



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

*Φθορίζοντα Μοριακά Αποτυπωμένα Πολυμερή με
Βάση την Πυριτία για τον Προσδιορισμό του
Furaltadone*

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΤΣΙΟΥΜΑΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ

2025

Διπλωματική Εργασία

Τσιούμας Νικόλαος

Επιβλέπων Καθηγητής:

Σταλίκας Κωνσταντίνος, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων

Υπόλοιπα Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Σακκάς Βασίλειος, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων

Προδρομίδης Μάμας, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου
Ιωαννίνων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με επιβλέποντα τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Κωνσταντίνο Σταλικά. Η διατριβή χωρίζεται σε τέσσερα επιμέρους κεφάλαια, το εισαγωγικό μέρος, το πειραματικό μέρος, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Ιδιαίτερα θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Σταλικά, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την συνεχή καθοδήγησή του, τις εύστοχες υποδείξεις του, αλλά και για τις γνώσεις που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ θερμά και τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Μάμαντο Προδρομίδα και τον Καθηγητή κ. Βασίλειο Σακκά που δέχτηκαν να είναι μέλη της επιτροπής καθώς και για τον χρόνο που διέθεσαν και τις πολύτιμες παρατηρήσεις τους.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές με τους οποίους περάσαμε μαζί αυτά τα δύο χρόνια εντός και εκτός του ερευνητικού εργαστηρίου αναλυτικής χημείας. Συγκεκριμένα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Ηλία, τη Καλλιρόη, το Θεοδόση, τη Θεοδώρα, τη Χριστίνα και τη Μαρία.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους φίλους μου και κυρίως την οικογένειά μου που με στήριξαν σε ό,τι και να χρειάστηκα. Ήταν πρώτα απ' όλα δίπλα μου, και έπειτα όλα τα υπόλοιπα.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
SUMMARY	7
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1 Τι είναι τα Μοριακά Αποτυπωμένα Πολυμερή	10
1.1.1 Δομή των MIPs.....	11
1.1.2 Μεθοδολογία Σύνθεσης των MIPs	12
1.1.3 Εφαρμογές των MIPs.....	20
1.2 Κβαντικές Κουκίδες Άνθρακα	25
1.2.1 Τρόποι Σύνθεσης.....	26
1.2.2 Φαινόμενο Απόσβεσης Φθορισμού (Quenching)	30
1.3 Τι είναι το Furaltadone.....	35
1.4 Σκοπός του Πειράματος.....	36
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	36
2.1 Αντιδραστήρια	36
2.2 Οργανολογία	37
2.3 Σύνθεση Αμινοπυριτίας ($\text{NH}_2\text{-SiO}_2$).....	38
2.4 Σύνθεση Κβαντικών Κουκίδων Άνθρακα	39
2.4.1 CDs Κιτρικού Οξέος–Ουρίας–APTES	39
2.4.2 CDs APTES – Ροδαμίνη B.....	39
2.5 Σύνθεση των MIPs	40
2.5.1 MIP με CDs Κιτρικού Οξέος–Ουρίας–APTES	40
2.5.2 MIP με CDs APTES – Ροδαμίνη B	40
2.5.3 Καθαρισμός των MIPs – Απομάκρυνση του Furaltadone	41
2.6 Πορεία Ανίχνευσης και Προσδιορισμού του Αναλύτη	41
2.6.1 Μετρήσεις Προτύπων Διαλυμάτων	41
2.6.2 Πορεία Προσυγκέντρωσης του Furaltadone	41
2.6.3 Μέτρηση του Furaltadone σε Περιβαλλοντικά Δείγματα.....	42
2.6.4 Υγροχρωματογραφικός (HPLC) Διαχωρισμός του Furaltadone	43
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	43
3.1 Χαρακτηρισμός Υλικών.....	43
3.1.1 Φασματοσκοπία ATR–FTIR.....	43
3.1.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM).....	45

3.1.3 Στοιχειακή ανάλυση με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών Χ (EDX).....	47
3.1.4 Μετρήσεις ζ Δυναμικού	51
3.1.4 Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης (Quantum Yield).....	52
3.1.5 Φάσματα Φθορισμού των CDs και των MIPs	53
3.1.6 Χρόνος Ζωής Φθορισμού των Υλικών.....	59
3.2 Βελτιστοποίηση Πειραματικών Συνθηκών	60
3.2.1 Επίδραση του Furaltadone στο Φθορισμό των MIPs	60
3.2.2 Επίδραση της Ποσότητας των MIPs και του Ακετονιτριλίου στο Φθορισμό ..	62
3.2.3 Επίδραση του pH στο Φθορισμό των MIPs	64
3.2.4 Επίδραση του pH στην Ανίχνευση του Furaltadone	65
3.2.5 Επίδραση Θερμοκρασίας στο Φθορισμό των MIPs.....	67
3.2.6 Επίδραση Θερμοκρασίας στην Ανίχνευση του Furaltadone	68
3.2.7 Μελέτη Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος στο Φθορισμό των MIPs	69
3.3 Προσδιορισμός του Furaltadone και Επιλεκτικότητα	70
3.3.1 Καμπύλες Βαθμονόμησης	70
3.3.2 Λόγος Εντάσεων Εκπομπής	72
3.3.3 Έλεγχος Εκλεκτικότητας των MIPs με τη Χρήση Διαφορετικών Αναλυτών ..	73
3.3.4 Σύγκριση Ανίχνευσης μεταξύ MIP και NIP	75
3.4 Εφαρμογή σε Περιβαλλοντικά Δείγματα	76
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	81
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αφορά την ανάπτυξη και εφαρμογή δύο φθορίζοντων μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών (MIPs) με βάση την αμινοπυριτία για τον εκλεκτικό προσδιορισμό του αντιμικροβιακού παράγοντα Furaltadone σε δείγματα νερού. Το πρώτο MIP αφορούσε κβαντικές κουκκίδες άνθρακα από κιτρικό οξύ και ουρία στις οποίες έγινε προσκόλληση του (3-αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλανίου (APTES) και το δεύτερο κβαντικές κουκκίδες άνθρακα από APTES σε συνδυασμό με Ροδαμίνη Β.

Η σύνθεση των υλικών συνοδεύτηκε από χαρακτηρισμό, μέσω τεχνικών όπως ATR-FTIR, SEM, EDX, μετρήσεις ζ' δυναμικού, μοριακά φάσματα φθορισμού και χρόνους ζωής φθορισμού, επιβεβαιώνοντας την επιτυχή ενσωμάτωση των κβαντικών κουκκίδων άνθρακα στο πολυμερές. Μέσω υγρής χρωματογραφίας παρατηρήθηκε και η επιτυχής αποτύπωση του αναλύτη. Τα MIPs παρουσίασαν ομοιόμορφη μορφολογία, σταθερότητα και έντονα φθορισμομετρικά χαρακτηριστικά. Ακολούθησε βελτιστοποίηση των συνθηκών ανίχνευσης, εξετάζοντας την επίδραση της ποσότητας των MIPs, του pH, της θερμοκρασίας και της ιοντικής ισχύος στην απόσβεση του φθορισμού λόγω της παρουσίας του Furaltadone. Και τα δύο υλικά εμφάνισαν γραμμική απόκριση σε εύρος συγκεντρώσεων 0.30–25 µg/mL. Υπολογίστηκαν επίσης τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης βάσει του λόγου $S/N=3$ και $S/N=10$, αντίστοιχα.

Επιπλέον, μέσω της σύγκρισης των MIPs με τα αντίστοιχα μη αποτυπωμένα πολυμερή (NIPs) μελετήθηκε η ύπαρξη μη εκλεκτικών αλληλεπιδράσεων με τη μήτρα των MIPs και προέκυψαν συντελεστές αποτύπωσης έως και 4.6. Η μέθοδος αξιολογήθηκε περαιτέρω σε δείγματα νερού λίμνης και νερού βιολογικού καθαρισμού. Η χρήση εκχύλισης στερεάς φάσης υπό κενό για την προσυγκέντρωση και τον καθαρισμό (clean-up) των δειγμάτων καθώς και βελτίωση των ορίων ανίχνευσης απέδειξε ικανοποιητικούς βαθμούς ανάκτησης, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου.

Συνολικά, η εργασία επισημαίνει πώς τα φθορίζοντα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή που συντέθηκαν αποτελούν αποτελεσματική και εκλεκτική αναλυτική προσέγγιση για την ανίχνευση του Furaltadone σε δείγματα από το υδάτινο περιβάλλον, προσφέροντας σημαντικές προοπτικές για μελλοντικές εφαρμογές.

SUMMARY

The present Master of Science thesis concerns the development and application of two fluorescent molecularly imprinted polymers (MIPs) based on aminated silica for the selective determination of the antimicrobial agent Furaladone in water samples. The first MIP involved carbon quantum dots derived from citric acid and urea onto which (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES) was attached, while the second consisted of carbon quantum dots originating from APTES combined with Rhodamine B.

The synthesis of the materials was accompanied by characterization using techniques such as ATR-FTIR, SEM, EDX, zeta potential measurements, molecular fluorescence spectra, and fluorescence lifetimes, confirming the successful incorporation of the carbon quantum dots into the polymer. Through liquid chromatography, the successful imprinting of the analyte was also observed. The MIPs exhibited uniform morphology, stability, and strong fluorescent properties. The optimization of the detection conditions examined the effect of MIP amount, pH, temperature, and ionic strength on the fluorescence quenching due to Furaladone. Both materials demonstrated a linear response within the concentration range of 0.30–25 µg/mL. Limits of detection and quantification were also calculated based on $S/N = 3$ and $S/N = 10$, respectively.

Furthermore, by comparing the MIPs with their corresponding non-imprinted polymers (NIPs), the presence of non-selective interactions with the MIP matrix was investigated, and imprinting factors of up to 4.6 were obtained. The method was further evaluated using lake water and wastewater treatment plant samples. The use of vacuum-assisted solid-phase extraction for sample preconcentration and clean-up, as well as for improving detection limits, demonstrated satisfactory recovery rates, confirming the method's effectiveness.

Overall, this work highlights that the fluorescent molecularly imprinted polymers synthesized constitute an effective and selective analytical approach for detecting Furaladone in samples from the aquatic environment, offering significant prospects for future applications.

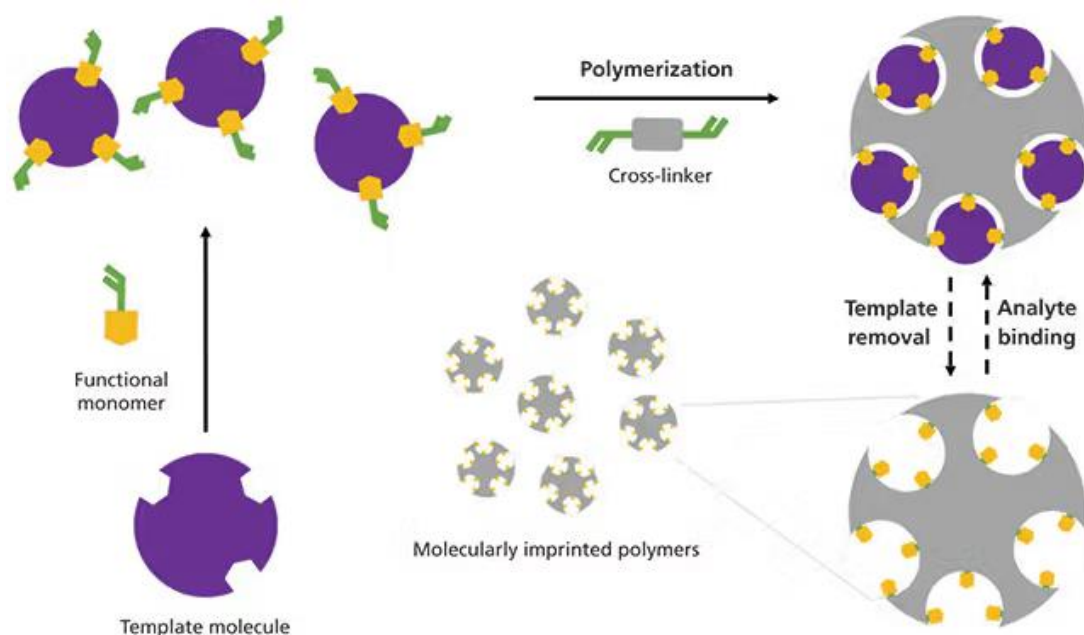
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μοριακή αναγνώριση αποτελεί τη θεμελιώδη αρχή πολλών βιολογικών διεργασιών. Εξειδικευμένες δομές ταιριάζουν απόλυτα με τους φυσικούς τους στόχους όπως τα αντισώματα με τα αντιγόνα, τα ένζυμα με τα υποστρώματά τους ή οι υποδοχείς ορμονών με τις αντίστοιχες ορμόνες. Λόγω αυτής της ιδιότητας, χρησιμοποιούνται ευρέως ως συστήματα αναγνώρισης, με σημαντικές εφαρμογές στη βιοϊατρική και την αναλυτική χημεία. Ωστόσο, αυτά τα φυσικά μόρια, είναι συχνά ασταθή εκτός του φυσικού τους περιβάλλοντος, γεγονός που δυσχεραίνει την ενσωμάτωσή τους σε βιομηχανικές διαδικασίες παραγωγής. Επιπλέον, η παραγωγή τους είναι συχνά περιορισμένη, ενώ για ορισμένα μόρια-στόχους δεν υπάρχουν διαθέσιμοι φυσικοί υποδοχείς. Έτσι, η δημιουργία τεχνητών υποδοχέων με δυνατότητα στοχευμένης και εκλεκτικής αναγνώρισης αποτελεί μακροχρόνιο στόχο της επιστημονικής κοινότητας. Μια απλή, αλλά ιδιαίτερα αποτελεσματική προσέγγιση προς αυτή την κατεύθυνση είναι η μοριακή αποτύπωση συνθετικών πολυμερών, η οποία επιτρέπει την κατασκευή υποδοχέων με προκαθορισμένη εξειδίκευση και υψηλή συγγένεια προς επιθυμητά μόρια ¹.

Η μοριακή αποτύπωση αποτελεί τεχνική κατά την οποία το μόριο-στόχος ή κάποιο παράγωγό του χρησιμοποιείται ως πρότυπο γύρω από το οποίο οργανώνονται λειτουργικά μονομερή ικανά να αλληλεπιδράσουν και να διασταυρωθούν. Τα μονομερή αυτά σχηματίζουν, μέσω ομοιοπολικών ή μη ομοιοπολικών δεσμών, ένα προσχηματισμένο σύμπλοκο με το σχεδιάτυπο (template), το οποίο στη συνέχεια υποβάλλεται σε συμπολυμερισμό με κατάλληλο διασταυρωτή, οδηγώντας στη δημιουργία πολυμερούς με ενσωματωμένες «κοιλότητες μνήμης» για το συγκεκριμένο μόριο. Μετά την απομάκρυνση του προτύπου, αποκαλύπτονται θέσεις δέσμευσης συμπληρωματικές ως προς το μέγεθος, το σχήμα και τη χωρική διάταξη των λειτουργικών ομάδων του αρχικού μορίου, οι οποίες διατηρούνται σταθερές χάρη στη διασταυρωμένη δομή του πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, το τελικό υλικό αποκτά την ικανότητα εκλεκτικής αναγνώρισης και πρόσδεσης προς το αρχικό μόριο-στόχο ².

1.1 Τι είναι τα Μοριακά Αποτυπωμένα Πολυμερή

Τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (molecularly imprinted polymers, MIPs) μιμούνται το θεμελιώδες χαρακτηριστικό των βιολογικών υποδοχέων, δηλαδή την ικανότητα εκλεκτικής αναγνώρισης και δέσμευσης συγκεκριμένων μορίων-στόχων. Παρά την λειτουργική αυτή αναλογία, η δομή τους διαφοροποιείται σημαντικά. Στις πρωτεΐνες, τα αμινοξέα συνδέονται με βάση προκαθορισμένη αλληλουχία, οδηγώντας σε σαφώς καθορισμένες δευτεροταγείς και τριτοταγείς δομές. Αντιθέτως, στα MIPs η ενσωμάτωση των λειτουργικών μονομερών πραγματοποιείται με μη κατευθυνόμενο, στατιστικό τρόπο. Το μήκος των πολυμερικών αλυσίδων δεν ελέγχεται αυστηρά, ενώ ο υψηλός βαθμός διασταύρωσης δημιουργεί ένα άμορφο, ισχυρά δικτυωμένο υλικό. Οι θέσεις πρόσδεσης που προκύπτουν μέσω της διαδικασίας αποτύπωσης παρουσιάζουν ετερογένεια ως προς τη συγγένεια και τη γεωμετρία, λόγω της ποικιλομορφίας των αλληλεπιδράσεων προτύπου-μονομερούς και της δυναμικής του πολυμερισμού. Παράλληλα, η μη ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους των πόρων και η τοποθέτηση μέρους των θέσεων πρόσδεσης στο εσωτερικό του πολυμερούς περιορίζουν κινητικά τη πρόσβαση, οδηγώντας σε βραδύτερη μεταφορά μάζας. Στην **Εικόνα 1** παρουσιάζεται η μοριακή αποτύπωση και τα βήματα από τα οποία αποτελείται.



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας μοριακής αποτύπωσης.

Σε αντίθεση με τους βιολογικούς υποδοχείς που συνήθως φέρουν περιορισμένο αριθμό θέσεων δέσμευσης, τα MIPs μπορούν να διαθέτουν από χιλιάδες έως και εκατομμύρια τέτοιες θέσεις, ανάλογα με τη μορφολογία και το μέγεθός τους. Η ευελιξία της τεχνικής της μοριακής αποτύπωσης επιτρέπει την ανάπτυξη MIPs για ένα ευρύ φάσμα μορίων-στόχων. Η αποτύπωση μικρών οργανικών ενώσεων (όπως φαρμακευτικά μόρια, φυτοφάρμακα, αμινοξέα, πεπτίδια, νουκλεοτίδια, στεροειδή και σάκχαρα) έχει πλέον τυποποιηθεί και εφαρμόζεται ευρέως. Επιπλέον, τα MIPs μπορούν να συντεθούν σε ποικίλες φυσικές μορφές, όπως πορώδη ή νανοδομημένα σωματίδια, νανοκαλώδια, υμένα και νανοτζέλ, επιτρέποντας την προσαρμογή των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή.

Αντίστοιχα με βιολογικά μακρομόρια όπως ένζυμα, αντισώματα και ορμονικούς υποδοχείς, τα MIPs έχουν αξιοποιηθεί σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Περιλαμβάνουν χρήση ως συνθετικά ανάλογα αντισωμάτων σε ανοσοδοκιμασίες, βιοαισθητήρες και μικροσυστοιχίες, ως υλικά συγγένειας για επιλεκτικούς διαχωρισμούς, καθώς και σε χημικές και βιοαναλυτικές διεργασίες, στοχευμένες συνθέσεις, καταλυτικές εφαρμογές (παρόμοιες με αυτές ενζύμων) και βιοϊατρικές χρήσεις. Στο εμπορικό πεδίο, η πρόοδος της τελευταίας δεκαετίας υπήρξε σημαντική, ιδίως στην αναλυτική χημεία και βιοχημεία, όπου οι ιδιότητες των MIPs, όπως η υψηλή χημική σταθερότητα, η αντοχή σε ακραίες συνθήκες και το χαμηλότερο κόστος παραγωγής σε σχέση με τα βιομακρομόρια, τα καθιστούν ιδανικά για χρήση σε αναλυτικά συστήματα ^{3,4}.

1.1.1 Δομή των MIPs

Η τρισδιάστατη δομή του πολυμερικού δικτύου αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό των MIPs. Για την επιτυχή παρασκευή τους απαιτείται η παρουσία τεσσάρων βασικών συστατικών: του μορίου-σχεδίου-αναλύτη (template), του λειτουργικού μονομερούς (functional monomer), του διασταυρωτή (cross-linker) και του εκκινητή (initiator) ⁵. Το μόριο-πρότυπο αποτελεί το μόριο στόχο, δηλαδή την ένωση που οι ερευνητές επιδιώκουν να διαχωρίσουν, να ανιχνεύσουν ή να ενσωματώσουν σε ένα σύστημα μεταφοράς. Μπορεί να πρόκειται για μικρά οργανικά μόρια ή για βιομακρομόρια. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το πρότυπο να διαθέτει επαρκή χημική δραστηριότητα, ώστε να σχηματίζει σταθερό σύμπλοκο με το λειτουργικό μονομερές στη φάση πριν τον πολυμερισμό ⁶. Σε ένα ιδανικό MIP, το λειτουργικό μονομερές και

ο διασταυρωτής είναι κρίσιμης σημασίας, καθώς συγκροτούν τον σκελετό του πολυμερούς. Επιπλέον, η ύπαρξη υδρόφιλων χαρακτηριστικών σε αυτά τα συστατικά συμβάλλει καθοριστικά στην ενίσχυση της βιοσυμβατότητας του τελικού υλικού. Ο σχηματισμός ενός σταθερού συμπλόκου στο αρχικό στάδιο του πολυμερισμού αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την επιτυχία της μοριακής αποτύπωσης. Η ισχυρή και σταθερή αλληλεπίδραση μεταξύ του μορίου-προτύπου και του λειτουργικού μονομερούς διευκολύνει τη δημιουργία ομοιογενών και εκλεκτικών θέσεων πρόσδεσης, μειώνοντας ταυτόχρονα την παρουσία μη-ειδικών αλληλεπιδράσεων. Συνεπώς, η προσεκτική επιλογή κατάλληλων μονομερών είναι ουσιώδης ⁷. Παράλληλα, η χρήση του διασταυρωτή εξασφαλίζει τον σχηματισμό ενός τρισδιάστατου πολυμερικού δικτύου με την απαιτούμενη ισορροπία μεταξύ ακαμψίας και ευκαμψίας. Από τη μία πλευρά, η δομή λόγω διασταυρώσεως προσδίδει δομική σταθερότητα και διατηρεί την αρχιτεκτονική των κοιλοτήτων αναγνώρισης. Από την άλλη, το τελικό υλικό θα πρέπει να παραμένει επαρκώς διαπερατό, ώστε να επιτρέπει τη διείσδυση του κατάλληλου διαλύτη στη μήτρα.

Εκτός των βασικών βημάτων της σύνθεσης, ιδιαίτερη σημασία έχουν και οι βοηθητικοί παράγοντες που εισάγονται με στόχο τη ρύθμιση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των MIPs. Σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται μικρού μοριακού βάρους παράγοντες σχηματισμού πόρων, όπως το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), οι οποίοι λειτουργούν ταυτόχρονα ως διαλύτες και ως μέσα τροποποίησης της μορφολογίας του πολυμερούς. Παράλληλα, με σκοπό την επίτευξη εξειδικευμένων λειτουργιών, είναι δυνατή η ενσωμάτωση υλικών με προηγμένες ιδιότητες, όπως μαγνητικές νανοδομές ή συστατικά ευαίσθητα σε φως, θερμοκρασία ή pH. Αυτές οι προσθήκες επιτρέπουν την ανάπτυξη «έξυπνων» MIPs, ικανών να ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα και να προσαρμόζουν τη συμπεριφορά τους αναλόγως των περιβαλλοντικών συνθηκών ⁸.

