب-مونومير قبل عملية البلمرة.

كما تم تقليص أحجام جزيئاتها إلى النانومترية و تم زيادة مسامية مصفوفة البوليمر. وقد ساعدت هذه التغييرات على زيادة نسبة مساحة السطح إلى الحجم وتحسين إمكانية الوصول إلى غالبية التجاويف المطبوعة، وبالتالي زيادة سعة البوليمر، وقد سهّل هذا أيضًا إزالة القالب وعمليات إعادة التجميع. في بعض الدراسات الأخرى، سواء كانت عملية البلمرة على السطح أو داخل ركيزة بمسامات متناهية الصغر ومتناسقة الشكل uniform، كما تم تستخدم لإنتاج جزيئات نانوية MIP أكثر تناسقاً ومتجانسة أو جزيئات نانوية معدلة MIP .

تم استخدام معظم البوليمرات المحضرة بدمجها مع محاولات الطاقة متحسسة sensor transducers، كانت غالبية هذه المتحسسات إما أجهزة استشعار كهروكيميائية أو مضان بسبب حقيقة أن NACs يمكن أن يخضع لتخفيض تدريجي في تفاعل الكهروكيميائي أو إخماد انبعاث ومضان من fluorophores القريبة.

كما تم استخدام MIPs لإعداد العينات وأغراض الفصل وهي تستخدم لتعبئة الأعمدة والمرحلة الصلبة

خرطيش الاستخراج (SPE) أو كمرحلة استخراج في طريقة الاستخراج الدقيق للطور الصلب (SPME).

مثل أجهزة الاستشعار ، فإن إعداد عينات من المتفجرات باستخدام MIPs يقتصر إلى حد كبير على العينات السائلة و في درجات الحرارة المحيطة .

2. المتحسسات Sensors

1..2 المتحسسات الكهروكيميائية Electrochemical Sensors

توفر أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية منصات مختلفة فعالة من حيث التكلفة وبسيطة ، وهي نسبية

من السهل تعديلها لاستشعار أهداف محددة في العينات السائلة. عند استخدام أجهزة الاستشعار الكهروكيميائية، يمكن استخدام نشاط الأكسدة والاختزال لمجموعات النيترو المرتبطة بالعديد من المتفجرات للكشف عنها [1].

يمكن اختزال مجموعات النيترو (NO_2^-) إلى مجموعات هيدروكسيل أمين (NHOH^-) في الظروف الحمضية.

يمكن أن تتأكسد مجموعات هيدروكسيل الأمين أيضًا ، عندما تنعكس الإمكانات المطبقة على الاتجاه الإيجابي الفولتية [2]. إذا حدثت هذه التفاعلات على سطح القطب المعدل ، والذي

يرتبط على وجه التحديد المتفجرات أو مؤشرات المتفجرات ، قد يكون من الممكن الكشف عن هذه المواد الكيميائية.

2.2 جهاز استشعار التآلق والتفلور

Fluorescence and Chemiluminescence Sensor

المتفجرات النيتروجينية قادرة على إخماد انبعاث أنواع الفلوروفور المثارة القريبة بسبب نقل الإلكترون بطريقة photoinduced بين fluorophore والجزيء المتفجر المنترنة [3,4]. يمكن تحضير مستشعرات فلورية معدلة بواسطة MIP إما عن طريق ارتباط تساهمي/ فيزيائي التغليف من النقاط الكمومية (QDs) أو باستخدام مونوميرات الوظيفية fluorophore. تم تحضير جسيمات البوليمرات الدقيقة TNT و DNT غير المطابقة ($\geq 20 \mu\text{m}$) باستخدام بلمرة الكتلة [3]. ثم تم تنشيط المجموعات الجانبية حمض الكربوكسيل من جزيئات MIP لتمكنهم من التفاعل تساهمي مع النقاط الكمومية CdSe الوظيفية أمين (CdSe QD-NH_2) ($\lambda_{\text{em}} 605$ نانومتر) في تفاعل متقاطع ذي طول صفري.

3. المصادر References

1. 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 pi-donor-acceptor interactions. J. Am. Chem. Soc. **2008**, 130, 9726–9733
2. Alizadeh, T.; Zare, M.; Ganjali, M.R.; 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. Biosens. Bioelectron. **2010**, 25, 1166–1172.
3. Stringer, R.C.; Gangopadhyay, S.; Grant, S.A. Detection of nitroaromatic explosives using a fluorescent-labeled imprinted polymer. Anal. Chem. **2010**, 82, 4015–4019.
4. Huynh, T.P.; Wojnarowicz, A.; Kelm, A.; Woznicki, P.; Borowicz, P.; Majka, A.; D'Souza, F.; Kutner, W. Chemosensor for selective determination of 2,4,6-trinitrophenol using a custom designed imprinted polymer recognition unit cross-linked to a fluorophore transducer. ACS Sens. **2016**, 1, 636–639.