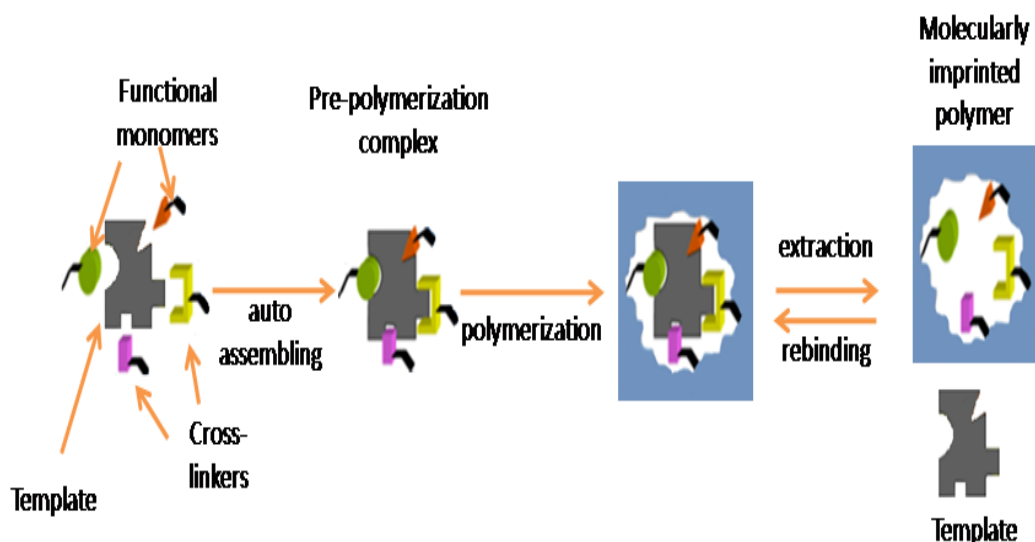
1.1.2 Μεθοδολογία Σύνθεσης των MIPs

Η παρασκευή των MIPs χωρίζεται σε τρία διαδοχικά στάδια που περιλαμβάνουν: σχηματισμό συμπλόκου πριν από τον πολυμερισμό, πολυμερισμό αυτού του συμπλόκου και αφαίρεση του προτύπου από το προκύπτον MIP. Η επιτυχία αυτών των βημάτων θα βοηθήσει στη δημιουργία κοιλοτήτων που ταιριάζουν απόλυτα με τα μόρια

του αναλύτη. Στην **Εικόνα 2** εμφανίζονται συνοπτικά τα βήματα που θα περιγραφούν στη συνέχεια.

A. Σχηματισμός Συμπλόκου πριν από τον Πολυμερισμό

Αν και η διαδικασία μοριακής αποτύπωσης έχει ήδη περιγραφεί ως προς τις βασικές της αρχές, όπως η επιλογή κατάλληλων λειτουργικών μονομερών και η δημιουργία σταθερών συμπλόκων με το πρότυπο, αξίζει να εστιάσει κανείς στη συνθετική προσέγγιση που οδηγεί στην τελική μορφή των MIPs. Η παρασκευή τους ξεκινά από το σχηματισμό ενός συμπλόκου μεταξύ του σχεδίου-αναλύτη και του μονομερούς, ώστε να σχηματιστούν κοιλότητες με συμπληρωματική γεωμετρία και χημική λειτουργικότητα. Ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής, τα MIPs μπορούν να βασίζονται σε οργανικά ή ανόργανα συστήματα, ή να προκύπτουν από το συνδυασμό τους, οδηγώντας στη δημιουργία υβριδικών πολυμερών με βελτιωμένες φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της μοριακής αποτύπωσης ενός πολυμερούς ⁹.

Κρίσιμος παραμένει ο ρόλος της αλληλεπίδρασης σχεδίου-μονομερούς, η οποία σε μεγάλο βαθμό καθορίζει την ποιότητα των παραγόμενων θέσεων πρόσδεσης και την τελική απόδοση του υλικού. Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο οργανώνονται τα συστατικά κατά την αρχική φάση της σύνθεσης, διακρίνονται τρεις βασικές στρατηγικές μοριακής αποτύπωσης: η μη ομοιοπολική, η ομοιοπολική και η

ημι-ομοιοπολική. Η πρώτη βασίζεται σε αυτοσυναρμολογούμενες αλληλεπιδράσεις, όπως υδροφοβικές, ιοντικές και δεσμούς υδρογόνου, προσφέροντας σημαντική ευελιξία και απλότητα στη διαδικασία παρασκευής. Η δεύτερη προσέγγιση προϋποθέτει ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ αναλύτη και μονομερών, πριν από τον πολυμερισμό, και συνεπώς απαιτεί αυστηρότερες συνθήκες. Η υβριδική, ημι-ομοιοπολική στρατηγική συνδυάζει στοιχεία και από τα δύο μοντέλα, με την αποτύπωση να πραγματοποιείται μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ενώ η επανασύνδεση του στόχου επιτυγχάνεται μέσω μη ομοιοπολικών. Παρά την ύπαρξη αυτών των διαφορετικών προσεγγίσεων, η μη ομοιοπολική παραμένει η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος, κυρίως λόγω της απλότητάς της και της συμβατότητάς της με ήπιες συνθήκες απομάκρυνσης του προτύπου, γεγονός που περιορίζει την πιθανότητα καταστροφής των θέσεων πρόσδεσης.

Ένας αναλύτης μπορεί να αναγνωρίζεται επιλεκτικά από ένα ή περισσότερα λειτουργικά μονομερή, επιλεγμένα με βάση τη δυνατότητα αλληλεπίδρασης τους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν καθορίζουν μόνο τη χωρική διάταξη των μονομερών γύρω από το πρότυπο κατά τη φάση του πολυμερισμού, αλλά και τη σταθερότητα των τελικών θέσεων πρόσδεσης, επηρεάζοντας καθοριστικά τόσο την κινητική της προσρόφησης όσο και τη συνολική εκλεκτικότητα των MIPs. Η κατανόηση και η αξιολόγηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αναλύτη και μονομερών αποτελεί κρίσιμο βήμα στη σχεδίαση αποτελεσματικών υλικών. Προς αυτήν την κατεύθυνση, χρησιμοποιούνται τόσο πειραματικές τεχνικές, όσο και υπολογιστικές προσεγγίσεις. Ιδιαίτερα, η θεωρία συναρτησιοειδούς της πυκνότητας (density functional theory, DFT) έχει συμβάλει στην ποιοτική πρόβλεψη των καταλληλότερων μονομερών, αν και η εφαρμογή της σε πολύπλοκα συστήματα παραμένει περιορισμένη λόγω της υψηλής υπολογιστικής απαίτησης και της δυσκολίας στην ακριβή περιγραφή διαμοριακών δυνάμεων, όπως οι δυνάμεις van der Waals. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η μοριακή δυναμική, και ειδικότερα η τεχνική της προσομοιωμένης ανόπτησης¹⁰, προσφέρει αξιόπιστες εναλλακτικές λύσεις, υπό την προϋπόθεση ύπαρξης κατάλληλων υπολογιστικών υποδομών και ρεαλιστικού περιβάλλοντος προσομοίωσης.

B. Πολυμερισμός - Παρασκευή Πολυμερών

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τη χημική φύση των μονομερών και τον μηχανισμό ανάπτυξης της πολυμερικής αλυσίδας: τον σταδιακό πολυμερισμό (ή συμπύκνωσης) και τον αλυσιδωτό πολυμερισμό (ή προσθήκης). Στην πρώτη περίπτωση, μικρά μόρια ή μονομερή συνδέονται σταδιακά σχηματίζοντας πολυμερή μεγάλου μήκους, συνήθως με ταυτόχρονη παραγωγή παραπροϊόντων, όπως νερό ή μεθανόλη, χαρακτηριστικό παράδειγμα των οποίων αποτελούν τα πολυαμίδια και οι πολυεστέρες. Αντίθετα, στον αλυσιδωτό πολυμερισμό, η διαδικασία βασίζεται στην προσθήκη ακόρεστων μονομερών σε ένα ενεργό κέντρο (όπως μία ελεύθερη ρίζα), οδηγώντας σε ταχεία επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας. Ο μηχανισμός αυτός ακολουθεί τρία διακριτά στάδια (έναρξη, διάδοση και τερματισμό) και χαρακτηρίζεται από περιορισμένο αριθμό ενεργών θέσεων ανά χρονική στιγμή, οι οποίες καθορίζουν τη δυναμική του πολυμερισμού. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το αρχικό στάδιο της διαδικασίας, το οποίο ενεργοποιείται συνήθως μέσω εκκινητών ελευθέρων ριζών, είτε με θερμική είτε με φωτοχημική διέγερση. Όσον αφορά τα μονομερή που συμμετέχουν στις αντιδράσεις πολυμερισμού για την παρασκευή MIPs, έχουν χρησιμοποιηθεί πληθώρα χημικών ενώσεων, όπως το στυρένιο, το ακρυλικό, το μεθακρυλικό και το ακρυλαμίδιο. Έχουν επίσης αξιοποιηθεί και βιοπολυμερή, όπως πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες. Η επιλογή του κατάλληλου μονομερούς καθορίζεται από τη χημική δομή και τις λειτουργικές ομάδες του προτύπου μορίου ¹¹.

Όπως ισχύει και για τα συμβατικά πολυμερή, τα MIPs μπορούν να συντεθούν αξιοποιώντας ποικιλία τεχνικών πολυμερισμού. Μεταξύ αυτών, έχουν αναπτυχθεί εξειδικευμένες και προσαρμοσμένες μέθοδοι πολυμερισμού, οι οποίες περιλαμβάνουν:

- *Πολυμερισμός Χύδην (Bulk polymerization):*

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει τη δυνατότητα εύκολης βελτιστοποίησης και είναι κατάλληλη για εφαρμογές σε ένα ευρύ φάσμα συνθέσεων πολυμερών. Παρ' όλα αυτά, παρατηρούνται περιορισμοί, όπως η ακανόνιστη κατανομή του μεγέθους και του σχήματος των σωματιδίων, γεγονός που επηρεάζει την ομοιογένεια του τελικού προϊόντος. Επίσης, η απόδοση του πολυμερούς που μπορεί να αξιοποιηθεί παραμένει σχετικά χαμηλή, κάτι που περιορίζει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Επιπλέον, απαιτεί σημαντικό χρόνο και προσπάθεια για τη βελτιστοποίηση των

παραμέτρων, ενώ δεν είναι ασυνήθιστο να παρατηρείται απώλεια των ειδικών θέσεων σύνδεσης, οι οποίες είναι κρίσιμες για τις επιθυμητές λειτουργικές ιδιότητες του υλικού¹².

- *Εναιώρημα/Γαλάκτωμα (Suspension/Emulsion):*

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον καλό έλεγχο του μεγέθους των σωματιδίων, με αποτέλεσμα την σφαιρική και ομοιόμορφη παραγωγή τους. Ωστόσο, για την επιτυχή εφαρμογή της, απαιτείται η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών ή σταθεροποιητών, οι οποίοι είναι αναγκαίοι για τη διατήρηση της σταθερότητας του συστήματος. Ένας ακόμη περιοριστικός παράγοντας είναι η πιθανή μειωμένη διαλυτότητα του υλικού στην συνεχή φάση, η οποία ενδέχεται να επηρεάσει την απόδοση και τη λειτουργικότητα του τελικού προϊόντος¹³.

- *Κατακρήμνιση (Precipitation):*

Η μέθοδος αυτή προσφέρει εξαιρετικό έλεγχο όσον αφορά το μέγεθος, το σχήμα και τη μορφολογία των σωματιδίων, επιτρέποντας την παραγωγή ομοιογενών και καλά διαθροωμένων υλικών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι δεν απαιτεί τη χρήση σταθεροποιητών, κάτι που καθιστά τη διαδικασία πιο απλή και αποτελεσματική. Παρ' όλα αυτά, απαιτεί εξατομικευμένη βελτιστοποίηση για κάθε σύνολο λειτουργικών μονομερών, προκειμένου να εξασφαλιστεί η βέλτιστη απόδοση και οι επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος¹⁴.

- *Διασπορά Γέλης (Sol-gel):*

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την κατασκευή πολυμερών σε θερμοκρασία δωματίου, αποφεύγοντας έτσι την ανάγκη για θερμική ή χημική αποδόμηση των υλικών. Χρησιμοποιεί μη τοξικούς διαλύτες, όπως το νερό και η αιθανόλη, γεγονός που ενισχύει τη φιλικότητα προς το περιβάλλον¹⁵.

- *Λεπτά Υμένια / Μεμβράνες (Thin film/membrane):*

Η προσέγγιση αυτή είναι κατάλληλη για συγκεκριμένες εφαρμογές, όπως η κατασκευή αισθητήρων. Περιλαμβάνει πολλαπλά στάδια σύνθεσης, γεγονός που μπορεί να

αυξήσει την πολυπλοκότητα και το χρόνο παραγωγής. Επιπλέον, συχνά απαιτεί τη χρήση σταθεροποιητών, κάτι που προσθέτει ένα ακόμη βήμα στην παραγωγή ¹⁶.

- *Επιφανειακή αποτύπωση (Surface imprinting):*

Η στρατηγική αυτή προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως μείωση του φαινομένου εγκλωβισμού του προτύπου, γρήγορο ρυθμό μεταφοράς μάζας και αυξημένη κινητική σύνδεσης, γεγονός που την καθιστά αποτελεσματική σε εφαρμογές με αυξημένες απαιτήσεις αναγνώρισης. Ωστόσο, υπάρχουν ορισμένοι περιορισμοί, όπως η απαίτηση για χρήση καθαρών (pure) προτύπων και το υψηλό κόστος που συνδέεται με τη χρήση ευγενών μετάλλων ¹⁷.

Γ. Αφαίρεση σχεδιάτυπου (template) – αναλύτη

Η απομάκρυνση των προτύπων από τα MIPs αποτελεί κρίσιμο στάδιο για την αποκάλυψη των ειδικών θέσεων δέσμευσης και μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφόρων τεχνικών. Μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους βασίζεται στην εμβάπτιση του πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη ή σε μείγμα διαλυτών, αξιοποιώντας την εκλεκτική διαλυτότητα του αναλύτη χωρίς να επηρεάζεται η σταθερότητα και η ακεραιότητα του πολυμερικού πλέγματος. Η τεχνική αυτή χαρακτηρίζεται από την απλότητα εφαρμογής της, το χαμηλό κόστος και την ικανότητά της να απομακρύνει αποτελεσματικά τα πρότυπα μόρια, διατηρώντας παράλληλα την επιφάνεια του πολυμερούς αναλλοίωτη. Ιδιαίτερη εφαρμογή βρίσκουν τα μείγματα μεθανόλης και οξικού οξέος ¹⁸, τα οποία παρουσιάζουν υψηλή αποδοτικότητα εκχύλισης και ικανότητα διάλυσης ενός ευρέος φάσματος αναλυτών. Παρόλα αυτά, λόγω των ανησυχιών σχετικά με την τοξικότητα της μεθανόλης, προτείνεται η υποκατάστασή της με αιθανόλη ως πιο φιλική προς το περιβάλλον και ασφαλέστερη εναλλακτική. Το οξικό οξύ, ως πιο φιλικός προς το περιβάλλον και οικονομικά αποδοτικός διαλύτης, έχει αναγνωριστεί ως ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην απομάκρυνση μικρών μορίων από MIPs ¹⁹. Η χρήση του συμβάλλει στην ενίσχυση της εκλεκτικής εκχύλισης, διατηρώντας παράλληλα τη χημική σταθερότητα του πολυμερικού πλέγματος. Μία ακόμη επιλογή οργανικού διαλύτη αποτελεί το ακετονιτρίλιο το οποίο έχει βρει χρήση σε αρκετά συστήματα με στόχο την αύξηση της διαλυτότητας αναλυτών. Επίσης, σε περιπτώσεις όπου οι

αναλύτες παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, εφαρμόζονται εναλλακτικά μέσα, όπως βασικά διαλύματα, με συνηθέστερο παράδειγμα το υδατικό διάλυμα NaOH ²⁰.

Η μέθοδος της εμβάπτισης σε διαλύτη παραμένει μια απλή και χωρίς την απαίτηση οργάνων διαδικασία, γεγονός που την καθιστά ιδιαίτερα ελκυστική σε εργαστηριακή κλίμακα. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημά της είναι η απαίτηση μεγάλου όγκου διαλύτη και εκτεταμένου χρόνου επεξεργασίας για την ικανοποιητική απομάκρυνση συγκέντρωσης αναλύτη, γεγονός που περιορίζει την πρακτική εφαρμογή της σε βιομηχανικό επίπεδο. Παρά το ότι η προσεκτική επιλογή διαλυτών μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο χημικής υποβάθμισης του πολυμερούς, οι παρατεταμένοι χρόνοι εμβάπτισης ενδέχεται να προκαλέσουν ανεπιθύμητες μεταβολές στη δομή των MIPs, επηρεάζοντας την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα του υλικού.

Προκειμένου να ξεπεραστούν ορισμένοι από τους περιορισμούς που σχετίζονται με την παραδοσιακή απομάκρυνση των προτύπων μέσω εμβάπτισης, προτάθηκε η χρήση της εκχύλισης τύπου Soxhlet ως εναλλακτική προσέγγιση με αυξημένη αποδοτικότητα ²¹. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου αυτής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από κρίσιμες παραμέτρους, όπως η επιλογή και ο όγκος του διαλύτη, καθώς και η διάρκεια της εκχύλισης. Η πιο διαδεδομένη πρακτική περιλαμβάνει τη χρήση μεθανόλης με προσθήκη οξικού οξέος (αναλογία 9:1 v/v), συνδυασμός που έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποδοτικός για την απομάκρυνση μικρών αναλυτών από MIPs. Η εκχύλιση Soxhlet έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε πληθώρα συστημάτων μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών, συμπεριλαμβανομένων αυτών που στοχεύουν ενώσεις όπως το *p*-υδροξυβενζοϊκό οξύ, η κλοξακιλλίνη, η 17β-οιστραδιόλη, ο μεθυλεστέρας της L-φαινυλαλανίνης, η σαρκosίνη, η ντοπαμίνη, το βουτυρικό και το γλυκουρονικό οξύ, η κορτιζόλη και η χοληστερόλη, μεταξύ άλλων. Η μέθοδος ξεχωρίζει για την απλότητά της, την ευελιξία της και τη δυνατότητα εφαρμογής της χωρίς την ανάγκη πολύπλοκου ή δαπανηρού εξοπλισμού, ενώ προσφέρει και το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτείται επιπλέον στάδιο διήθησης μετά την εκχύλιση. Παρ' όλα αυτά, η στατική τοποθέτηση των σωματιδίων MIP κατά τη διάρκεια της κυκλοφορίας του διαλύτη μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να περιορίσει την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης των αναλυτών. Παρά τα παραπάνω πλεονεκτήματα, η μέθοδος εκχύλισης τύπου Soxhlet παρουσιάζει ορισμένους περιορισμούς ²². Συγκεκριμένα, η διαδικασία απαιτεί μεγάλο

χρόνο εκχύλισης (6–24 h), ενώ η ποσότητα οργανικού διαλύτη που χρησιμοποιείται είναι αρκετά υψηλή (50–300 mL), γεγονός που συνεπάγεται περιβαλλοντικές ανησυχίες αλλά και την ανάγκη μεταγενέστερης εξάτμισης για την ποσοτικοποίηση του αναλύτη που αφαιρέθηκε. Επιπλέον, υπάρχει κίνδυνος θερμοκρασιακά επαγόμενης αποδόμησης ευαίσθητων αναλυτών, ενώ τα MIPs παραμένουν ως επί το πλείστον στατικά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, γεγονός που εμποδίζει τη ροή του διαλύτη γύρω τους και καθυστερεί την εκχύλιση. Τέλος, η διαδικασία παρουσιάζει δυσκολίες ως προς την αυτοματοποίησή της.

Η απομάκρυνση σχεδίουτυπου με χρήση μικροκυμάτων (microwave-assisted template removal) αποτελεί μία καινοτόμο προσέγγιση που στοχεύει στην υπέρβαση των περιορισμών των συμβατικών μεθόδων, όπως η παρατεταμένη διάρκεια εκχύλισης και η αυξημένη κατανάλωση οργανικών διαλυτών. Η εφαρμογή μικροκυμάτων επιτρέπει την ταχεία και ομοιόμορφη θέρμανση του συστήματος, γεγονός που ενισχύει τη διείσδυση και την κινητικότητα του διαλύτη στο πορώδες δίκτυο, επιταχύνοντας την απομάκρυνση του οργανικού αναλύτη. Ως αποτέλεσμα, η διαδικασία ολοκληρώνεται σε αισθητά μικρότερο χρόνο σε σύγκριση με τις παραδοσιακές τεχνικές, ενώ παράλληλα περιορίζεται η κατανάλωση διαλυτών. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή μειώνει τον κίνδυνο θερμικής αποδόμησης ευαίσθητων αναλυτών, διατηρώντας τη δομική ακεραιότητα του υλικού. Ωστόσο, αν και τα μικροκύματα συνδυάζουν αποδοτικότητα και ενεργειακή οικονομία, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών και την αποφυγή πιθανών εκπομπών τοξικών αερίων που σχετίζονται με την αποδόμηση των επιφανειοδραστικών ουσιών²³.

Η εκχύλιση με τη βοήθεια υπερήχων αποτελεί μια εναλλακτική και αποδοτική τεχνική για την απομάκρυνση αναλυτών προσφέροντας σημαντική μείωση του απαιτούμενου χρόνου επεξεργασίας. Η μέθοδος βασίζεται στη διασπορά των πολυμερικών σωματιδίων σε κατάλληλο διάλυμα εκχύλισης, υπό την επίδραση ακτινοβολίας υπερήχων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενισχυμένης βαθμίδας συγκέντρωσης που διευκολύνει τη διάχυση των αναλυτών από τη μήτρα του MIP προς το εκχυλιστικό μέσο. Οι υπερήχοι προκαλούν φαινόμενα σπηλαίωσης, δηλαδή τον σχηματισμό μικροσκοπικών φυσαλίδων που κατά την κατάρρευσή τους δημιουργούν τοπικά αυξημένες θερμοκρασίες και πιέσεις, ενισχύοντας τη μεταφορά μάζας. Η διαδικασία εκτελείται για χρονικό διάστημα που μπορεί να κυμαίνεται από 3 έως 60 min. Η

συνεχής ανανέωση του εκχυλιστικού μέσου είναι καθοριστική για την αποφυγή κορεσμού του συστήματος και τη διατήρηση της αποδοτικότητας της εκχύλισης. Η αύξηση της θερμοκρασίας που συνοδεύει τη δράση των υπερήχων επιδρά θετικά στη διαλυτότητα και στη διαχυτικότητα των προτύπων, ενισχύοντας περαιτέρω τη διαδικασία. Η εφαρμογή υπερήχων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω λουτρού υπερήχων είτε με χρήση καθετήρα υπερήχων. Ο καθετήρας, αν και προσφέρει πιο εστιασμένη ενέργεια, ενέχει τον κίνδυνο πρόκλησης βλάβης στη δομή του πολυμερούς, κυρίως υπό συνθήκες υψηλής ισχύος. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη αποτελεί κρίσιμη παράμετρο, καθώς η αποτελεσματικότητα των κυμάτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μέσου. Επιπλέον, τόσο η διάρκεια όσο και η θερμοκρασία της υπερηχητικής επεξεργασίας επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση της απομάκρυνσης, υποδεικνύοντας την ανάγκη βελτιστοποίησης των επιμέρους συνθηκών για κάθε εφαρμογή ²⁴.

1.1.3 Εφαρμογές των MIPs

A. Ανάλυση Τροφίμων

Ως μολυσματικοί παράγοντες χαρακτηρίζονται χημικές ενώσεις που απαντώνται σε μήτρες τροφίμων, παρουσιάζοντας υψηλή περιβαλλοντική σταθερότητα και ικανότητα βιοσυσσωρεύσης στους οργανισμούς, γεγονός που εγείρει σοβαρές ανησυχίες αναφορικά με την ασφάλεια των τροφίμων και τη δημόσια υγεία. Οι εν λόγω ενώσεις καλύπτουν ευρύ φάσμα χημικών κατηγοριών, περιλαμβανομένων βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών, πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, έμμονων οργανικών ρύπων, υπερφθοριωμένων ενώσεων, καθώς και φαρμακευτικών καταλοίπων. Τα MIPs έχουν αναδειχθεί ως ισχυρά εργαλεία για την εκλεκτική ανίχνευση τέτοιων ρύπων, συμπεριλαμβανομένων ενώσεων όπως η chlorpyrifos, η δισφαινόλη A, η τετρακυκλίνη, η χλωραμφενικόλη, η 3-μονοχλωροπροπάνιο-1,2-διόλη, καθώς και διάφορα φυτοπροστατευτικά σκευάσματα ²⁵⁻²⁸.

Οι τοξικές ουσίες αποτελούν χημικές ενώσεις που ενσωματώνονται στα συστήματα τροφίμων ως αποτέλεσμα των χημικών ή βιολογικών χαρακτηριστικών της ίδιας της

τροφικής ύλης. Οι ουσίες αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν τόσο χημικές τοξίνες (όπως το ακρυλαμίδιο και η φουρφουράλη) όσο και βιοτοξίνες μικροβιακής προέλευσης (όπως οι αφλατοξίνες και οι βιογενείς αμίνες). Σε αντίθεση με τους μολυσματικούς ή τις ουσίες νόθευσης, οι οποίοι εισέρχονται εξωγενώς στην τροφική αλυσίδα είτε ακούσια είτε σκοπίμως για οικονομικό όφελος, οι τοξικές ουσίες παράγονται ενδογενώς. Ο σχηματισμός τους συνδέεται κατά κύριο λόγο με τις εγγενείς ιδιότητες των τροφίμων και ενεργοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες επεξεργασίας ή/και αποθήκευσης. Τα MIPs έχουν αξιοποιηθεί ευρέως για την εκλεκτική εκχύλιση και προσδιορισμό τέτοιων τοξικών παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων των βιογενών αμινών, των μυκοτοξινών, των τοξινών θαλάσσιας προέλευσης, καθώς και των τελικών προϊόντων προηγμένης γλυκοζηλίωσης²⁹⁻³².

Οι ουσίες νόθευσης είναι χημικές ενώσεις που προστίθενται σε τρόφιμα αποκλειστικά με σκοπό το οικονομικό όφελος. Αν και ενδέχεται να μην παρουσιάζουν πάντοτε τοξικότητα, η παρουσία τους έχει αρνητική επίδραση στην ποιότητα των τροφίμων. Η χρήση τους συνδέεται με αθέμιτες πρακτικές, οι οποίες περιλαμβάνουν τη προσθήκη ανεπιθύμητων συστατικών ή την υπέρμετρη ενσωμάτωση συντηρητικών και χρωστικών, προκειμένου να επικαλυφθεί η χαμηλή ποιότητα του τελικού προϊόντος. Παραδείγματα νοθείας περιλαμβάνουν την παρουσία ανεπιθύμητου κρέατος αλόγου σε προϊόντα βόειου κρέατος, εκχυλίσματα χοιρινού σε τρόφιμα με πιστοποίηση Halal, υπερβολική προσθήκη συντηρητικών όπως η βουτυλυδροξυανισόλη, καθώς και τη χρήση μη επιτρεπτών χρωστικών ουσιών όπως ο μαλαχίτης (πράσινο χρώμα) και η ροδαμίνη Β. Τα MIPs έχουν μελετηθεί εκτενώς για την ανίχνευση ουσιών νόθευσης, συμβάλλοντας στην ενίσχυση του ελέγχου ποιότητας των τροφίμων^{33,34}.

Πέραν της ανίχνευσης μολυσματικών ουσιών και τοξινών, τα MIPs έχουν αξιοποιηθεί και για την ανάλυση βασικών συστατικών τροφίμων. Ενδεικτικά, έχουν εφαρμοστεί για τον εκλεκτικό προσδιορισμό σακχάρων, αμινοξέων, τεχνητών γλυκαντικών, βιταμινών, μετάλλων, φυτοχημικών ενώσεων, καθώς και της χοληστερόλης, ενισχύοντας σημαντικά την ικανότητα ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου στη διατροφική ανάλυση.

B. Υδάτινοι Ρύποι

Οι συνθετικές χρωστικές χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, χαρτί, πλαστικά, δέρμα και χρώματα. Η απόρριψή τους στο περιβάλλον προκαλεί σοβαρές οικολογικές επιπτώσεις, καθώς πολλές παρουσιάζουν τοξικότητα, καρκινογένεση ή μεταλλαξιογόνο δράση, ενώ χαρακτηρίζονται από σταθερότητα και ανθεκτικότητα στη βιοαποδόμηση. Ακόμη και χαμηλές συγκεντρώσεις (10–20 mg/L) επηρεάζουν την οπτική και φυσικοχημική ποιότητα των υδάτων, περιορίζοντας τη διείσδυση φωτός και οξυγόνου και μειώνοντας τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα. Τα MIPs προσφέρουν μια υποσχόμενη λύση για την εκλεκτική ανάλυση υδατινών δειγμάτων ρυπασμένων με χρωστικές. Ορισμένα παραδείγματα τέτοιων χρωστικών είναι:

- Το Congo Red είναι ένα αζώχρωμα το οποίο μεταβολίζεται σε βενζιδίνη, μια ουσία με αποδεδειγμένη καρκινογόνο δράση ³⁵.
- Το Acid Green 16 ανήκει στην κατηγορία των βαφών τριφαινυλομεθανίου και χρησιμοποιείται ευρέως για τη βαφή υλικών όπως το νάιλον, το μαλλί, το βαμβάκι και το μετάξι ³⁶.
- Η χρωστική Acid Violet 19 είναι ένα άλλο παράδειγμα χρωστικής τριφαινυλομεθανίου ³⁷.
- Η Auramine O συγκαταλέγεται μεταξύ των χρωστικών που χρησιμοποιούνται παράνομα ως πρόσθετα σε διάφορα τρόφιμα λόγω της χαμηλής τιμής της, παρά την αναφερόμενη τοξικότητά της και την πρόκληση δερματίτιδας και συμπτωμάτων ερεθισμού του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος ³⁸.
- Το Methyl Green είναι μια δικατιονική τριφαινυλομεθανική χρωστική, η οποία χρησιμοποιείται τόσο για τη χρώση φαρμακευτικών σιροπιών όσο και σε ποικίλες βιολογικές εφαρμογές ³⁹.

Η παγκόσμια χρήση φυτοφαρμάκων για την προστασία των καλλιεργειών από έντομα, ιούς, μύκητες και ζιζάνια έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες. Παρά τα οφέλη τους, συσσωρεύονται στο έδαφος και διασπείρονται στα επιφανειακά ύδατα, επιβαρύνοντας τα οικοσυστήματα. Η παρακολούθηση της παρουσίας τους και η συμμόρφωση με τα όρια που θέτει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας είναι απαραίτητη, ιδίως σε περιπτώσεις χρήσης απαγορευμένων και τοξικών ενώσεων. Πολλές ενώσεις

αυτής της κατηγορίας είναι είτε υπερϊόδεις είτε ηλεκτροενεργές, περιορίζοντας έτσι τη χρήση παραδοσιακών τεχνικών ανίχνευσης όπως η HPLC–UV και τις μεθόδους εκχύλισης στερεάς φάσης για ανάλυση με GC–MS. Αντίθετα, η ηλεκτροχημική ανίχνευση, με τη χρήση ηλεκτροενεργών ανιχνευτών, όπως τα σιδηροκυανιούχα ιόντα έχει βρει έντονη χρήση, ιδιαίτερα σε εφαρμογές με MIPs. Τα MIPs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανίχνευση ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων, που αποτελούν τις πιο διαδεδομένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων ^{41,42}.

Η παρουσία φαρμακευτικών προϊόντων και καταλοίπων τους σε επιφανειακά ύδατα προκαλεί ανησυχίες για τις πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία μέσω της έμμεσης κατανάλωσης μολυσμένων τροφίμων και νερού. Η εκτεταμένη χρήση φαρμάκων έχει οδηγήσει στη διάχυσή τους σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα μέσω των εκροών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, καθώς λόγω της υψηλής πολικότητας και υδατοδιαλυτότητάς τους τίθεται δύσκολη η απομάκρυνσή τους. Επιπλέον, η ατελής αποικοδόμησή τους μπορεί να οδηγήσει σε ανασχηματισμό βιολογικά ενεργών μορφών. Αν και τα φαρμακευτικά κατάλοιπα ανιχνεύονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο υδάτινο περιβάλλον, εντούτοις είναι ικανά να προκαλέσουν οικοτοξικές επιδράσεις, ενδοκρινικές διαταραχές και ανάπτυξη φαρμακευτικής αντοχής. Διάφορες κατηγορίες φαρμάκων, όπως αντιβιοτικά, αντικαταθλιπτικά, αντιρετροϊκά, αναλγητικά, αντισπασμωδικά, αντισηπτικά, μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη και ορμόνες, έχουν ανιχνευθεί στα υγρά απόβλητα. Τα αντιβιοτικά, ειδικότερα, συνιστούν μια νέα τάξη περιβαλλοντικών ρύπων, με σημαντικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη και ζωική υγεία, καθώς και στη διατήρηση των οικοσυστημάτων. Η συνεχής έκθεση σε αντιβιοτικά οδηγεί στην ανάπτυξη βακτηριακής αντοχής, γεγονός που έχει συμβάλει καθοριστικά στην αυξημένη ανησυχία για τη ρύπανση του περιβάλλοντος από φαρμακευτικές ουσίες.

Τα MIPs έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί με επιτυχία για τον επιλεκτικό εντοπισμό και την απομόνωση φαρμακευτικών ρύπων, όπως η ερυθρομυκίνη ⁴², οι εκλεκτικοί αναστολείς επαναπρόσληψης σεροτονίνης, μια κατηγορία αντικαταθλιπτικών σκευασμάτων ⁴³, καθώς και η καρβαμαζεπίνη, ένα φάρμακο αντιεπιληπτικό και σταθεροποιητικό της διάθεσης ⁴⁴. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην ανίχνευση της καρβαμαζεπίνης, λόγω των σημαντικών τοξικών ιδιοτήτων της και της αυξημένης περιβαλλοντικής της επιμονής.

Γ. Εφαρμογή των MIPs σε Βιοαισθητήρες

Ο συνδυασμός των MIPs με νανοϋλικά αναβαθμίζει σημαντικά την απόδοση των ηλεκτροχημικών βιοαισθητήρων, αξιοποιώντας τις εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες καθώς και την υψηλή αγωγιμότητα των νανοϋλικών. Τα νανοσωματίδια ευγενών μετάλλων (όπως AuNPs, AgNPs, PtNPs και PdNPs) και τα νανοϋλικά μεταλλικών οξειδίων (όπως TiO_2 , Fe_2O_3 κ.ά.) προσφέρουν σημαντικά πλεονεκτήματα στην ευαισθησία και τη σταθερότητα των αισθητήρων. Βάσει των παραπάνω ιδιοτήτων, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες εφαρμογές που αξιοποιούν τη συνεργιστική δράση των νανοϋλικών και των MIPs. Ενδεικτικά αναφέρονται:

- Αναπτύχθηκε ηλεκτροχημικός αισθητήρας κοτινίνης βασισμένος σε MIP, χρησιμοποιώντας μονομερές *ο*-φαινυλενοδιαμίνης. Ο αισθητήρας υλοποιήθηκε σε ηλεκτρόδιο άνθρακα εκτυπωμένο με οθόνη, το οποίο έχει τροποποιηθεί με γραφένιο και νανοσωματίδια πλατίνας. Η ανίχνευση της κοτινίνης πραγματοποιείται σε δείγματα σιέλου μη καπνιστών και καπνιστών, καθώς και σε προϊόντα καπνού, εντός 12 min ⁴⁵.
- Αναπτύχθηκε ένα ευαίσθητο ηλεκτροχημικό σύστημα για την ποσοτική ανίχνευση της ντοπαμίνης, το οποίο χρησιμοποιεί ένα ηλεκτρόδιο επικαλυμμένο με πορώδη νανοσωματίδια χρυσού για την ενίσχυση του σήματος. Το σύστημα χρησιμοποιεί MIP για την αναγνώριση της ντοπαμίνης, με το ηλεκτροενεργό πολυμερές θιονίνης να δημιουργεί κοιλότητες που δεσμεύουν τη ντοπαμίνη ⁴⁶.
- Για την ανίχνευση της 17β-οιστραδιόλης, αναπτύχθηκε νανοςύμπλοκο που αποτελείται από νανοσφαιρίδια Fe_3O_4 και νανοδομή οξειδίου του γραφενίου, τα οποία χρησιμεύουν ως τροποποιητές για το ηλεκτρόδιο υαλώδους άνθρακα. Το MIP παρασκευάστηκε μέσω της τεχνικής πολυμερισμού αναστρέψιμης προσθήκης-αποκοπής μέσω μεταφοράς αλυσίδας, η οποία βελτιώνει τη συγγένεια προς τα μόρια-στόχους και δημιουργεί πιο ομοιογενείς δομές με καλύτερη κατανομή των κοιλοτήτων. Ο βιοαισθητήρας MIP δοκιμάστηκε για τη μέτρηση δειγμάτων νερού ⁴⁷.

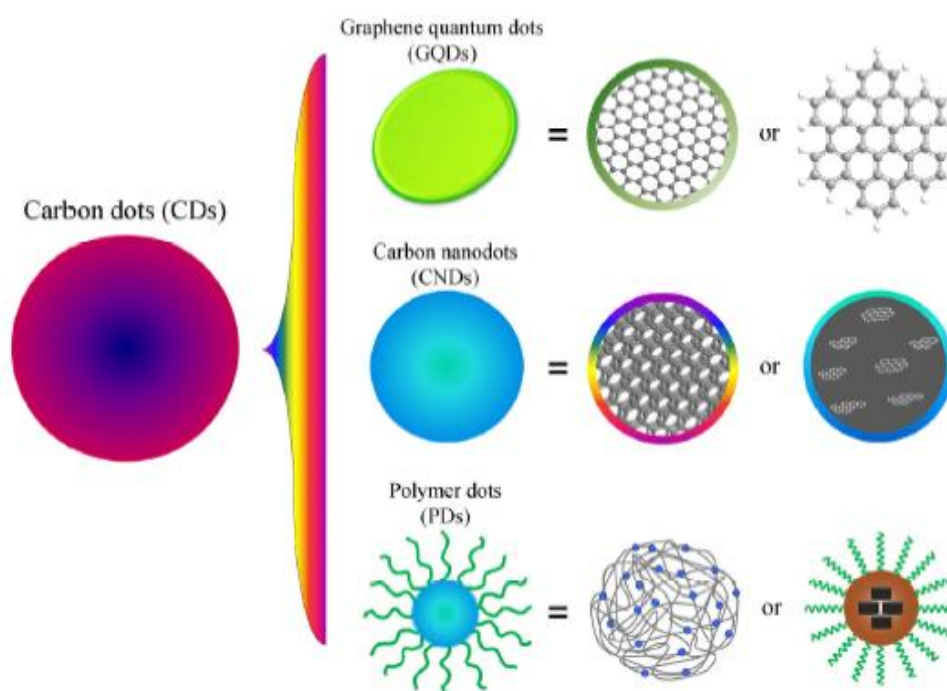
- Αναπτύχθηκε υπερευαίσθητος ηλεκτροχημικός βιοαισθητήρας για την ανίχνευση της 8-υδροξυ-20-δεοξυγουανωσίνης, βασισμένος σε στρώμα MIP που παρασκευάστηκε με πολυμερισμό φαινόλης σε ηλεκτρόδιο χρυσού. Ο βιοαισθητήρας παρουσίασε υψηλή εκλεκτικότητα και ανίχνευσε αποτελεσματικά την 8-OHdG σε δείγματα ούρων ⁴⁸.

1.2 Κβαντικές Κουκίδες Άνθρακα

Οι κβαντικές κουκίδες άνθρακα (carbon quantum dots ή carbon dots, CDs) ανήκουν στην οικογένεια των νανοϋλικών άνθρακα και αποτελούν ιδιαίτερα σημαντικά μέλη αυτής, λόγω των μοναδικών φθορίζουσών ιδιοτήτων τους. Οι CDs ορίζονται ως νανοςωματίδια άνθρακα διαμέτρου μικρότερης των 10 nm, τα οποία φέρουν στην επιφάνειά τους λειτουργικές ομάδες όπως υδροξύλια, αμινομάδες, καρβοξύλια ή αρωματικούς δακτυλίους. Τα τελευταία χρόνια, οι CDs έχουν προσελκύσει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, καθώς συνδυάζουν υψηλή κβαντική απόδοση και ρυθμιζόμενο μήκος κύματος εκπομπής, ενώ επιπλέον παρουσιάζουν υψηλή φωτοσταθερότητα, εξαιρετική βιοσυμβατότητα, ευκολία στην επιφανειακή τροποποίηση και χημική αδράνεια.

Συγκεκριμένα, με βάση τη θεμελιώδη σύστασή τους, οι CDs ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες: (i) κβαντικές κουκίδες γραφενίου (graphene quantum dots, GQD), που διαθέτουν δισδιάστατο πυρήνα γραφενίου, (ii) νανοκουκίδες άνθρακα (carbon nanodots, CND) και (iii) κουκίδες πολυμερούς (polymer dots, CPDs), οι οποίες αποτελούνται από έντονα αφυδατωμένο διασυνδεδεμένο πολυμερικό πλέγμα ή φέρουν ελαφρώς γραφίτοποιημένο πυρήνα. Οι κατηγορίες αυτές συνοψίζονται και στην **Εικόνα 3**. Επιπλέον, εκτός από τα βασικά στοιχεία άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου, οι CDs συχνά ενισχύονται με άτομα όπως άζωτο, θείο και φώσφορο, με στόχο τη ρύθμιση των οπτικών ιδιοτήτων τους. Ως νέος τύπος φθορίζοντος νανοϋλικού, οι CDs εμφανίζουν αξιοσημείωτες προοπτικές για εφαρμογές σε τομείς όπως η βιοαπεικόνιση, διάφορων ειδών αισθητήρες, η φωτοκατάλυση και η ενέργεια. Παρ' όλα αυτά, η ελεγχόμενη σύνθεση και τροποποίησή τους εξακολουθεί να αποτελεί σημαντική πρόκληση. Από την ανακάλυψή τους έως σήμερα, έχουν αναπτυχθεί ποικίλες

συνθετικές στρατηγικές, οδηγώντας στην παραγωγή λειτουργικών CDs με διαφοροποιημένα χαρακτηριστικά και βελτιωμένες επιδόσεις^{49,50}.



Εικόνα 3: Οι τρεις βασικές κατηγορίες των CDs.

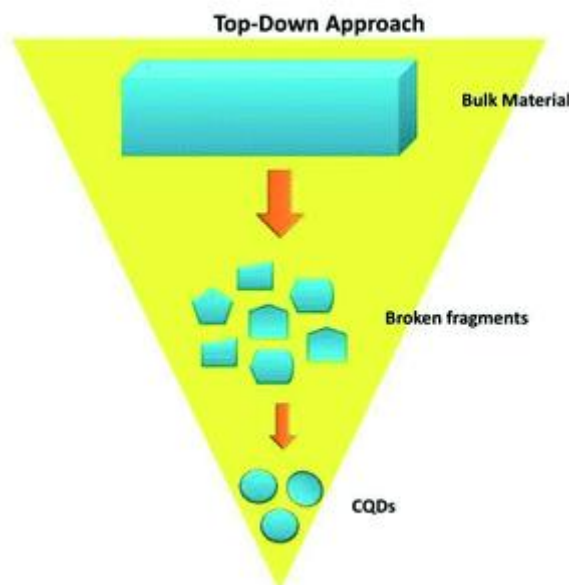
1.2.1 Τρόποι Σύνθεσης

Η ποικιλομορφία στη σύσταση και τις ιδιότητες των CDs έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη πληθώρας συνθετικών προσεγγίσεων. Οι πλέον διαδεδομένες μέθοδοι περιλαμβάνουν τη στρατηγική "από πάνω προς τα κάτω" (Top-down), η οποία βασίζεται στην αποδόμηση μακρομοριακών ή στερεών πηγών άνθρακα σε νανοσωματίδια, και τη στρατηγική "από κάτω προς τα πάνω" (Bottom-up), όπου οργανικά μόρια ή πολυμερή χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις για τη συναρμολόγηση νανοδομών. Επιπλέον, η χημική τροποποίηση της επιφάνειάς τους αποτελεί κρίσιμο στάδιο για την προσαρμογή των ιδιοτήτων των CDs⁵¹. Οι δύο κύριες διαδρομές, "από πάνω προς τα κάτω" και "από κάτω προς τα πάνω", αναφέρονται ως "νανομέθοδοι", και διαχωρίζονται από τις αμιγώς οργανικές συνθετικές διαδρομές⁵².

A. Top – Down

Γενικά, οι CDs λαμβάνονται από οξείδιο που κόβει πόρους άνθρακα, όπως ο γραφίτης, οι ράβδοι άνθρακα, οι ίνες άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα, η αιθάλη, ακόμη και η αιθάλη κεριών. Αυτά τα υλικά άνθρακα διαθέτουν μια τέλεια δομή sp^2 και δεν διαθέτουν ένα αποτελεσματικό χάσμα ζώνης για να δώσουν φθορισμό. Για να γίνουν αυτοί οι τύποι πηγών άνθρακα φθορίζοντα κέντρα, το μέγεθος και η χημεία της επιφάνειάς τους πρέπει να διαμορφωθούν προσεκτικά. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος κοπής χρησιμοποιεί ένα πυκνό οξειδωτικό οξύ (HNO_3 ή μείγμα H_2SO_4/HNO_3) ⁵³. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα υλικά άνθρακα κόβονται σε μικρά κομμάτια και οι επιφάνειες τους τροποποιούνται από ομάδες με βάση το οξυγόνο. Το παραγόμενο νανοϋλικό άνθρακα ταξινομείται ως GQDs, CNDs ή PDs, ανάλογα με τα δομικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του. Συγκεκριμένα για την παρασκευή των GQDs, η σύνθεση ακολουθεί κατά κανόνα μια διαδικασία δύο σταδίων. Αρχικά, υλικό βασισμένο σε γραφίτη μετατρέπεται σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου, συνήθως μέσω της μεθόδου Hummers. Στη συνέχεια, το οξείδιο του γραφενίου υφίσταται περαιτέρω επεξεργασία με τεχνικές κοπής, προκειμένου να παραχθούν GQDs με ελεγχόμενες διαστάσεις και ιδιότητες ⁵⁴.

Άλλες τεχνικές κοπής "top down" περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές τεχνικές ⁵⁵, υδροθερμικές τεχνικές ⁵⁶, οξειδωτικές διεργασίες καθώς και ισχυρές φυσικές τεχνικές όπως η κοπή με λέιζερ ⁵⁷ και η νανολιθογραφία χάραξης με τη χρήση φορτισμένων ατόμων η οποία προσφέρει υψηλή ακρίβεια στον έλεγχο του μεγέθους και της χημείας της επιφάνειας των CDs ⁵⁸. Σχηματική απεικόνιση της πορείας που ακολουθεί μία τεχνική Top-down εμφανίζεται στην **Εικόνα 4**.



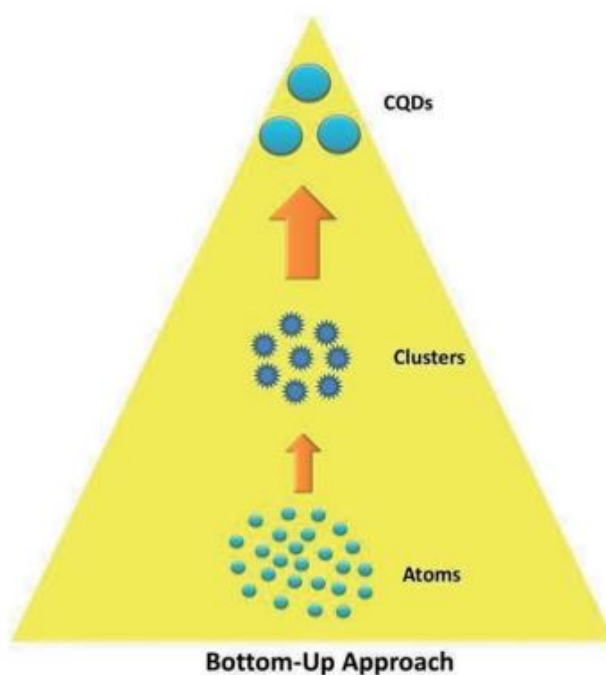
Εικόνα 4: «Top-Down» κοπή από διαφορετικές πηγές άνθρακα ⁵⁹.

Στις υδροθερμικές και ειδικές οξειδωτικές μεθόδους, οξειδωμένα υλικά άνθρακα όπως το οξείδιο του γραφενίου και οι οξειδωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα, που φέρουν λειτουργικές ομάδες (κυρίως ομάδες οξυγόνου), υπόκεινται σε θραύση υπό συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Ορισμένες ειδικές διεργασίες οξείδωσης, όπως η οξείδωση Fenton, επιτρέπουν επίσης την αποτελεσματική διάσπαση του υλικού ⁶⁰.

B. Bottom – Up

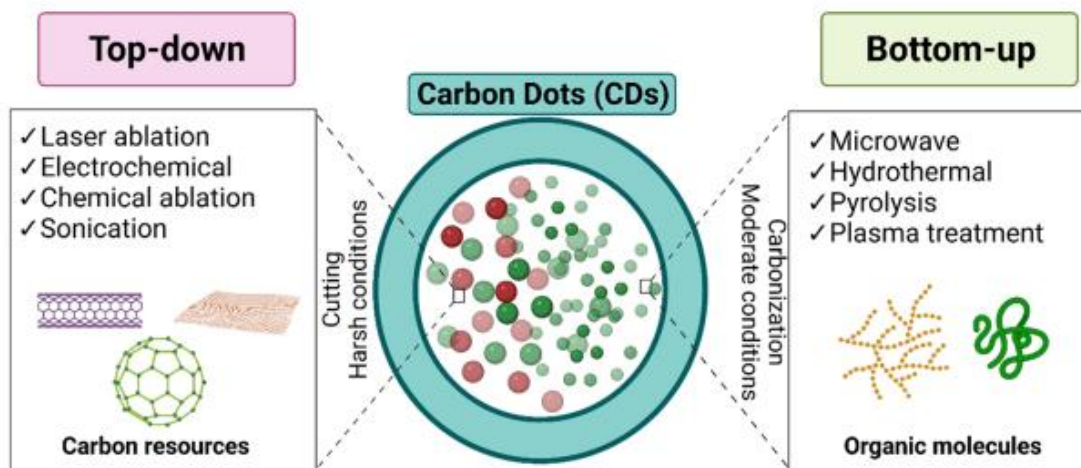
Οι τεχνικές «από κάτω προς τα πάνω» συνιστούν αποτελεσματικές στρατηγικές για την παραγωγή CDs σε μεγάλη κλίμακα. Μικρομόρια και πολυμερή που φέρουν λειτουργικές ομάδες $-OH$, $-COOH$, $-C=O$ και $-NH_2$ μπορούν να υποβληθούν σε αφυδάτωση και ανθρακοποίηση υπό υψηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας στο σχηματισμό νανοσωματιδίων άνθρακα και πολυμερικών νανοδομών. Η διεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω διαφόρων τεχνικών, όπως η υδροθερμική σύνθεση ⁶¹, η εφαρμογή μικροκυμάτων ή καύσης ⁶², η πυρόλυση παρουσία συμπυκνωμένων οξέων ⁶³, η ανθρακοποίηση σε μικροαντιδραστήρες ⁶⁴ και οι συνδυαστικές υδροθερμικές μέθοδοι ⁶⁵. Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εμφανίζεται στην **Εικόνα 5**. Ο έλεγχος των παραμέτρων αυτών των διεργασιών παραμένει περίπλοκος.

Η χρήση ειδικά σχεδιασμένων πρόδρομων ουσιών, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, επιτρέπει την παραγωγή GQDs με αυστηρά ελεγχόμενο μοριακό βάρος και μέγεθος.



Εικόνα 5: «Bottom-Up» σύνθεση από οργανικά μόρια ή πολυμερή ⁵⁹.

Η βελτίωση της κβαντικής απόδοσης φθορισμού των CDs έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης. Η χημική τροποποίηση της επιφάνειας με πολυαιθυλενογλυκόλη έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για την ενίσχυση της κβαντικής απόδοσης φθορισμού σε νανοδομές άνθρακα όπως τα CNDs και τα GQDs, μέσω της σταθεροποίησης των φθοροφόρων κέντρων ⁶⁶. Παράλληλα, η τροποποίηση της επιφάνειας των CNDs βοηθά στη ρύθμιση των χαρακτηριστικών εκπομπής, επιτρέποντας, για παράδειγμα, τη μετατόπιση της εκπομπής από το πράσινο στο μπλε μέσω επιφανειακής αναγωγής.. Συνοπτική αναφορά των τεχνικών σύνθεσης γίνεται στην **Εικόνα 6**.



Εικόνα 6: Σχηματική απεικόνιση τεχνικών σύνθεσης CDs ⁶⁷.

1.2.2 Φαινόμενο Απόσβεσης Φθορισμού (Quenching)

Οι εφαρμογές των CDs βασίζονται στην αρχή ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών και των αναλυτών μπορούν είτε να μειώσουν τον φθορισμό μέσω μηχανισμών απόσβεσης, είτε να τον ενισχύσουν καταστέλλοντας το φαινόμενο της απόσβεσης. Η απόσβεση του φθορισμού αναφέρεται στη μείωση της έντασης εκπομπής ενός φθορίζοντος μορίου λόγω αλληλεπιδράσεων με άλλα μόρια ή ιόντα, γνωστά ως αποσβέστες (quenchers). Η διαδικασία αυτή μπορεί να λάβει χώρα μέσω διαφορετικών μηχανισμών, οι οποίοι μεταβάλλουν τις φωτοφυσικές ιδιότητες του υλικού, όπως η διάρκεια ζωής της διεγερμένης κατάστασης και η κβαντική απόδοση. Κύριες μορφές απόσβεσης αποτελούν η δυναμική απόσβεση (dynamic quenching), η στατική απόσβεση (static quenching), η μεταφορά ενέργειας (energy transfer), η φωτοεπαγόμενη μεταφορά ηλεκτρονίων (photoinduced electron transfer, PET) και το φαινόμενο εσωτερικού φίλτρου (inner filter effect, IFE). Η μεταφορά ενέργειας διακρίνεται σε μεταφορά ενέργειας συντονισμού Förster (Förster resonance energy transfer, FRET), μεταφορά ενέργειας Dexter (Dexter energy transfer, DET) και επιφανειακή μεταφορά ενέργειας (Surface energy transfer, SET) ⁶⁸.

A. Στατική Απόσβεση (Static Quenching)

Η στατική απόσβεση είναι μηχανισμός μείωσης του φθορισμού που προκύπτει από τον σχηματισμό ενός μη-φθορίζοντος συμπλόκου ανάμεσα στο φθορισμοφόρο και τον αποσβέστη στη θεμελιώδη κατάσταση. Το σύμπλοκο αυτό σχηματίζεται πριν από τη διέγερση, δεν μπορεί να απορροφήσει ή να εκπέμψει φως και έτσι μειώνει την συνολική ένταση φθορισμού. Η διάρκεια ζωής των ελεύθερων φθορισμοφόρων παραμένει σταθερή, αφού δεν επηρεάζεται η διεγερμένη κατάστασή τους. Ο βαθμός απόσβεσης εξαρτάται από τη σταθερά ισορροπίας του συμπλόκου και τη συγκέντρωση του αποσβέστη.

Η στατική απόσβεση συναντάται όταν υπάρχουν ισχυρές μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις (π.χ. δεσμοί υδρογόνου, ηλεκτροστατικές έλξεις, συντονισμός με μεταλλικά ιόντα). Στις CDs, μπορεί να σχετίζεται με την αλληλεπίδραση επιφανειακών ομάδων όπως $-\text{COOH}$ ή $-\text{NH}_2$ με ιόντα ή οργανικούς αποσβέστες, οδηγώντας σε σταθερά σύμπλοκα και καταστολή της εκπομπής ⁶⁸.

B. Δυναμική Απόσβεση (Dynamic Quenching ή Collisional Quenching)

Η δυναμική (ή συγκρουσιακή) απόσβεση μειώνει την ένταση του φθορισμού λόγω συγκρούσεων ανάμεσα στο διεγερμένο φθορισμοφόρο και τα μόρια του αποσβέστη, που οδηγούν σε μη-ακτινοβόλο αποδιέγερση. Σε αντίθεση με τη στατική απόσβεση, εξαρτάται από τη διάχυση στον διαλύτη και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το ιξώδες: υψηλότερη θερμοκρασία αυξάνει την απόσβεση, ενώ υψηλό ιξώδες τη μειώνει. Η διαδικασία περιγράφεται από την εξίσωση Stern–Volmer:

$$F_0/F = 1 + k_q\tau_0[Q]$$

όπου οι F_0 και F είναι οι εντάσεις απουσία και παρουσία αποσβέστη, k_q η σταθερά ρυθμού, τ_0 η διάρκεια ζωής χωρίς αποσβέστη και $[Q]$ η συγκέντρωση του αποσβέστη. Στη δυναμική απόσβεση μειώνονται τόσο η ένταση όσο και η διάρκεια ζωής του φθορισμού, καθώς αυξάνεται η πιθανότητα αποδιέγερσης στη διεγερμένη κατάσταση. Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί σε αζωτούχες κβαντικές κουκκίδες άνθρακα (N-CQDs) παρασκευασμένες υδροθερμικά από κιτρικό οξύ και ουρία, όπου ο φθορισμός τους (διέγερση 380 nm) αποσβένεται αποτελεσματικά με Cu^{2+} μέσω δυναμικής απόσβεσης που σχετίζεται με μεταφορά ηλεκτρονίων από τις αμινομάδες προς τα ιόντα χαλκού ⁶⁹.

Γ. Μεταφορά Ενέργειας Συντονισμού Förster (Förster Resonance Energy Transfer, FRET)

Η Μεταφορά Ενέργειας Συντονισμού Förster είναι ένα ηλεκτροδυναμικό φαινόμενο που μπορεί να εξηγηθεί με τη χρήση της κλασικής φυσικής. Λαμβάνει χώρα μεταξύ των CDs στη διεγερμένη κατάσταση και του αποσβέστη στη θεμελιώδη κατάσταση, όταν το φάσμα εκπομπής των CDs επικαλύπτεται με το φάσμα απορρόφησης του αποσβέστη. Το FRET συμβαίνει χωρίς την εκπομπή φωτονίου, λόγω μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεων διπόλου–διπόλου μεταξύ των CDs και του αποσβέστη. Η απόσταση μεταξύ των CDs και του αποσβέστη κυμαίνεται στην περιοχή των 10 έως 100 Å. Η αποδοτικότητα μεταφοράς ενέργειας (E) υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E = 1 - \tau_0/\tau$$

Όπου τ_0 και τ είναι οι χρόνοι ζωής απουσία και παρουσία αποσβέστη ⁷⁰.

Δ. Μεταφορά Ενέργειας Dexter (Dexter Energy Transfer, DET)

Η μεταφορά ενέργειας τύπου Dexter είναι ένας μηχανισμός βραχείας εμβέλειας, ο οποίος μπορεί να οδηγήσει σε αποτελεσματική απόσβεση του φθορισμού του δότη όταν ο δέκτης βρίσκεται σε πολύ κοντινή απόσταση. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των τροχιακών του δότη και του δέκτη και η αποδοτικότητά του εξαρτάται εκθετικά από την απόσταση μεταξύ τους, παραμένοντας σημαντική μόνο όταν η απόσταση είναι μικρότερη του 1 nm. Για να είναι εφικτή η διεργασία απαιτείται επαρκής επικάλυψη των μοριακών τροχιακών, κάτι που καθιστά την DET ιδιαίτερα εξαρτώμενη από τη χωρική διάταξη και τη δομή του συστήματος δότη–δέκτη. Σε πολλές περιπτώσεις, η απόσβεση που παρατηρείται δεν οφείλεται αποκλειστικά στον μηχανισμό Dexter αλλά αποτελεί συνδυασμό με άλλες διαδικασίες, όπως η συγκρουσιακή απόσβεση ή η μεταφορά ενέργειας μέσω συντονισμού Förster, ανάλογα με τα φασματικά και δομικά χαρακτηριστικά του ζεύγους ⁷¹.

E. Επιφανειακή Μεταφορά Ενέργειας (Surface Energy Transfer, SET)

Η επιφανειακή μεταφορά ενέργειας αποτελεί σχετικά πρόσφατο φαινόμενο, το οποίο εμφανίζεται κυρίως σε (μεταλλικά) νανοσωματίδια και περιλαμβάνει αλληλεπίδραση μεταξύ μεταλλικής επιφάνειας (π.χ. νανοσωματίδια χρυσού) και μοριακού (οργανικού) διπόλου. Η ύπαρξή του προβλέφθηκε θεωρητικά το 1978, ενώ επιβεβαιώθηκε πειραματικά τη δεκαετία του 2000.

Η SET μελετήθηκε ως εφαρμογή χρησιμοποιώντας τη χρωστική Rhodamine 6G (R6G) ως δότη και νανοσωματίδια χρυσού (Au-NPs) ως δέκτη. Παρατηρήθηκε έντονη απόσβεση του φθορισμού της R6G και μείωση του χρόνου ζωής εκπομπής σε παρουσία Au-NPs, με αποδοτικότητα μεταφοράς ενέργειας 30–55% ⁷².

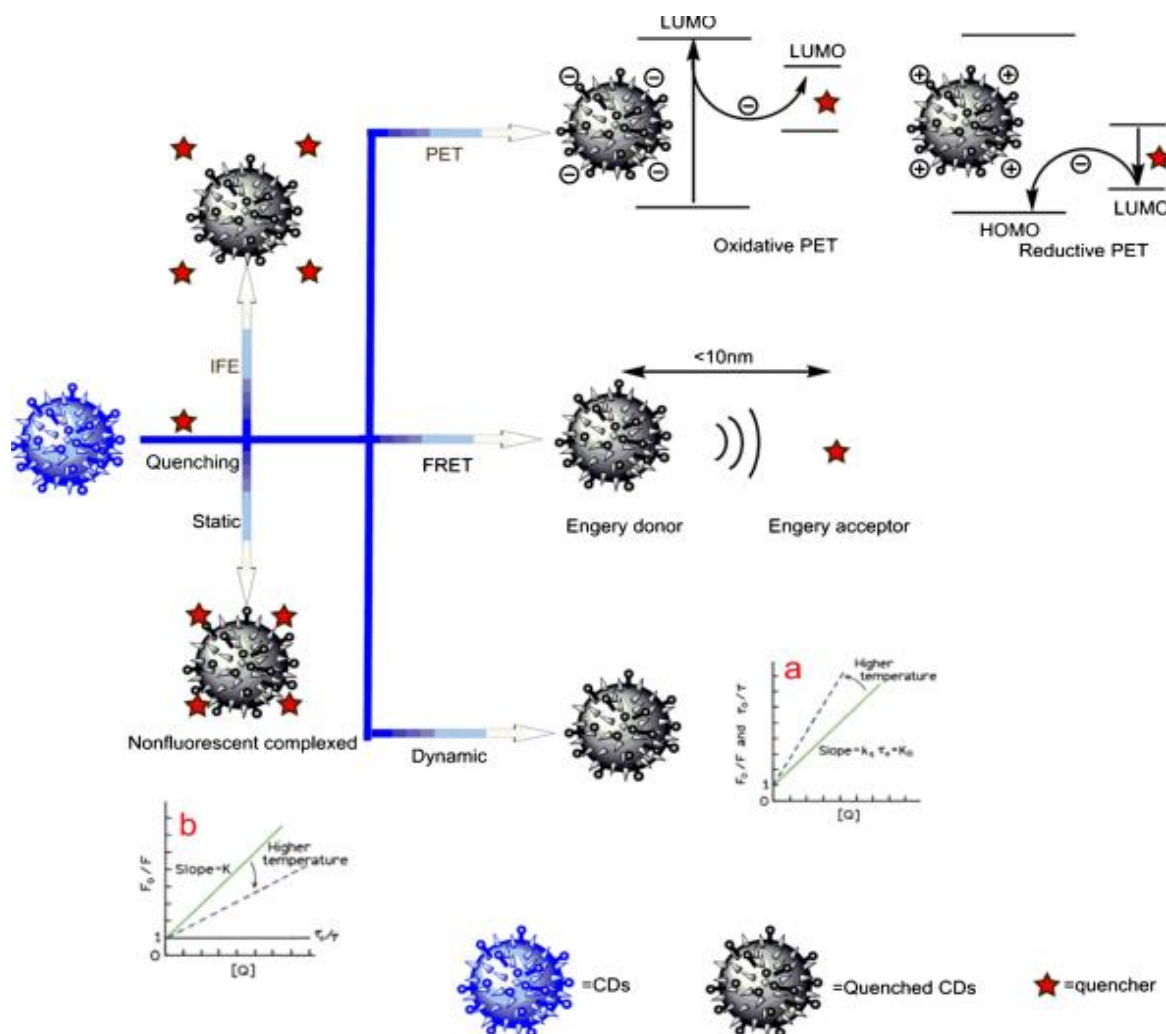
ΣΤ. Φωτοεπαγόμενη Μεταφορά Ηλεκτρονίων (Photo-Induced Electron Transfer, PET)

Η Φωτοεπαγόμενη Μεταφορά Ηλεκτρονίων είναι ένας μηχανισμός απόσβεσης φθορισμού στον οποίο μετά τη διέγερση των CDs πραγματοποιείται μεταφορά ηλεκτρονίου μεταξύ του δότη και του αποσβέστη. Ανάλογα με τη φύση των συστατικών, οι CDs μπορούν να λειτουργούν είτε ως δότες είτε ως δέκτες ηλεκτρονίων, ενώ ο αποσβέστης μπορεί επίσης να παίζει τον αντίστοιχο ρόλο. Η μεταφορά ηλεκτρονίου οδηγεί στο σχηματισμό μιας κατιονικής και μιας ανιοντικής ρίζας, οι οποίες σχηματίζουν ένα ενδιάμεσο σύμπλοκο που επανέρχεται στη θεμελιώδη κατάσταση χωρίς εκπομπή φωτονίου, με αποτέλεσμα την απόσβεση του φθορισμού ^{73,68}.

Z. Φαινόμενο Εσωτερικού Φίλτρου (Inner Filter Effect, IFE)

Το Φαινόμενο Εσωτερικού Φίλτρου παρατηρείται όταν το φάσμα απορρόφησης του αποσβέστη στο σύστημα ανίχνευσης επικαλύπτεται με το φάσμα διέγερσης ή εκπομπής των CDs. Πρόκειται για φαινόμενο που συχνά αποκαλείται φαινομενική απόσβεση (apparent quenching), ωστόσο δεν αποτελεί πραγματικό μηχανισμό quenching. Η μείωση της έντασης που προκαλείται οφείλεται είτε στην εξασθένιση της δέσμης διέγερσης είτε στην απορρόφηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από περίσσεια

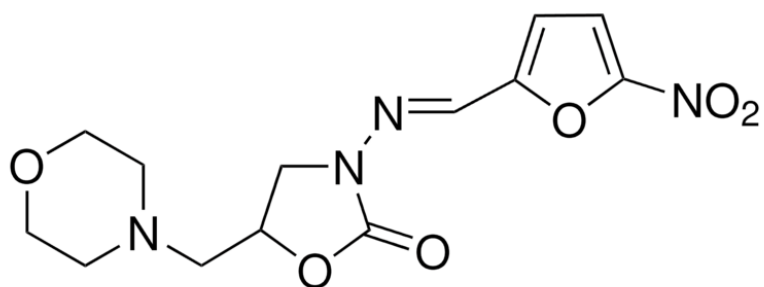
συγκέντρωσης CDs ή από τον αποσβέστη στο διάλυμα. Στην ουσία, η εκπομπή του φθορίζοντος σωματιδίου «φιλτράρεται», χωρίς να επηρεάζεται ο χρόνος ζωής του φθορισμού. Το φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί ακόμη και όταν η απόσταση μεταξύ μορίων που αλληλεπιδρούν υπερβαίνει τα 10 nm. Το φαινόμενο IFE έχει βρει αρκετές εφαρμογές. Μία από αυτές είναι η ακριβή και ταχεία ανίχνευση του Cr(VI) σε πραγματικά δείγματα, με τη μέθοδο να είναι απλή, γρήγορη και ευαίσθητη ⁷⁴. Στην **Εικόνα 7** παρουσιάζονται συνοπτικά οι μηχανισμοί που προαναφέρθηκαν.



Εικόνα 7: Μηχανισμοί απόσβεσης των CDs, οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη διαδικασία ανίχνευσης αναλυτών. ⁶⁸.

1.3 Τι είναι το Furaltadone

Το Furaltadone είναι ένα τυπικό παράγωγο των νιτροφουρανίων με πολλαπλή αντιβακτηριακή δράση. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα από τη δεκαετία του 1990 για τη θεραπεία βακτηριακών λοιμώξεων σε πτηνά και υδρόβιους οργανισμούς, λόγω της υψηλής αντιβακτηριακής του αποτελεσματικότητας. Ωστόσο, η υπερβολική πρόσληψή του ενδέχεται να προκαλέσει σοβαρούς κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία, καθώς έχουν αναφερθεί ανεπιθύμητες επιπτώσεις όπως καρκινογένεση, τερατογένεση, μεταλλαξογένεση και ηπατοτοξικότητα. Για τον λόγο αυτό, η χρήση του έχει απαγορευθεί τα τελευταία έτη σε προϊόντα πτηνοτροφίας και υδατοκαλλιέργειας σε πολλές χώρες⁷⁵. Λόγω της απαγόρευσης της χρήσης του Furaltadone, οι συγκεντρώσεις του σε φυσικά υδατικά συστήματα αναμένεται να είναι ιδιαίτερα χαμηλές (nM). Ο ενδεχόμενος εντοπισμός του σε επιφανειακά ύδατα εξαρτάται κυρίως από παράνομη ή μη ελεγχόμενη χρήση, καθώς η ουσία έχει μερική διαλυτότητα στο νερό (0,553 mg/mL) και απορροφάται από υδρόβια φυτά. Το Furaltadone έχει μοριακό βάρος 324,29 g/mol και μέτρια πολικότητα, με τιμή $\log P = 0.8$ και τιμή $pK_a \sim 5.0$. Εμφανίζει καλή διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, όπως το ακετονιτρίλιο, χαρακτηριστικό που αξιοποιείται κατά την εκχύλιση και την προετοιμασία των δειγμάτων (https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8720393.htm). Η χημική του δομή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8**.



Εικόνα 8: Χημική Δομή του Furaltadone.

Λόγω της επικινδυνότητάς του, η ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων για την παρακολούθηση της περιεκτικότητας του Furaltadone σε ζωοτροφές ή σε υδάτινα οικοσυστήματα κρίνεται αναγκαία. Οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι παρουσιάζουν

πλεονεκτήματα όπως χαμηλό κόστος, υψηλή ταχύτητα ανάλυσης και απλότητα στις απαιτήσεις λειτουργίας ⁷⁶. Έχει πραγματοποιηθεί επίσης προσδιορισμός υπολειμμάτων Furaltadone σε φύκια με LC–MS/MS ⁷⁷.

1.4 Σκοπός του Πειράματος

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση φθοριζόντων μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών για το προσδιορισμό του Furaltadone. Το πολυμερές που συντέθηκε και χρησιμοποιήθηκε ως βάση για τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή ήταν η αμινοπυριτία. Για την ανίχνευση του σχεδίου-τυπου-αναλύτη από τα μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή έγινε σύνθεση και χρήση δύο διαφορετικών φθοριζόντων συστημάτων. Το πρώτο αφορούσε κβαντικές κουκκίδες άνθρακα από κιτρικό οξύ, ουρία και APTES, και το δεύτερο κβαντικές κουκκίδες άνθρακα από APTES σε συνδυασμό με Ροδαμίνη Β.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αντιδραστήρια

Τετρααιθοξυσιλάνιο (TEOS, 99%), (Aldrich, Sigma–Aldrich Ltd, Greece)

(3–Αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλάνιο (APTES, 99%), (Aldrich, Sigma–Aldrich Ltd, Greece)

Furaltadone (5–Μορφολινομεθυλ–3– (5–νιτροφουρφουριλιδεναμινο)–2–οξαζολιδινόνη, 98%), (Aldrich, Sigma–Aldrich Ltd, Greece)

Αιθανόλη (Analytical–Grade, αιθανόλη με 1% αιθυλομεθυλοκετόνη, 1% ισοπροπυλική αλκοόλη και 1 g/100 L Bitrex), (Aldrich, Sigma–Aldrich Ltd, Greece)

Αμμωνία (25%, v/v), (CARLO ERBA, Italy)

Ακετονιτρίλιο (≥99.9%, HPLC), (Fischer Scientific, Leicester, UK)

Μεθανόλη (MeOH, ≥99.9%, HPLC), (Fischer Scientific, Leicester, UK)

Τολουόλιο (≥99.8%), (Honeywell)

Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO, $\geq 99.9\%$), (Merck, Darmstadt, Germany)

Κιτρικό Οξύ (99.5%, Άνυδρο), (Merck, Darmstadt, Germany)

Οξικό Οξύ ($\geq 98\%$), (Fluka Chemie, Buchs SG, Switzerland)

Υδροχλωρικό Οξύ (37%), (Fluka Chemie, Buchs SG, Switzerland)

Ροδαμίνη Β (Dye content, 97%), (Sigma–Aldrich)

Ουρία ($\geq 99.5\%$), (Fluka Chemie, Buchs SG, Switzerland)

2.2 Οργανολογία

Οι μετρήσεις φθορισμού των δειγμάτων υπό μορφή υδατικού εναιωρήματος πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση φθορισμόμετρου FS5 Spectrofluorometer της εταιρείας Edinburgh Instruments (Livingston, Scotland). Το όργανο είναι εξοπλισμένο με λάμπα ξένου (xenon lamp) υψηλής έντασης ως πηγή διέγερσης και διαθέτει διπλούς μονόχρωμους διαχύτες (monochromators) για τον ακριβή έλεγχο των μηκών κύματος διέγερσης και εκπομπής. Η ανίχνευση του φθορισμού πραγματοποιείται μέσω φωτοπολλαπλασιαστή (PMT), εξασφαλίζοντας υψηλή ευαισθησία και χαμηλό θόρυβο υποβάθρου.

Για τον έλεγχο φθορισμού των συντιθέμενων υλικών χρησιμοποιήθηκε η λάμπα UV Vikat Ekinox 67224, τύπου UV–C με μέγιστα μήκη κύματος εκπομπής στα 254 nm και στα 366 nm.

Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Το σύστημα περιλαμβάνει αντλία LC–20AD, με ενσωματωμένο μίκτη διαλυτών χαμηλής πίεσης, βρόχο δείγματος όγκου 20 μL και χειροκίνητο Rheodyne σύστημα εισαγωγής δείγματος (7725i, Coati, CA, USA) και φούρνος θερμοστάτησης CTO–10ASvp. Τα δεδομένα συλλέγονται και επεξεργάζονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο είναι εγκατεστημένο το λογισμικό LC Solution, version 1.21. Όλες οι μονάδες της υγρής χρωματογραφίας και το πρόγραμμα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων είναι της Shimadzu (Tokyo, Japan).

Για τις θερμικές επεξεργασίες των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος LE 15/11 της εταιρείας Unimed, εξοπλισμένος με τον ρυθμιστή θερμοκρασίας HT 60B. Ο

φούρνος διαθέτει κεραμικά θερμαντικά στοιχεία τοποθετημένα για ομοιόμορφη κατανομή θερμότητας στο θάλαμο.

Τα φάσματα εκπομπής και διέγερσης των στερεών δειγμάτων καθώς και οι κβαντικές αποδόσεις τους ελήφθησαν σε φθορισμόμετρο Jasco FP-8300 το οποίο διέθετε σφαίρα ολοκλήρωσης. Η πηγή της ακτινοβολίας ήταν μία λυχνία Xe. Ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το BaSO₄ σε μορφή ταμπλέτας και όλα τα φάσματα εκπομπής ήταν διορθωμένα ως προς της απόκριση του οργάνου εφόσον είχε προηγηθεί βαθμονόμηση.

Σύστημα PerkinElmer Spectrum Two FTIR (Waltham, Massachusetts, USA) χρησιμοποιήθηκε για φασματοσκοπική ανάλυση με σκοπό την καταγραφή χαρακτηριστικών αποτυπωμάτων απορρόφησης στο υπέρυθρο στην περιοχή 4000–400 cm⁻¹.

Για τις μετρήσεις SEM έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης JSM 5600, με λειτουργία στα 20 kV.

2.3 Σύνθεση Αμινοπυριτίας (NH₂–SiO₂)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 30 mL EtOH, 6 mL NH₃ και 1 mL H₂O. Η σφαιρική τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 70° C με επαναροή (Reflux) και παράλληλη ανάδευση. Μετά από 15 min προστέθηκαν 6,7 mL τετρααιθοξυσιλανίου και η ανάδευση/θέρμανση συνεχίστηκε για 3 h. Το διάλυμα φυγοκεντρήθηκε στις 8000 rpm για 5 min, απορρίφθηκε το υπερκείμενο και ακολούθησε έκπλυση της SiO₂ τρεις φορές με EtOH μέσω φυγοκέντρωσης. Ακολούθησε ξήρανση του στερεού σε πυριαντήριο στους 60° C.

Έπειτα ακολούθησε η προσθήκη αμινομάδας στη SiO₂ μέσω του αντιδραστηρίου (3-αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλάνιο (APTES, δημιουργία δεσμών Si–O–Si) για το σχηματισμό NH₂–SiO₂. Αρχικά, έγινε «ενεργοποίηση» της SiO₂ με διάλυμα HCl 6M και ανάδευση για 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Μέσω φυγοκέντρωσης το στερεό απομονώθηκε και καθαρίστηκε από υπολείμματα HCl μέσω εκπλύσεων με H₂O. Αφού η SiO₂ ξηράνθηκε, μεταφέρθηκε σε σφαιρική φιάλη των 100 mL με 25 mL τολουολίου και 3 mL APTES και τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 115° C υπό συνθήκες Reflux για 12 h. Μέσω φυγοκέντρωσης το στερεό απομονώθηκε και καθαρίστηκε μέσω εκπλύσεων με τολουόλιο και έπειτα με EtOH.

2.4 Σύνθεση Κβαντικών Κουκκίδων Άνθρακα

2.4.1 CDs Κιτρικού Οξέος–Ουρίας–APTES

Οι CDs Κιτρικού Οξέος–Ουρίας–APTES συντέθηκαν με μία bottom up πορεία, και συγκεκριμένα μέσω υδροθερμικής σύνθεσης. Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 1,62 g Ουρίας και 0,162 g Κιτρικού Οξέος τα οποία μεταφέρθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL μαζί με 2,5 mL (3–αμινοπροπυλ)τριαιθοξυσιλάνιο (APTES) με σκοπό τη προσκόλληση ομάδας πυριτίας στην επιφάνεια των συντιθέμενων CDs. Έγινε διαλυτοποίηση τους σε 20 mL EtOH και 10 mL H₂O με τη βοήθεια υπερήχων. Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο (autoclave) όγκου 50 mL από ανοξείδωτο ατσάλι αποτελούμενο από δοχείο teflon. Τοποθετήθηκε σε φούρνο για 12 ώρες στους 200° C. Το προϊόν έπειτα φυγοκεντρήθηκε στις 8000 rpm για 15 min. Έγινε διαχωρισμός και αποθήκευση υπερκείμενου και στη συνέχεια καθαρισμός του στερεού μέσω φυγοκέντρωσης με διαλύτη EtOH έως ότου το υπερκείμενο να μη φθορίζει. Τέλος, το στερεό τοποθετήθηκε σε πυριαντήριο στους 60° C για πλήρη ξήρανσή του.

2.4.2 CDs APTES – Ροδαμίνη B

Ακολούθησε προσκόλληση της Ροδαμίνης B και των CDs–APTES στην NH₂–SiO₂. Αρχικά, για τη σύνθεση των CDs από APTES, 3 mL APTES προστέθηκαν σε ποτήρι ζέσεως των 10 mL επικαλυμμένο με ύαλο ωρολογίου και τέθηκε υπό θέρμανση στους 200° C, έως ότου το χρώμα του αντιδραστηρίου να αλλάξει από διαυγές σε βαθύ κίτρινο. Αφού ψύχθηκε το ποτήρι ζέσεως σε θερμοκρασία δωματίου, αποθηκεύτηκε σε σκιερό μέρος.

Για τη προσκόλληση των CDs–APTES στη NH₂–SiO₂, σε σφαιρική φιάλη των 25 mL προστέθηκαν 0.33 g NH₂–SiO₂, 1 mL CDs–APTES όπως προέκυψαν από τη διαδικασία σύνθεσής τους και 10 mL τολουόλιο. Η σφαιρική τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 115° C υπό συνθήκες Reflux για 12 h με παράλληλη ανάδευση. Πραγματοποιήθηκε παρόμοια διαδικασία καθαρισμού με τη πορεία σύνθεσης της NH₂–SiO₂, με τις εκπλύσεις να συνεχίζονται μέχρι να μην εμφανίζει φθορισμό το υπερκείμενο. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση του στερεού σε πυριαντήριο στους 60° C.

Για τη προσκόλληση της Ροδαμίνης Β, σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 0.33 g $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$, 0.15 g Ροδαμίνη Β και 20 mL DMSO. Η σφαιρική τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 180° C υπό συνθήκες Reflux για 24 h με παράλληλη ανάδευση. Μετά από φυγοκέντρηση το στερεό απομονώθηκε και καθαρίστηκε αρχικά με DMSO και έπειτα με H_2O μέχρι να απομακρυνθεί όλη η ποσότητα Ροδαμίνης Β που δεν αντέδρασε. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση του στερεού σε πυριαντήριο στους 60° C.

2.5 Σύνθεση των MIPs

Πραγματοποιήθηκε σύνθεση δύο MIPs για τον αναλύτη Furaltadone, ένα χρησιμοποιώντας τις CDs Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES και ένα συνδυάζοντας τη $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ –Ροδαμίνη Β και τη $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ –CDs από APTES. Τα αντίστοιχα NIPs συντέθηκαν ακολουθώντας την ίδια πορεία δίχως τη προσθήκη Furaltadone.

2.5.1 MIP με CDs Κιτρικού Οξέος–Ουρίας–APTES

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL μεταφέρθηκαν 10 mg CDs Κιτρικού Οξέος–Ουρίας, 330 μL από το υπερκείμενο που συλλέχθηκε κατά τη σύνθεση των CDs, 30 mL EtOH και 200 μL TEOS. Το διάλυμα τέθηκε σε ανάδευση για 6 h ύστερα από παραμονή του σε υπερήχους για 2 min. Μετά το πέρασμα των 6 h, στο διάλυμα προστέθηκαν 10 mg Furaltadone, 100 μL APTES, 100 μL NH_3 και 1,5 mL H_2O και η ανάδευση συνεχίστηκε για 12 h.

2.5.2 MIP με CDs APTES – Ροδαμίνη Β

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 mL μεταφέρθηκαν 70 mg της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ –Ροδαμίνη Β, 30 mg $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ –CDs από APTES, 10 mg Furaltadone και 30 mL EtOH. Έπειτα από διαλυτοποίηση του διαλύματος με τη βοήθεια υπερήχων, το διάλυμα τέθηκε σε ανάδευση και προστέθηκαν 200 μL TEOS, 100 μL APTES, 100 μL NH_3 και 1,5 mL H_2O και η ανάδευση συνεχίστηκε για 12 h.

2.5.3 Καθαρισμός των MIPs – Απομάκρυνση του Furaltadone

Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης, τα διαλύματα μεταφέρθηκαν σε σωλήνες falcon των 50 mL ώστε να γίνει φυγοκέντρησή τους για 15 min στις 8000 rpm. Ακολούθησαν δύο φυγοκεντρήσεις με EtOH ώστε να γίνει καθαρισμός των MIPs από υπολείμματα. Έπειτα, οι σωλήνες falcon που περιείχαν τα MIPs τοποθετήθηκαν για 15 min σε υπερήχους με 10 mL ακετονιτρίλιο και 2 mL οξικό οξύ 16 M για απομάκρυνση του Furaltadone. Η διαδικασία απομάκρυνσης επαναλήφθηκε έως ότου το Furaltadone να μην είναι πλέον ανιχνεύσιμο χρωματογραφικά στον οξιτισμένο οργανικό διαλύτη. Ο οξιτισμένος οργανικός διαλύτης απομακρύνθηκε μέσω φυγοκέντρησης και τα MIPs εκπλύθηκαν μεταξύ των επαναλήψεων με 10 mL ακετονιτρίλιο για τον καθαρισμό τους από υπολείμματα Furaltadone. Τέλος, ακολούθησε ξήρανση των στερεών σε πυριαντήριο στους 60° C.

2.6 Πορεία Ανίχνευσης και Προσδιορισμού του Αναλύτη

2.6.1 Μετρήσεις Προτύπων Διαλυμάτων

Σε ποτήρια ζέσεως των 10 mL μεταφέρθηκαν 6 mg του MIP-CDs Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES και 4 mg του MIP-CDs APTES-Ροδαμίνη Β. Στα ποτήρια προστέθηκαν 1,75 mL H₂O-1 mL ACN και 2,25 mL H₂O-0,5 mL ACN αντίστοιχα προς σχηματισμό εναιωρημάτων με τη βοήθεια υπερήχων. Τα αιωρήματα τέθηκαν σε ανάδευση. Σε αυτά προστέθηκαν 0,25 mL πρότυπου διαλύματος furaltadone (100 µg/mL) και η ανάδευση συνεχίστηκε για 5 min. Ο τελικός όγκος των εναιωρημάτων μετά τη προσθήκη furaltadone ήταν 3 mL με αναλογία H₂O-ACN 2:1 για το MIP-CDs Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES και H₂O-ACN 2,5:0,5 για το MIP-CDs APTES-Ροδαμίνη Β. Παρακολουθήθηκε η πτώση του φθορισμού από τα φάσματα πριν την προσθήκη του αναλύτη αλλά και μετά την προσθήκη.

2.6.2 Πορεία Προσυγκέντρωσης του Furaltadone

Για την επίτευξη χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης και συνεπώς την ανάλυση δειγμάτων με μικρότερες συγκεντρώσεις αναλύτη, εφαρμόστηκε η μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης υπό κενό, με χρήση στήλης CHROMABOND C18 (100 mg). Πριν από τη

φόρτωση των δειγμάτων, η στήλη SPE καθαρίστηκε με MeOH και στη συνέχεια εξισορροπήθηκε με H₂O ώστε να διασφαλιστεί η ομοιόμορφη ενεργοποίηση της προσροφητικής φάσης και η απομάκρυνση της MeOH. Στη συνέχεια, διήλθαν μέσω της στήλης δείγματα όγκου 50 mL, πραγματοποιώντας την προσυγκέντρωση του αναλύτη. Μετά τη διέλευση κάθε δείγματος, η στήλη ξηράνθηκε υπό κενό, και το furaltadone εκχύλιστηκε με 1.5 mL ACN. Τα εκλούσματα χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του φθορισμού σύμφωνα με την προαναφερόμενη διαδικασία.

2.6.3 Μέτρηση του Furaltadone σε Περιβαλλοντικά Δείγματα

Για τη πραγματοποίηση των πειραμάτων έγινε δειγματοληψία νερού από τη λίμνη Παμβώτιδα και νερό βιολογικού καθαρισμού από την πόλη της Λευκάδας. Τα δείγματα νερού αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο ύστερα από διήθησή τους για την απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών. Για τη διερεύνηση πιθανής επίδρασης των περιβαλλοντικών δειγμάτων στον φθορισμό των MIPs αλλά και την ανίχνευση του αναλύτη σε αυτά, παρασκευάστηκαν αιωρήματα με τη μέθοδο που προαναφέρθηκε χρησιμοποιώντας νερό λίμνης και νερό βιολογικού καθαρισμού αντί για απεσταγμένο νερό. Στη συνέχεια, τα περιβαλλοντικά δείγματα (νερό λίμνης και νερό βιολογικού καθαρισμού) υποβλήθηκαν σε διαδικασία προσυγκέντρωσης με τη μέθοδο εκχύλισης στερεάς φάσης υπό κενό, όπως περιγράφηκε στη **Παράγραφο 2.6.2**. Τα προκύπτοντα εκλούσματα χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση του αναλύτη με τη μέθοδο που περιγράφηκε στη **Παράγραφο 2.6.1**. Από τις μετρήσεις δεν εντοπίστηκε furaltadone, υποδεικνύοντας ότι η συγκέντρωσή του στα εξεταζόμενα δείγματα ήταν μη ανιχνεύσιμη.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός δειγμάτων (νερό λίμνης και νερό βιολογικού καθαρισμού) όγκου 50 mL με γνωστή ποσότητα αναλύτη, προκειμένου να παρασκευαστούν δείγματα συγκεντρώσεων της τάξης των μg/L. Τα εμβολιασμένα δείγματα υποβλήθηκαν εκ νέου σε διαδικασία εκχύλισης στερεάς φάσης υπό κενό, όπως περιγράφηκε προηγουμένως, και τα προκύπτοντα εκλούσματα χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή εναιωρημάτων των MIPs. Τα αιωρήματα αυτά αξιοποιήθηκαν στη συνέχεια για την ανίχνευση του αναλύτη μέσω της διαδικασίας που προαναφέρθηκε.

2.6.4 Υγροχρωματογραφικός (HPLC) Διαχωρισμός του Furaltadone

Για τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε με HPLC ποσότητα από το εναιώρημα του MIP διηθήθηκε μέσω φίλτρου σύριγγας από νάιλον με διάμετρο πόρων 0.45 μm για την απομάκρυνση στερεών υπολειμμάτων. Το υγρό δείγμα εγχύθηκε στο σύστημα HPLC με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων.

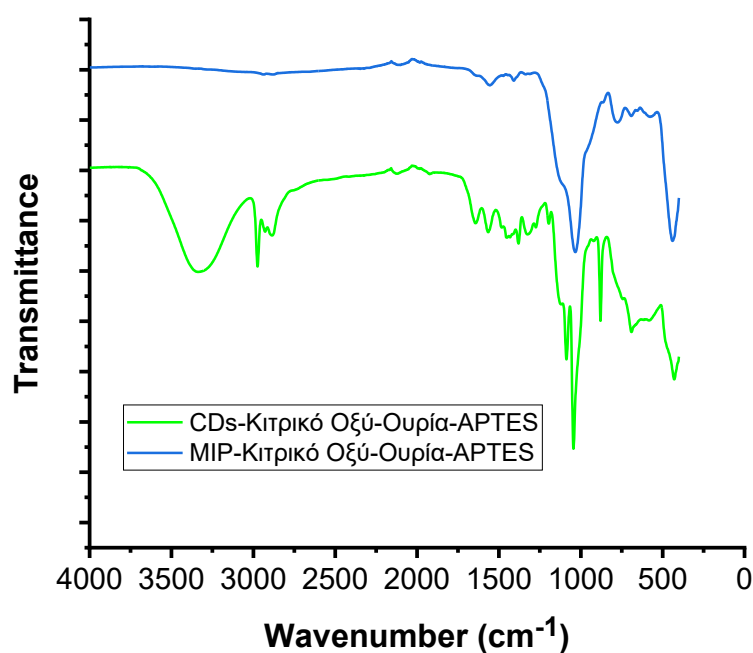
Η κινητή φάση αποτελούνταν από υπερκάθαρο H_2O (δοχείο Α) και MeOH (δοχείο Β) οξιτισμένη με οξικό οξύ, ώστε να εξασφαλιστεί καλύτερη αλληλεπίδραση με τη στατική φάση. Η στατική φάση ήταν μία στήλη BDS Hypersil C18 (Thermo, Bellefonte, PA, USA) διαστάσεων 200×4.6 mm, με μέγεθος σωματιδίων 5 μm .

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Χαρακτηρισμός Υλικών

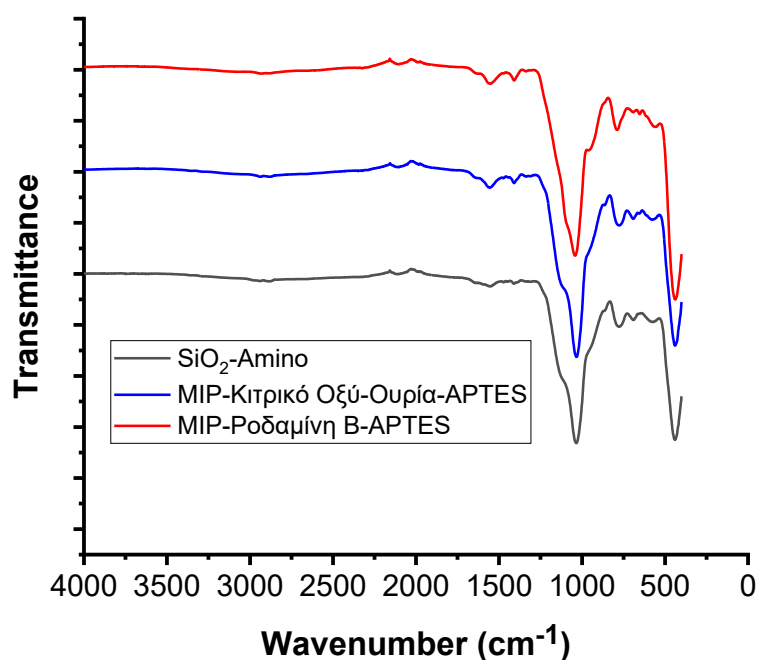
3.1.1 Φασματοσκοπία ATR–FTIR

Στο **Σχήμα 1** παρουσιάζεται το φάσμα FTIR των CDs–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES και του MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES. Οι ισχυρές και ευρείες δονήσεις τάσης στα 3680–2780 cm^{-1} αντιστοιχούν στην παρουσία των $-\text{OH}$ και $-\text{NH}_2$. Επιπλέον, η ζώνη στην περιοχή 1650–1550 cm^{-1} μπορεί να συσχετιστεί είτε με δονήσεις κάμψης των $-\text{NH}$, είτε με δονήσεις τάσης $\text{C}=\text{O}$, γεγονός που ενισχύει την ένδειξη αλληλεπίδρασης μεταξύ της αμινο–ομάδας και του οργανικού μορίου. Η έντονη και ευρεία κορυφή στα 1100–1000 cm^{-1} αποτελεί χαρακτηριστικό των δονήσεων $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ του δικτύου της πυριτίας, ενώ οι κορυφές στις περιοχές 950–900 cm^{-1} και 800–450 cm^{-1} σχετίζονται με δονήσεις $\text{Si}-\text{OH}$ και κάμψεις $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, αντίστοιχα. Στο αντίστοιχο φάσμα του MIP, οι δονήσεις τάσης στα 3680–2780 cm^{-1} και στα 1654 cm^{-1} επικαλύπτονται και δεν είναι το ίδιο εμφανείς. Διατηρούνται όμως οι δονήσεις τάσης που οφείλονται στους δεσμούς του πυριτίου.



Σχήμα 1: Σύγκριση φασμάτων FTIR του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES και των CDs-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES.

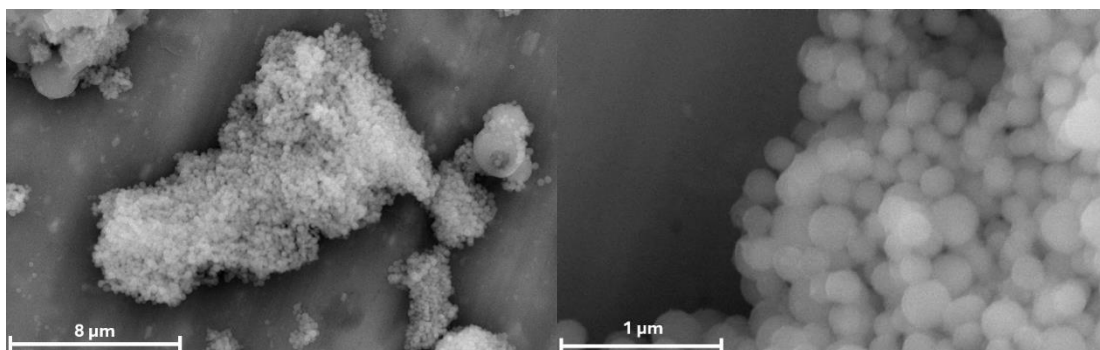
Στο **Σχήμα 2** γίνεται η σύγκριση των φασμάτων των δύο MIPs και της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$. Μεταξύ τους δεν εντοπίζονται έντονες διαφορές. Οι κορυφές στο εύρος 444 cm^{-1} με 800 cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις τάσης του δεσμού Si-O , ενώ στα 1100 cm^{-1} στο δεσμό Si-O-Si . Οι ασθενείς δονήσεις τάσης στα 1350 cm^{-1} με 1450 cm^{-1} καθώς και στα 1550 cm^{-1} με 1650 cm^{-1} αντιστοιχούν στους δεσμούς C-H και N-H αντίστοιχα.



Σχήμα 2: Σύγκριση φασμάτων FTIR του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES, του MIP-Ροδαμίνη Β-APTES και της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$.

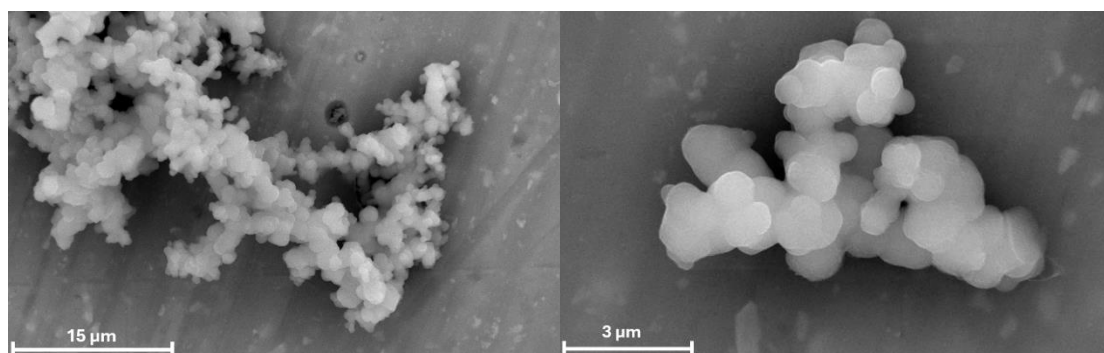
3.1.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες SEM που λήφθηκαν για τα δύο MIPs, τις CDs-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES αλλά και τη $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ με CDs από APTES. Στην **Εικόνα 9**, παρατηρείται μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των $0.5\ \mu\text{m}$, με τη κατανομή του μεγέθους να είναι ομοιόμορφη.

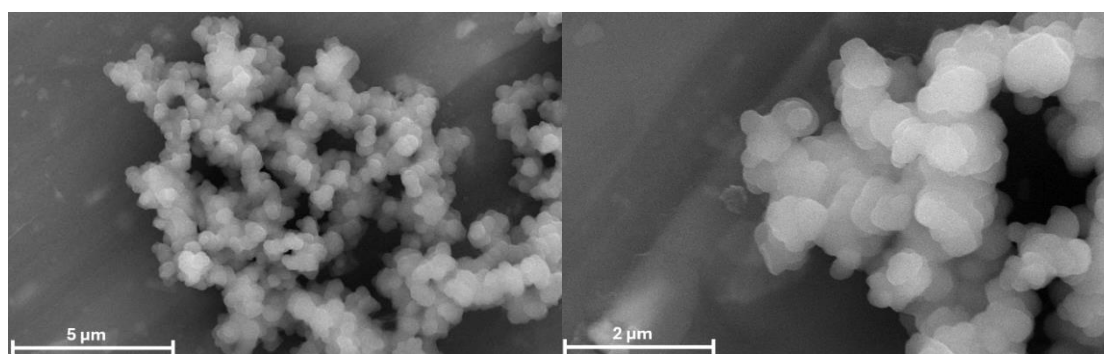


Εικόνα 9: Εικόνες SEM της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs}$ από APTES με κλίμακα $8\ \mu\text{m}$ και $1\ \mu\text{m}$.

Οι CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES που απεικονίζεται στην **Εικόνα 10** εμφανίζει παρόμοια μορφολογία με αυτή του MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES στην **Εικόνα 11**. Η μορφολογία και το μέγεθος τους αποδίδεται στην ομάδα πυριτίας που προέρχεται από το APTES, το οποίο χρησιμοποιείται κατά τη σύνθεση, με αποτέλεσμα το μέγεθος των φθορίζοντων κέντρων από το Κιτρικό Οξύ και την Ουρία να μη μπορεί να παρατηρηθεί. Το μέγεθος των σωματιδίων στην **Εικόνα 11** παρατηρήθηκε να είναι 1 μm .

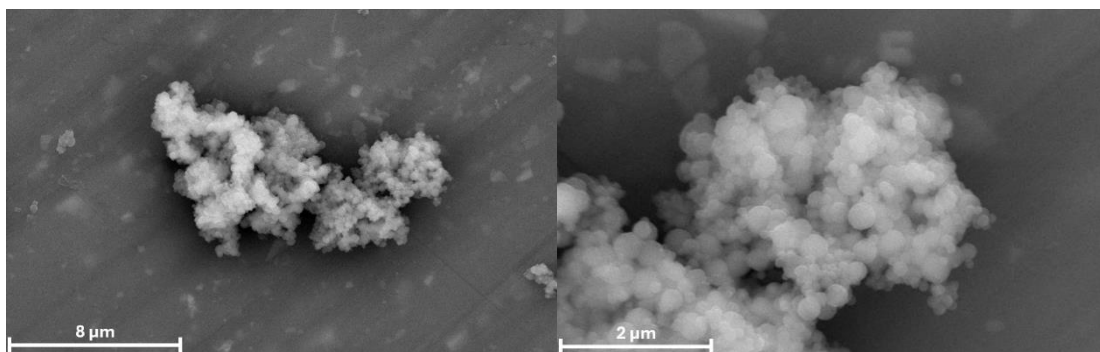


Εικόνα 10: Εικόνες SEM των CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES με κλίμακα 15 μm και 3 μm .



Εικόνα 11: Εικόνες SEM του MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES με κλίμακα 5 μm και 2 μm .

Στην **Εικόνα 12** διακρίνεται το μέγεθος σωματιδίων να είναι 0.5 μm . Παρατηρείται επίσης ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους.



Εικόνα 12: Εικόνες SEM του MIP–Ροδαμίνη Β–ΑPTES με κλίμακα 8 μm και 2 μm .

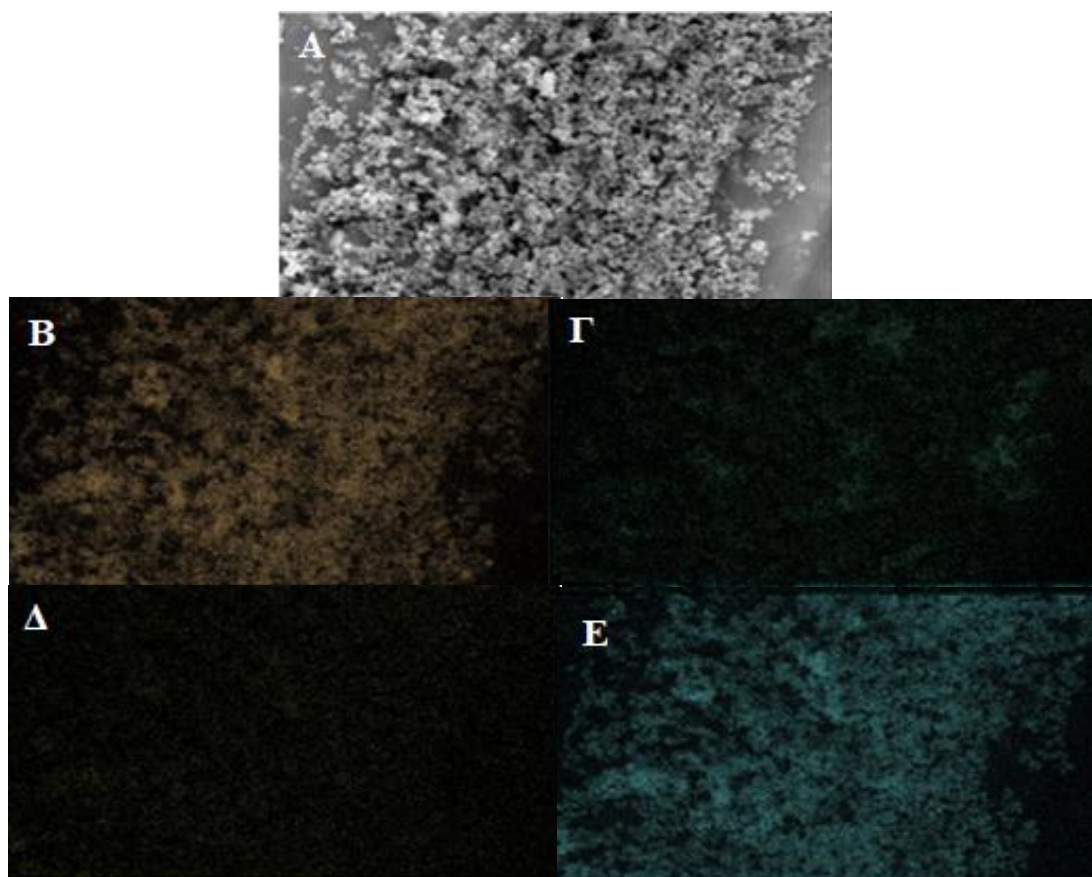
3.1.3 Στοιχειακή ανάλυση με Φασματοσκοπία Ενεργειακής Διασποράς Ακτινών X (EDX)

Προκειμένου να συμπληρωθούν οι μορφολογικές παρατηρήσεις μέσω SEM, πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση με την τεχνική EDX. Μέσω της τεχνικής αυτής προσδιορίστηκαν τα κύρια χημικά στοιχεία που απαρτίζουν τα δείγματα. Στους **Πίνακες 1 – 4** παρουσιάζονται τα ποσοστά του κάθε στοιχείου στο δείγμα, ενώ στις **Εικόνες 13 – 16** γίνεται χρωματική απεικόνιση των στοιχείων για καλύτερη αντίληψη των αναλογιών τους.

Η παρουσία αζώτου και άνθρακα στη στοιχειακή ανάλυση (%) της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs}$ από APTES (**Πίνακας 1** και **Εικόνα 13**) επιβεβαιώνει την επιτυχή προσκόλληση της αμινομάδας στη SiO_2 μέσω APTES και την παρουσία των αντίστοιχων CDs στο σύνθετο υλικό.

Πίνακας 1: Στοιχειακή ανάλυση (%) $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs}$ από APTES με EDX.

	Στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση [%]	[%] κ.β.
	Άνθρακας	34.9	26.1
	Αζωτο	2.9	2.5
	Οξυγόνο	50.2	49.3
	Πυρίτιο	12.9	22.2

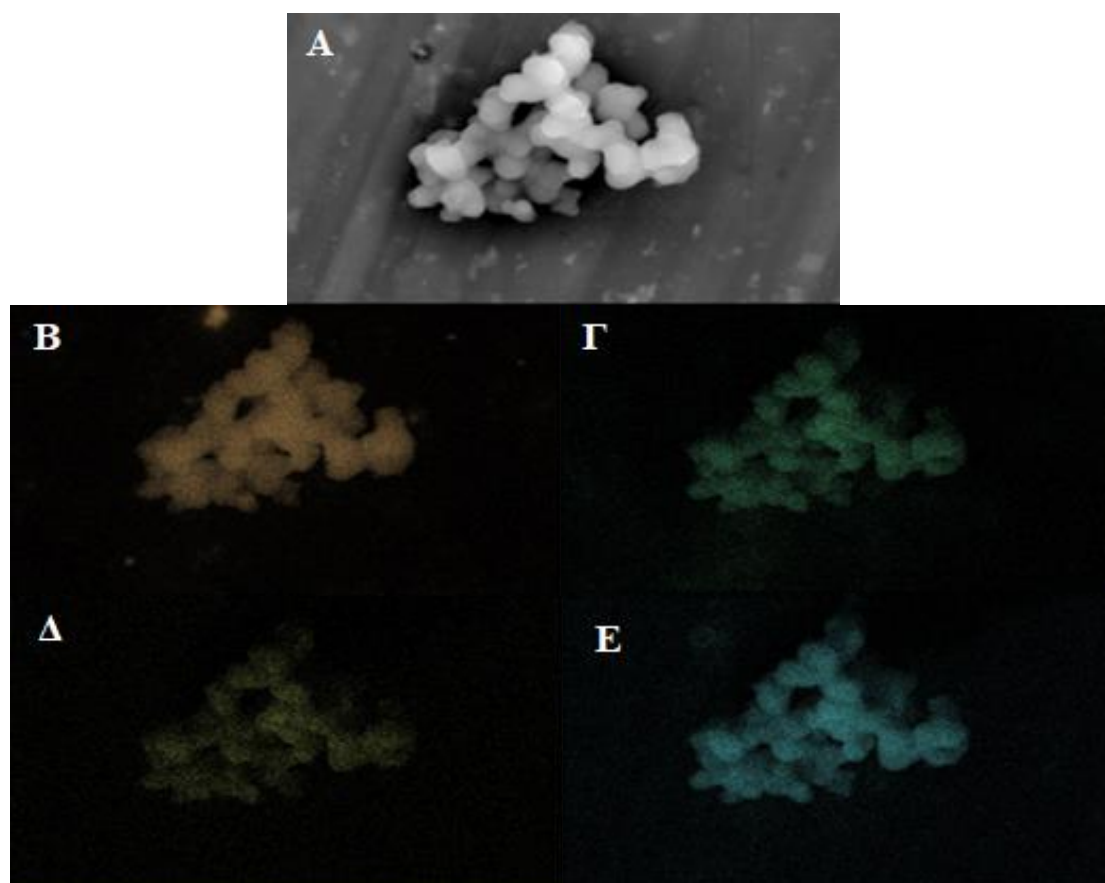


Εικόνα 13: Στοιχειακή ανάλυση της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs}$ από APTES όπου: Α) Συνολική απεικόνιση, Β) Πυρίτιο, Γ) Άνθρακας, Δ) Άζωτο, Ε) Οξυγόνο.

Στο **Πίνακα 2** και **Εικόνα 14** παρουσιάζεται η στοιχειακή ανάλυση (%) των $\text{CDs-Kιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES}$. Η παρουσία πυριτίου δηλώνει την επιτυχή προσκόλληση του APTES στις συντιθέμενες CDs.

Πίνακας 2: Στοιχειακή ανάλυση (%) των $\text{CDs-Kιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES}$ με EDX.

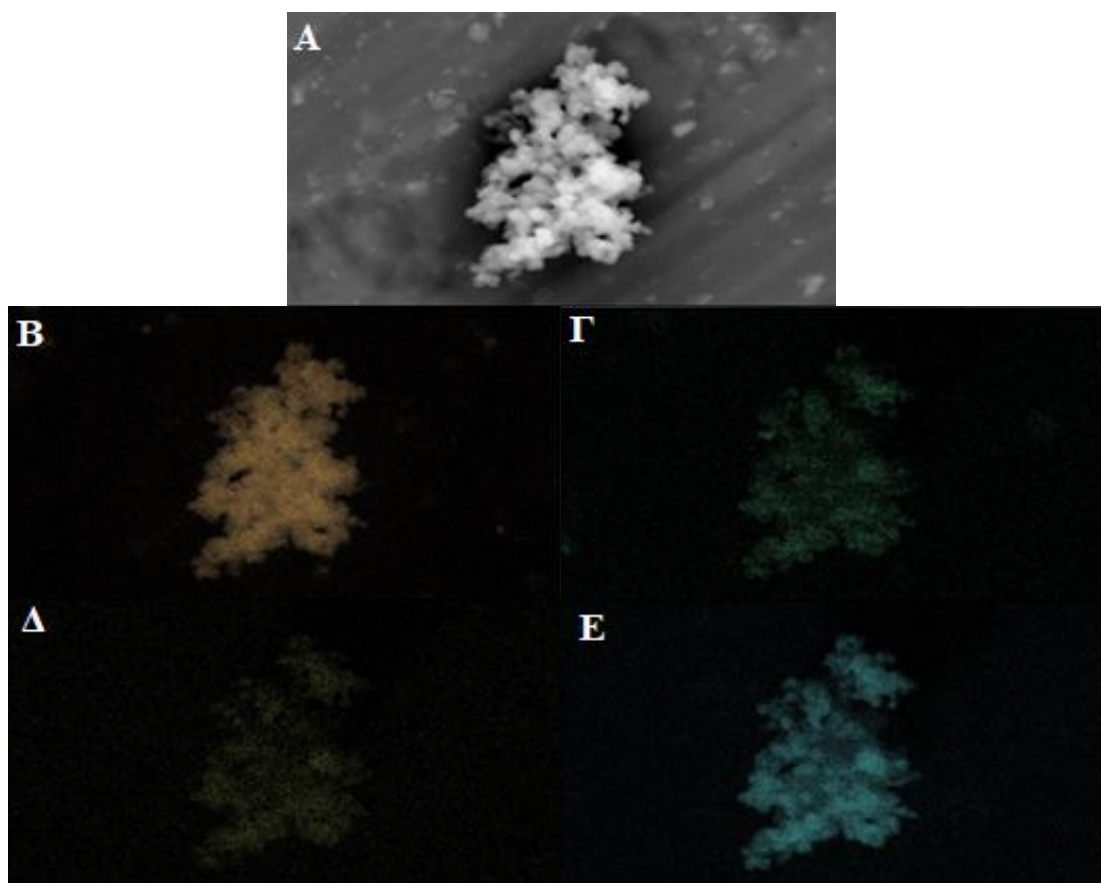
	Στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση [%]	[%] κ.β.
	Άνθρακας	56.2	46.6
	Άζωτο	10.4	10
	Οξυγόνο	25.6	28.3
	Πυρίτιο	7.8	15



Εικόνα 14: Στοιχειακή ανάλυση των CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES όπου: Α) Συνολική απεικόνιση, Β) Πυρίτιο, Γ) Άνθρακας, Δ) Άζωτο, Ε) Οξυγόνο.

Πίνακας 3: Στοιχειακή ανάλυση (%) του MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES με EDX.

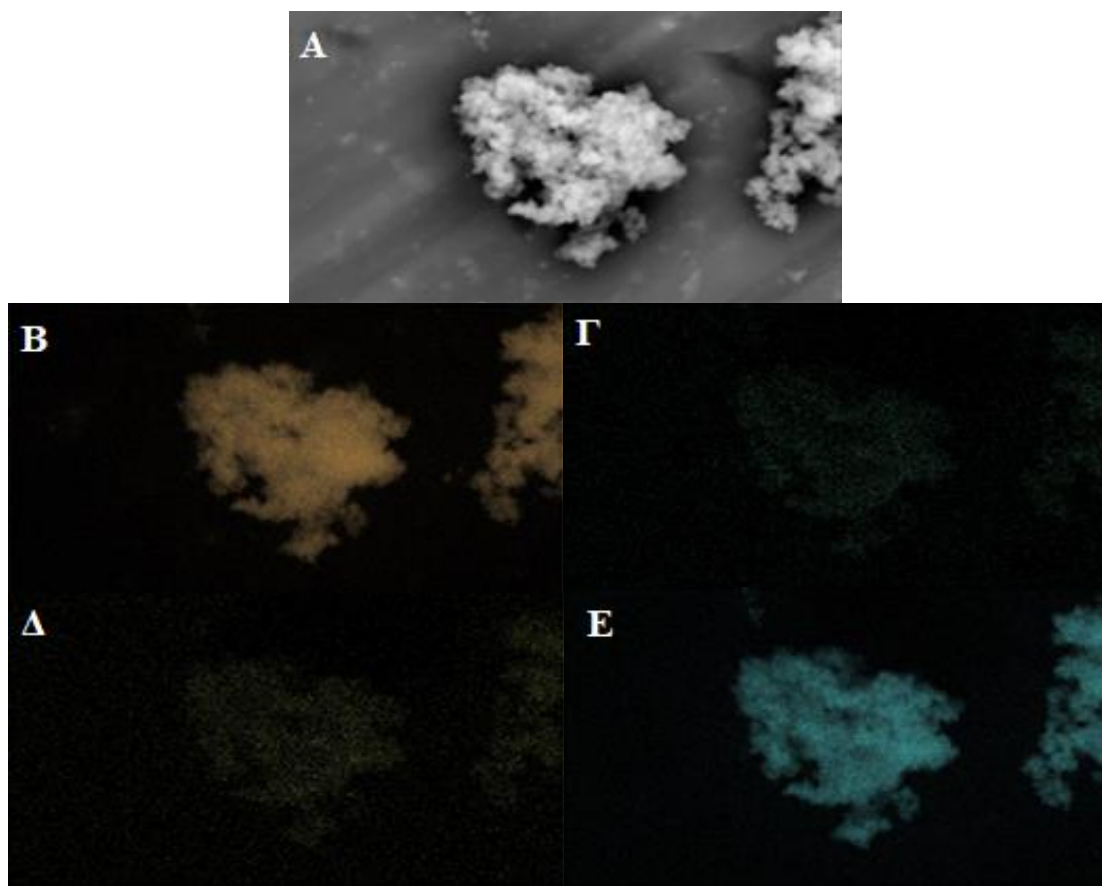
	Στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση [%]	[%] κ.β.
	Άνθρακας	38.5	27.7
	Άζωτο	2.1	1.8
	Οξυγόνο	40.8	39.1
	Πυρίτιο	18.6	31.3



Εικόνα 15: Στοιχειακή ανάλυση του MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES όπου: Α) Συνολική απεικόνιση, Β) Πυρίτιο, Γ) Άνθρακας, Δ) Άζωτο, Ε) Οξυγόνο, Ζ) Αργίλιο.

Πίνακας 4: Στοιχειακή ανάλυση (%) του MIP–Ροδαμίνη Β–APTES με EDX.

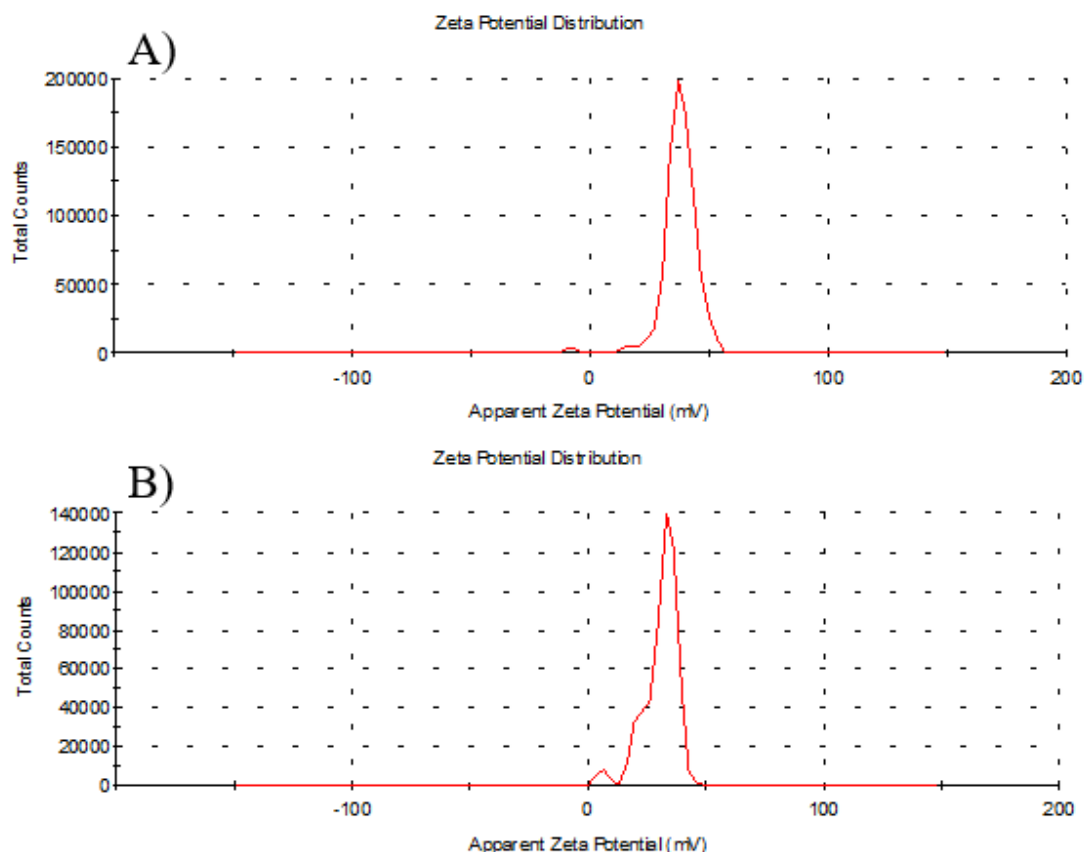
	Στοιχείο	Ατομική συγκέντρωση [%]	[%] κ.β.
	Άνθρακας	16.6	11
	Άζωτο	2.5	2
	Οξυγόνο	58.2	51.6
	Πυρίτιο	22.8	35.4



Εικόνα 16: Στοιχειακή ανάλυση του MIP–Ροδαμίνη Β–ΑΡΤΕS όπου: Α) Συνολική απεικόνιση, Β) Πυρίτιο, Γ) Άνθρακας, Δ) Άζωτο, Ε) Οξυγόνο, Ζ) Αργίλιο.

3.1.4 Μετρήσεις ζ Δυναμικού

Στο πλαίσιο του χαρακτηρισμού των υλικών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ζ δυναμικού προκειμένου να αξιολογηθεί το ηλεκτροστατικό φορτίο της επιφάνειας και να εκτιμηθεί η σταθερότητα των MIPs σε εναιώρημα. Οι μετρήσεις έγιναν για $\text{pH} = 5.5$.



Σχήμα 3: Κατανομή ζ δυναμικού: A) MIP–Ροδαμίνη B–APTES B) MIP– Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES.

Τα υλικά παρουσίασαν θετικό ζ δυναμικό, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 3**, με του MIP– Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES να κυμαίνεται στα 30.9 mV και του MIP–Ροδαμίνη B–APTES στα 37.6 mV. Αυτό υποδεικνύει κατιονικός χαρακτήρα της επιφάνειας και ηλεκτροστατική σταθεροποίηση του εναιωρήματος καθώς και ύπαρξη πρωτονιωμένων αμινομάδων ⁷⁸.

3.1.4 Υπολογισμός Κβαντικής Απόδοσης (Quantum Yield)

Για τον προσδιορισμό των κβαντικών αποδόσεων των υλικών χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος:

$$Q.Y = [S_2 / (S_0 - S_I)] \times 100\%$$

Το S_2 αντιστοιχεί στο ολοκλήρωμα του υλικού αναφοράς (BaSO_4) και το S_0 και S_I στα ολοκληρώματα του υλικού αναφοράς και του δείγματος στο μήκος κύματος διέγερσης

που έχει επιλεχθεί, αντίστοιχα. Η διέγερση πραγματοποιήθηκε στα 340 nm για όλα τα δείγματα. Για τον υπολογισμό των κβαντικών αποδόσεων χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες οργανολογικές παράμετροι για όλα τα δείγματα. Επίσης, για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα συγκεκριμένο εύρος σε nm τόσο στην περιοχή εκπομπής όσο και στην περιοχή διέγερσης. Τα υλικά καθώς και οι αντίστοιχες κβαντικές αποδόσεις τους συνοψίζονται στο **Πίνακα 5**.

Πίνακας 5: Κβαντική απόδοση στερεών υλικών που συντέθηκαν.

Υλικό	Κβαντική Απόδοση (%)
CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES	37.4
MIP– Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES	92
NH ₂ –SiO ₂ –CDs από APTES	16.1
NH ₂ –SiO ₂ –Ροδαμίνη Β	5.0
MIP–Ροδαμίνη Β–APTES	9.0

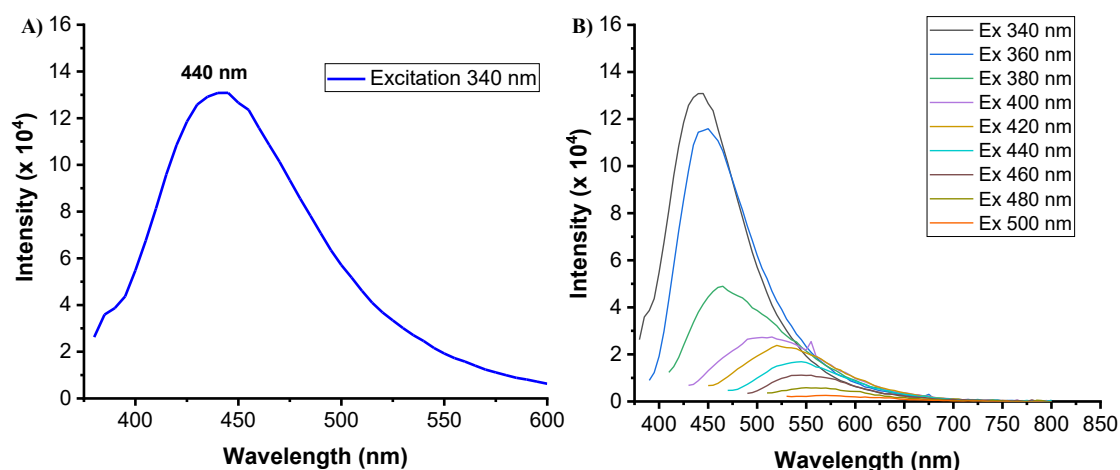
Τα CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES παρουσίασαν κβαντική απόδοση 37.4%, ενώ το αντίστοιχο MIP 92%. Αυτή η αύξηση υποδηλώνει ότι η πολυμερική μήτρα πιθανώς παθητικοποιεί επιφανειακές παγίδες και αποτρέπει τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, μειώνοντας τις μη-ακτινοβολούσες απώλειες και βελτιώνοντας την εκπεμπόμενη φωτεινότητα. Αντιθέτως, το MIP–Ροδαμίνη Β–APTES εμφανίζει κβαντική απόδοση σαφώς χαμηλότερη από αυτή της NH₂–SiO₂–CDs από APTES η οποία υπολογίστηκε στο 16.1%. Μια πιθανή απάντηση είναι πως η νεοσυντιθέμενη NH₂–SiO₂ η οποία «γεφυρώνει» τη NH₂–SiO₂–CDs από APTES και τη NH₂–SiO₂–Ροδαμίνη Β επικαλύπτει την εκπεμπόμενη φωτεινότητα των φθορίζουσών υλικών με αποτέλεσμα η κβαντική απόδοση του να ανέρχεται στο 9%.

3.1.5 Φάσματα Φθορισμού των CDs και των MIPs

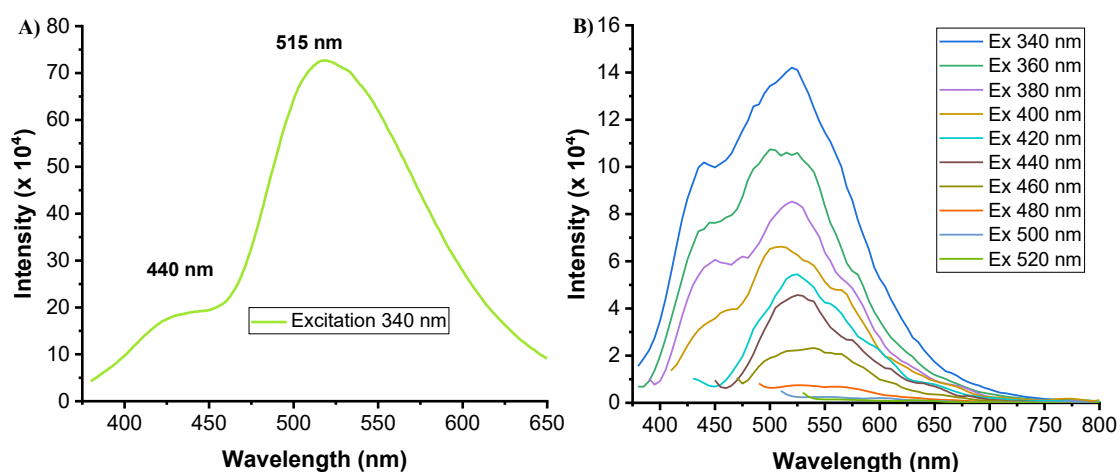
Στη συνέχεια, ακολουθούν τα φάσματα φθορισμού των φθορίζοντων υλικών που συντέθηκαν. Τα φάσματα στα **Σχήματα 4, 5B, 6, 7A, 8B, 9B και 10B** πάρθηκαν υπό μορφή υδατικού εναιωρήματος ενώ τα φάσματα στα **Σχήματα 5A, 7B, 8A, 9A και 10A** υπό μορφή στερεού.

Για το υπερκείμενο από τη σύνθεση των CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES (**Σχήμα 5**) παρατηρείται μέγιστη εκπομπή στα 440 nm, ενώ για το στερεό από τη σύνθεση των

CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES (**Σχήμα 6**) στα 515 nm με την ύπαρξη επίσης μιας μικρότερης σε έντασης κορυφής στα 440 nm. Το μήκος κύματος διέγερσης ήταν 340 nm και για τα δύο φάσματα.

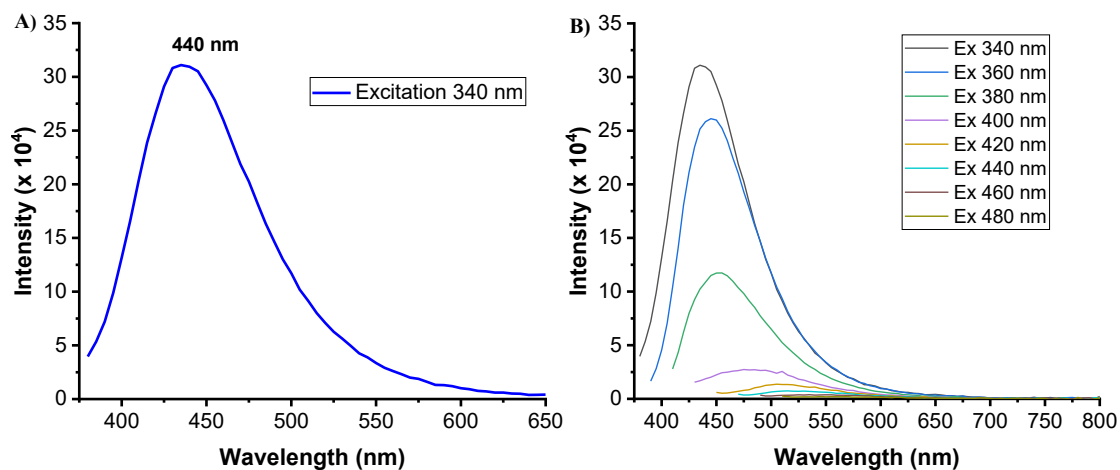


Σχήμα 4: Υπερκείμενο που συλλέχθηκε από τη σύνθεση των CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES: Α) Φάσμα εκπομπής για διέγερση στα 340 nm. Β) Φάσματα εκπομπής για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



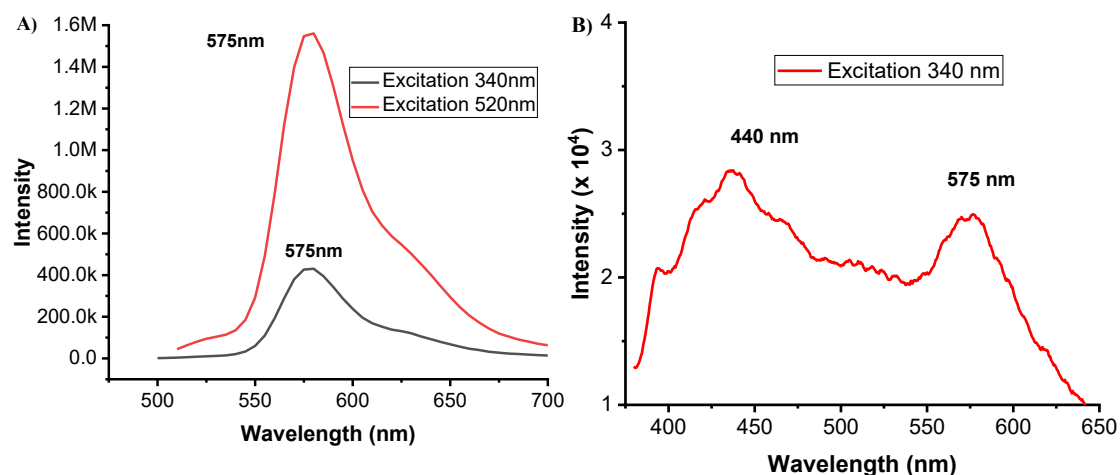
Σχήμα 5: Στερεό που συλλέχθηκε από τη σύνθεση των CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES: Α) Φάσμα εκπομπής για διέγερση στα 340 nm. Β) Φάσματα εκπομπής για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

Για τις CDs-APTES (**Σχήμα 6**) παρατηρείται μέγιστη εκπομπή στα 440 nm για διέγερση στα 340 nm. Καθώς το μήκος κύματος διέγερσης αυξάνεται η ένταση της εκπομπής του υλικού εξασθενεί σημαντικά και μετατοπίζεται ελαφρώς σε μεγαλύτερα μήκη κύματος.



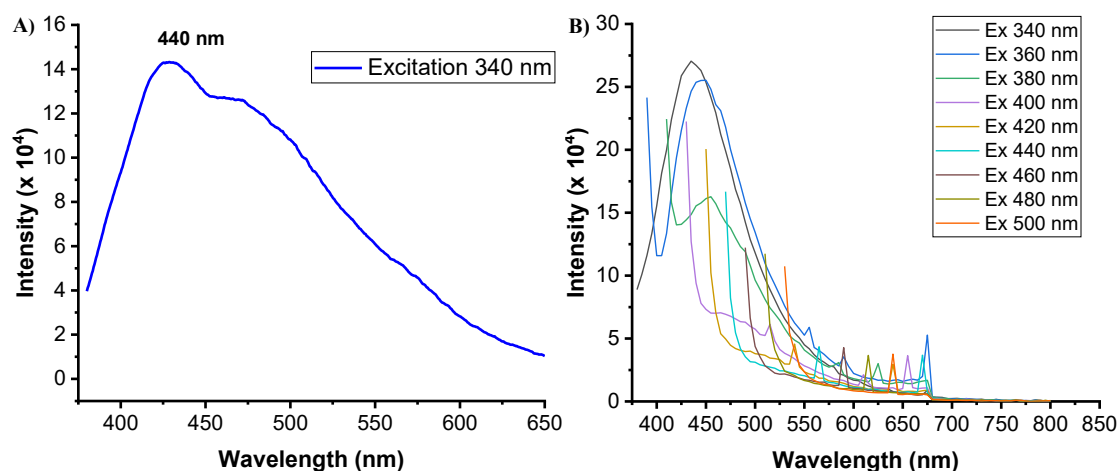
Σχήμα 6: CDs-APTES: A) Φάσμα εκπομπής για διέγερση στα 340 nm. B) Φάσματα εκπομπής για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

Στο **Σχήμα 7A**, για τη ροδαμίνη B το μέγιστο εκπομπής στα 575 nm παρατηρείται για μήκος κύματος διέγερσης στα 520 nm αλλά καθώς η κορυφή ενδιαφέροντος εμφανίζεται για διέγερση στα 340 nm παρουσιάζονται και οι δύο. Για τη NH₂-SiO₂-Ροδαμίνη B (**Σχήμα 7B**) παρατηρείται διπλή κορυφή εκπομπής για διέγερση στα 340 nm, με αυτή στα 575 nm να είναι η αναμενόμενη λόγω και του φθορισμού της Ροδαμίνης B. Η κορυφή στα 440 nm αποδίδεται στη θερμική κατεργασία του APTES κατά τη σύνθεση της NH₂-SiO₂-Ροδαμίνης B, η οποία οδηγεί στην εμφάνιση πρόσθετου φθορισμού στο τελικό προϊόν εκτός του προβλεπόμενου.



Σχήμα 7: Α) Φάσματα εκπομπής της Ροδαμίνης Β για διέγερση στα 340 nm: Β) Φάσμα εκπομπής της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-Ροδαμίνη Β}$ για διέγερση στα 340 nm.

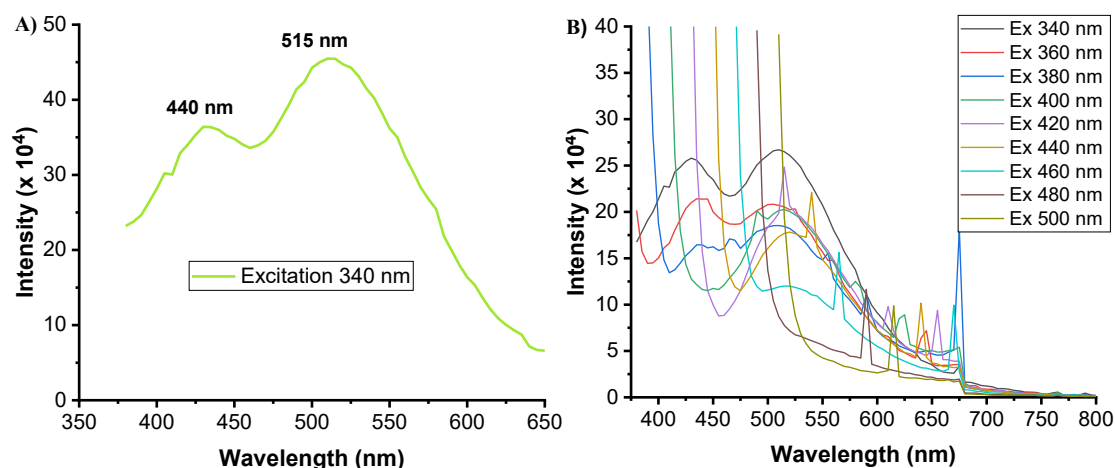
Στο **Σχήμα 8Α** παρουσιάζεται το μέγιστο εκπομπής της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs-APTES}$ στα 440 nm για μήκος κύματος διέγερσης στα 340 nm και στο **Σχήμα 8Β** τα φάσματα φθορισμού του για διάφορα μήκη κύματος διέγερσης.



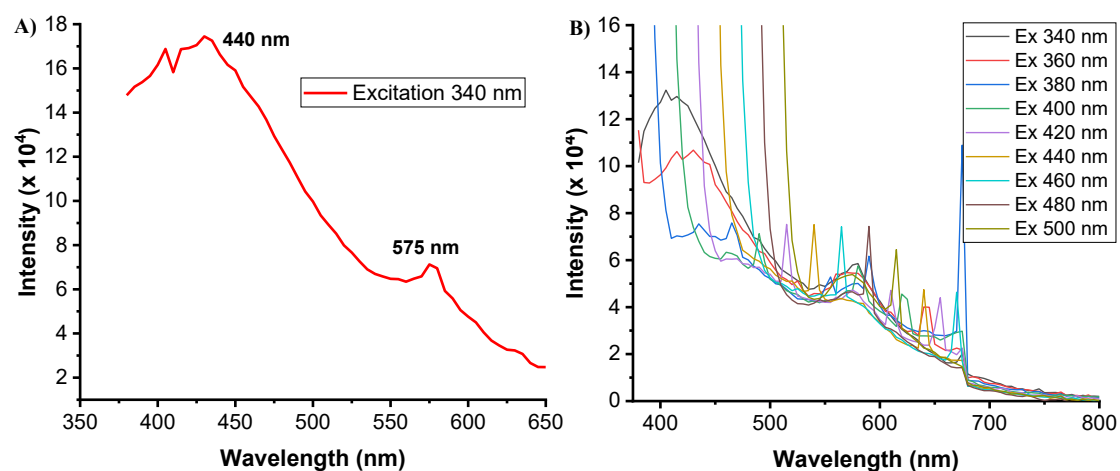
Σχήμα 8: $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs-APTES}$: Α) Φάσμα εκπομπής για διέγερση στα 340 nm. Β) Φάσματα εκπομπής σε διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

Όπως προαναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος (**Παράγραφοι 2.5.1 και 2.5.2**), έγινε συνδυασμός του υπερκείμενου και του στερεού από τη σύνθεση των $\text{CDs-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES}$ και της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-Ροδαμίνης Β}$ και $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs}$ από APTES για τη σύνθεση των αντίστοιχων ΜΙΡs, με αποτέλεσμα το φάσμα φθορισμού του τελικού προϊόντος να αποτελεί συνδυασμό των χαρακτηριστικών εκπομπών των

επιμέρους συστατικών. Στα φάσματα φθορισμού των MIPs, στα **Σχήματα 9** και **10**, παρατηρείται διπλή κορυφή εκπομπής. Για το MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES τα μέγιστα εκπομπής της διπλής κορυφής είναι στα 440 και 515 nm, ενώ για το MIP–Ροδαμίνη Β–APTES είναι στα 440 και 575 nm.

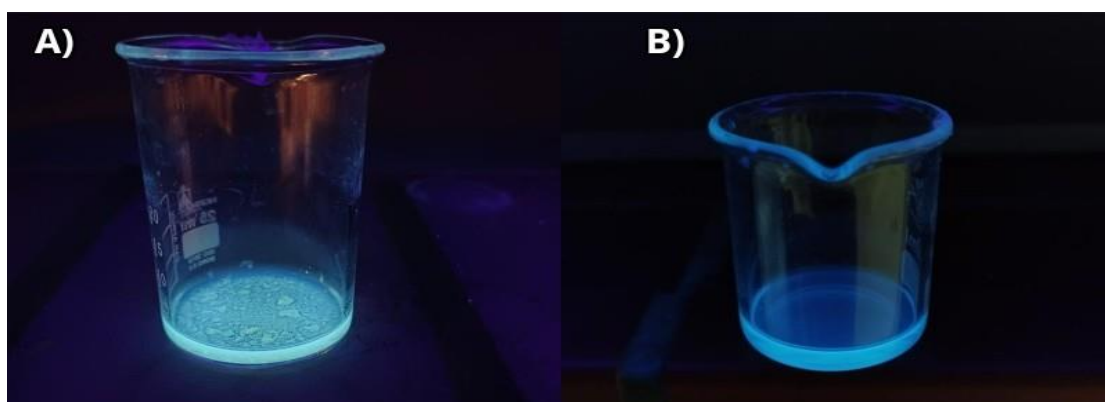


Σχήμα 9: MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES: Α) Φάσμα εκπομπής για διέγερση στα 340 nm. Β) Φάσματα εκπομπής για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.



Σχήμα 10: MIP–Ροδαμίνη Β–APTES: Α) Φάσμα εκπομπής για διέγερση στα 340 nm. Β) Φάσματα εκπομπής για διαφορετικά μήκη κύματος διέγερσης.

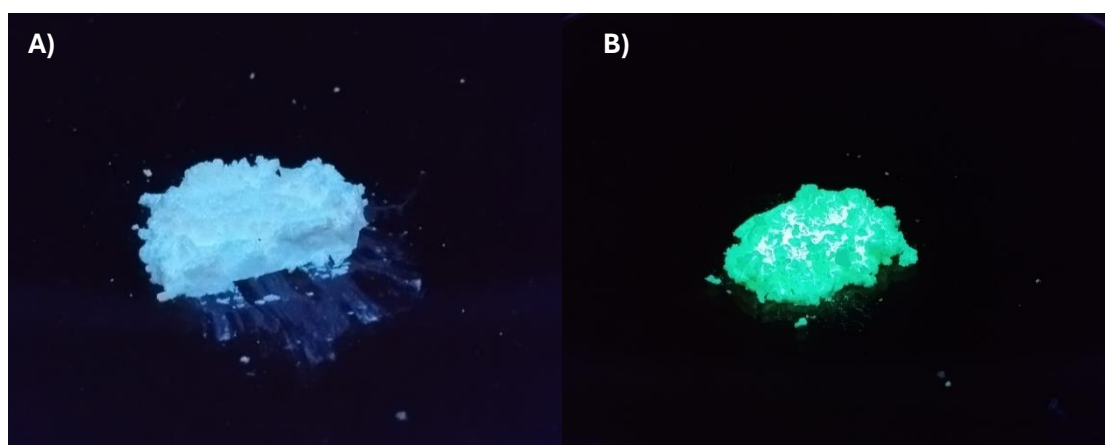
Ο φθορισμός των προαναφερόμενων υλικών παρατηρήθηκε και με τη βοήθεια λυχνίας UV, ο οποίος παρατηρείται στις **Εικόνες 17–19**.



Εικόνα 17: Παρατήρηση φθορισμού υγρών υλικών κάτω από λυχνία UV: A) Υπερκείμενο από τη σύνθεση CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES και B) CDs από APTES.



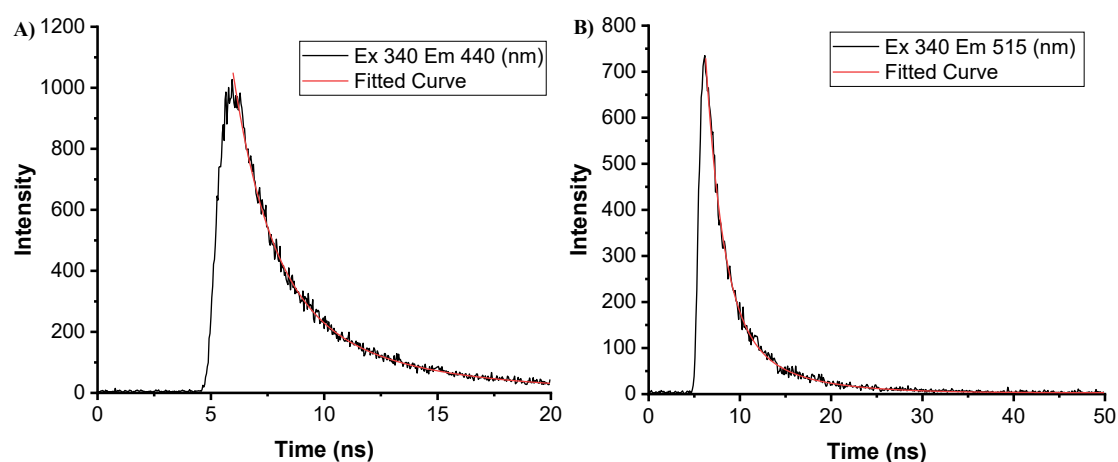
Εικόνα 18: Παρατήρηση φθορισμού στερεών υλικών κάτω από λυχνία UV: A) $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-CDs}$ από APTES, B) $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-Ροδαμίνη B}$, Γ) CDs–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES.



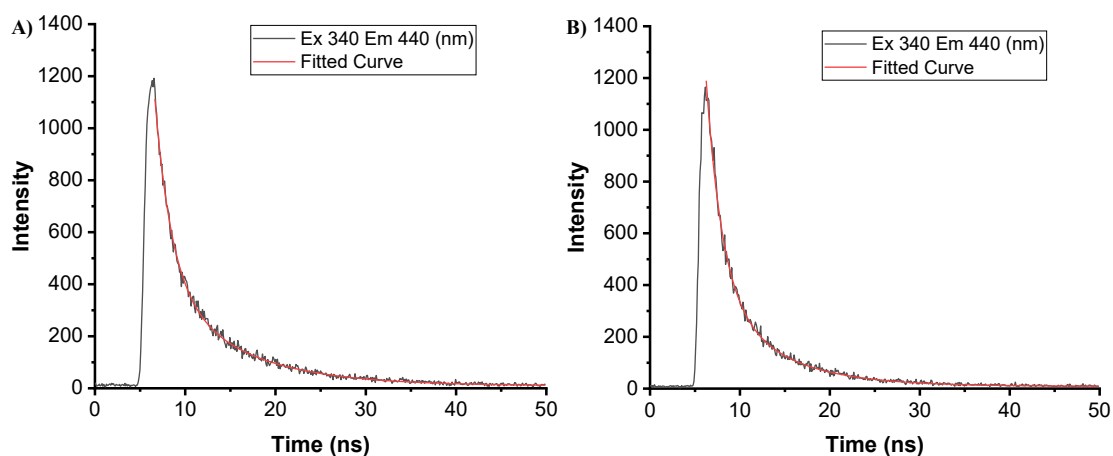
Εικόνα 19: Παρατήρηση φθορισμού στερεών υλικών κάτω από λυχνία UV: A) MIP–Ροδαμίνη B–APTES και B) MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES.

3.1.6 Χρόνος Ζωής Φθορισμού των Υλικών

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η δυναμική των διεγερμένων καταστάσεων των CDs, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της διάρκειας ζωής φθορισμού. Οι μετρήσεις αυτές επιτρέπουν τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών χρόνων αποδιέγερσης και συμβάλλουν στην κατανόηση των μηχανισμών εκπομπής φωτός. Στα **Σχήματα 11** και **12** παρουσιάζονται τα φάσματα αποσβέσεως φθορισμού των CDs-Κιτρικό-Οξύ-Ουρία-APTES, καθώς και των CDs από APTES.



Σχήμα 11: Καμπύλες αποσβέσεως φθορισμού (fluorescence lifetime decay) των CDs-Κιτρικό-Οξύ-Ουρία-APTES, για μήκη κύματος εκπομπής στα A) 440 nm και στα B) 515 nm.



Σχήμα 12: Καμπύλες αποσβέσεως φθορισμού (fluorescence lifetime decay) του A) υπερκείμενου από την σύνθεση των CDs-Κιτρικό-Οξύ-Ουρία-APTES και των B) CDs από APTES.

Οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμοσμένες εκθετικές συναρτήσεις (fitted curves). Από την προσαρμογή των πειραματικών καμπυλών αποσβέσεως στα θεωρητικά μοντέλα διεκθετικής αποδιέγερσης προέκυψαν δύο χαρακτηριστικοί χρόνοι φθορισμού, τ_1 και τ_2 , που αντιστοιχούν σε διαφορετικές διεργασίες αποδιέγερσης εντός του συστήματος. Η ποιότητα της προσαρμογής αξιολογήθηκε μέσω της τιμής του συντελεστή χ^2 . Στο **Πίνακα 6** συνοψίζονται τα προαναφερόμενα στοιχεία.

Πίνακας 6: Χρόνοι ζωής φθορισμού και ποιότητα προσαρμογής.

Υλικό	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	χ^2
Υπερκείμενο των CDs–Κιτρικό–Οξύ–Ουρία–APTES	1.87	8.49	1.168
CDs–Κιτρικό–Οξύ–Ουρία–APTES 440 nm	1.67	5.42	1.004
CDs–Κιτρικό–Οξύ–Ουρία–APTES 515 nm	1.94	6.46	1.056
CDs από APTES	1.78	6.98	1.070

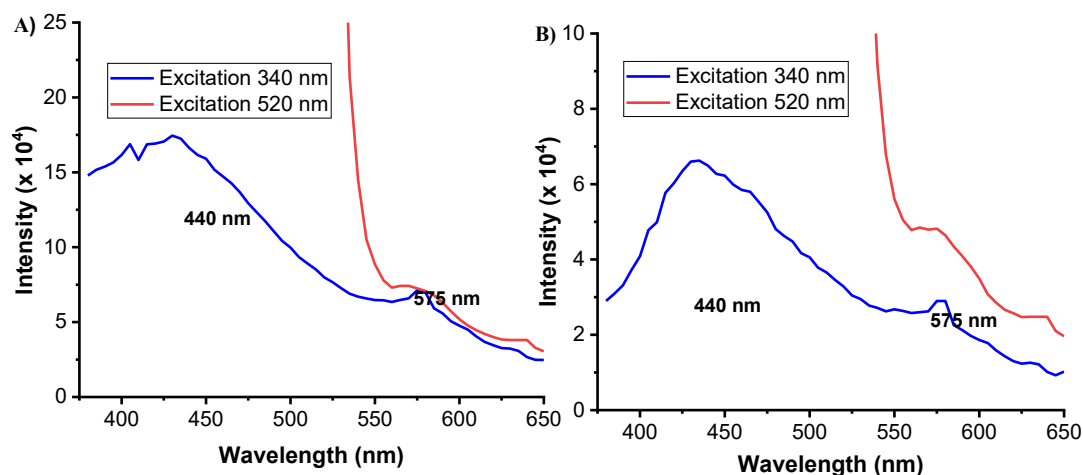
Μια τιμή χ^2 ίση με 1 υποδεικνύει ότι το σύστημα αναπαράγεται πλήρως από την προσαρμογή. Η παρατήρηση δύο διακριτών χρόνων ζωής φθορισμού υποδηλώνει την παρουσία διαφορετικών φθοριζουσών καταστάσεων ή μικροπεριβαλλόντων στο σύστημα ⁷⁹.

3.2 Βελτιστοποίηση Πειραματικών Συνθηκών

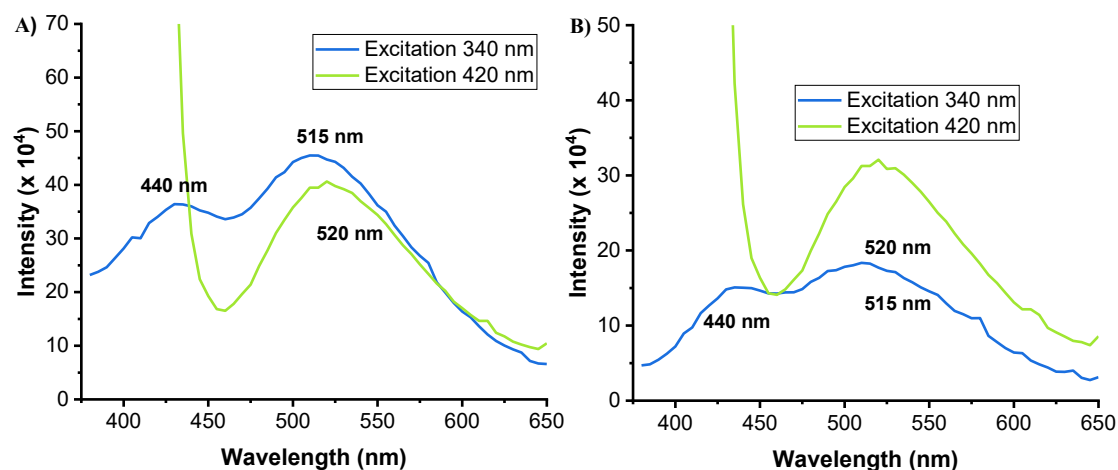
3.2.1 Επίδραση του Furaltadone στο Φθορισμό των MIPs

Η προσθήκη του αναλύτη σε αιωρήματα των MIPs οδηγεί σε μείωση της έντασης του εκπεμπόμενου φθορισμού. Στα **Σχήματα 13** και **14** παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα μετά από τη προσθήκη του Furaltadone, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην πειραματική πορεία, σε πρότυπα δείγματα. Η κορυφή για $\lambda_{em} / \lambda_{ex} = 575 \text{ nm} / 520 \text{ nm}$ για το MIP–Ροδαμίνη B–APTES και η κορυφή $\lambda_{em} / \lambda_{ex} = 520 \text{ nm} / 420 \text{ nm}$ για το MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES χρησιμοποιούνται ως

κορυφές αναφοράς, καθώς η ένταση τους διατηρεί τη σταθερότητα της σε σχέση με τη προσθήκη του Furaltadone. Η σταθερότητα αυτή διευκολύνει την παρατήρηση της μείωσης της έντασης της διπλής κορυφής φθορισμού των MIPs, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο της μελέτης.



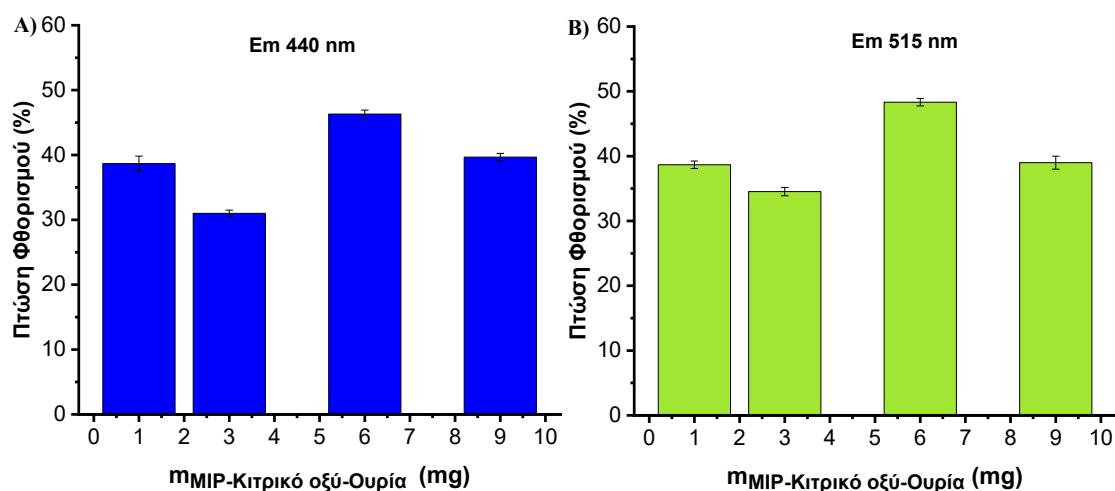
Σχήμα 13: Φάσματα του MIP-Ροδαμίνη Β-ΑΡΤΕS Α) πριν τη προσθήκη furaltadone και Β) μετά τη προσθήκη furaltadone (17 µg/mL).



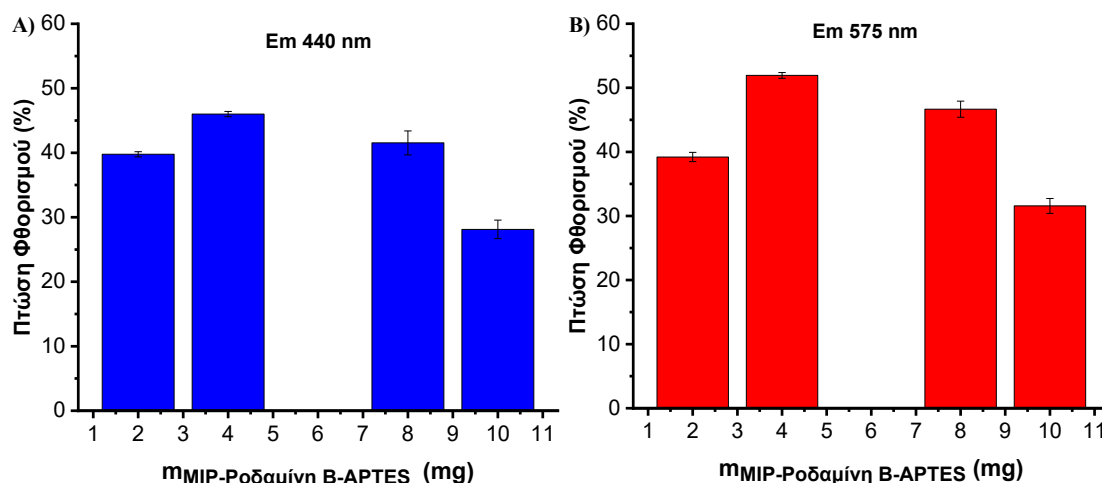
Σχήμα 14: Φάσματα του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-ΑΡΤΕS Α) πριν τη προσθήκη furaltadone και Β) μετά τη προσθήκη furaltadone (17 µg/mL).

3.2.2 Επίδραση της Ποσότητας των MIPs και του Ακετονιτριλίου στο Φθορισμό

Αξιοποιώντας αυτή τη πτώση του φθορισμού έγιναν δοκιμές για την επιλογή της ποσότητας των MIPs που χρησιμοποιήθηκαν στα μετέπειτα πειράματα. Κριτήριο ήταν η ποσοστιαία πτώση φθορισμού η οποία υπολογίστηκε μεταξύ της έντασης πριν και της έντασης μετά τη προσθήκη αναλύτη. Στον **Σχήμα 15** και **16** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Οι δοκιμές έγιναν σε 3 ml τελικό όγκο υδατικού εναιωρήματος, με τη συγκέντρωση του furaltadone να είναι σταθερή για όλες στα 8,33 $\mu\text{g/mL}$. Για το MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία επιλέχθηκαν τα 6 mg και για το MIP-Ροδαμίνη Β-APTES τα 4 mg.



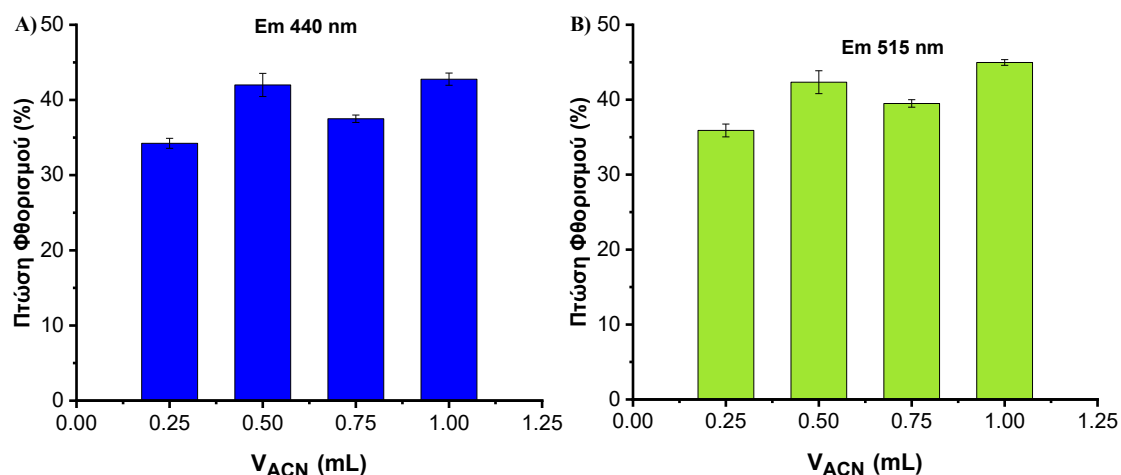
Σχήμα 15: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές ποσότητες του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία για Α) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 515 \text{ nm}$.



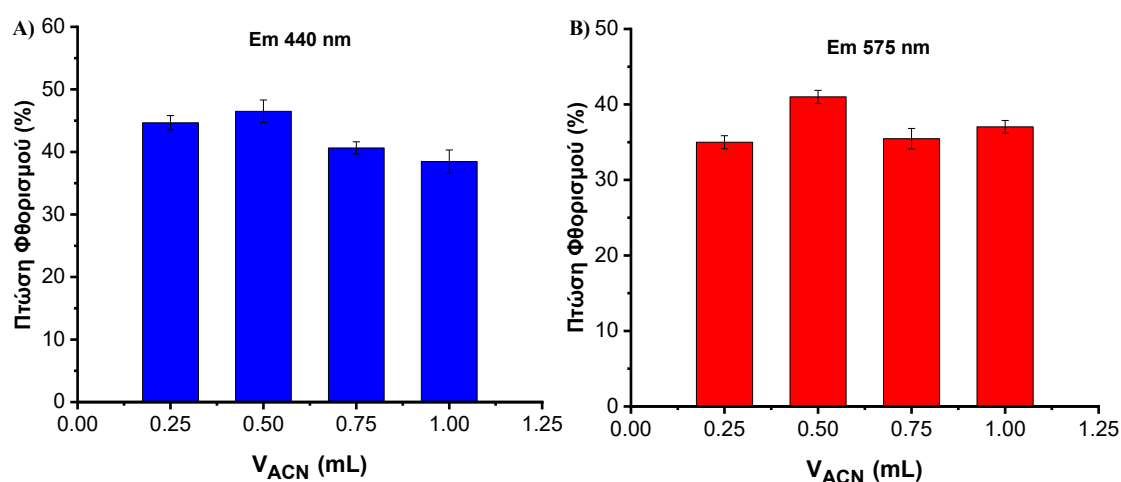
Σχήμα 16: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές ποσότητες του MIP-Rοδαμίνη B-APTES για A) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και B) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 575 \text{ nm}$.

Ακολούθως, έγινε επιλογή της ποσότητας ACN που χρησιμοποιήθηκε για τη πραγματοποίηση των πειραμάτων σε περιβαλλοντικά δείγματα. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί στον όγκο του οργανικού εκλούσματος που θα χρησιμοποιηθεί ύστερα από την SPE για τη παρασκευή εναιωρημάτων των MIPs. Στα **Σχήματα 17** και **18** παρουσιάζονται οι πτώσεις φθορισμού για κάθε όγκο (σε mL) του ACN που χρησιμοποιήθηκε για δοκιμές με τελικό όγκο 3 mL.

Κριτήριο για την επιλογή τους ήταν η χρήση του οργανικού διαλύτη να μην επηρεάζει την πτώση του φθορισμού των MIPs. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και συγκρίνοντας με τα πρότυπα δείγματα, η ποσότητα οργανικού διαλύτη που επιλέχθηκε ήταν 1 mL για το MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES και 0.5 mL για το MIP-Rοδαμίνη B-APTES.



Σχήμα 17: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές ποσότητες ACN στο εναιώρημα του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES για Α) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$.

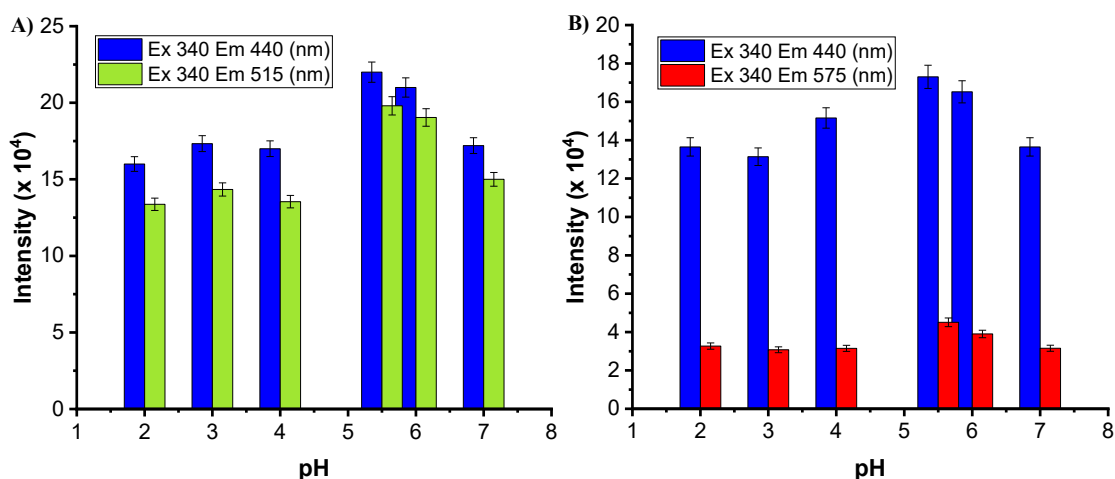


Σχήμα 18: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές ποσότητες ACN στο εναιώρημα του MIP-Ροδαμίνη Β-APTES για Α) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 575 \text{ nm}$.

3.2.3 Επίδραση του pH στο Φθορισμό των MIPs

Για τον έλεγχο της επίδρασης του pH στην ένταση του φθορισμού των MIPs πάρθηκαν φάσματα φθορισμού όπου το pH του εναιωρήματος των υλικών ρυθμίστηκε στις τιμές που αναγράφονται στο **Σχήμα 22**. Το pH του εναιωρήματος των MIPs πριν τη ρύθμισή του μετρήθηκε στο 5.5. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συνοψίζονται στο **Σχήμα 22**. Η ρύθμιση της τιμής του pH πριν τη λήψη των φασμάτων έγινε με διαλύματα HCl και NaOH συγκεντρώσεων 0.1 M. Για pH 6.0 δε παρατηρήθηκε σημαντική μεταβολή. Για

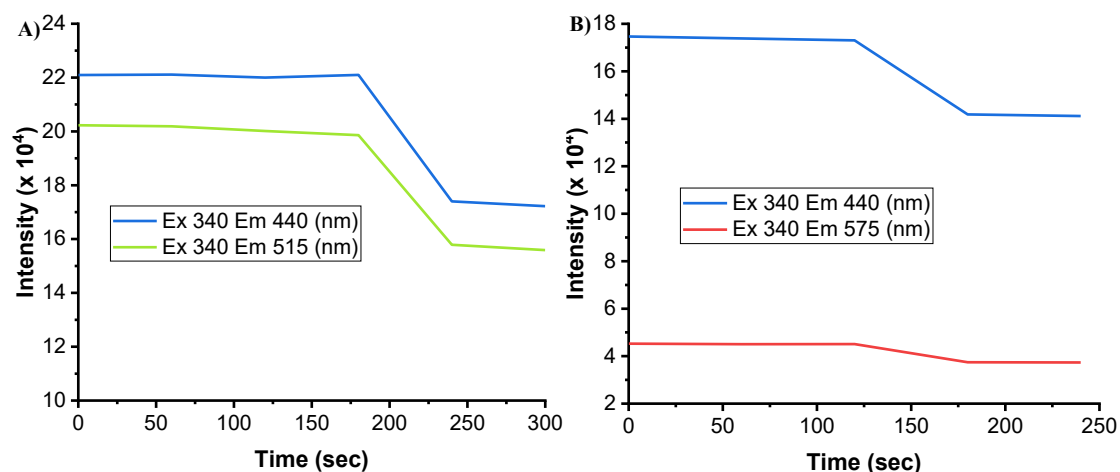
pH = 2–4 καθώς και για pH = 7 η ένταση του φθορισμού ήταν εμφανώς μειωμένη. Για το MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES η μικρότερη ένταση εκπομπής παρατηρήθηκε για pH = 2 (κατά 32.3% μικρότερη της αρχικής), ενώ για το MIP–Ροδαμίνη Β–APTES παρατηρήθηκε για pH = 3 (κατά 33.3% μικρότερη της αρχικής).



Σχήμα 22: Ένταση εκπομπής για διαφορετικές τιμές pH για το Α) MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES και το Β) MIP–Ροδαμίνη Β–APTES.

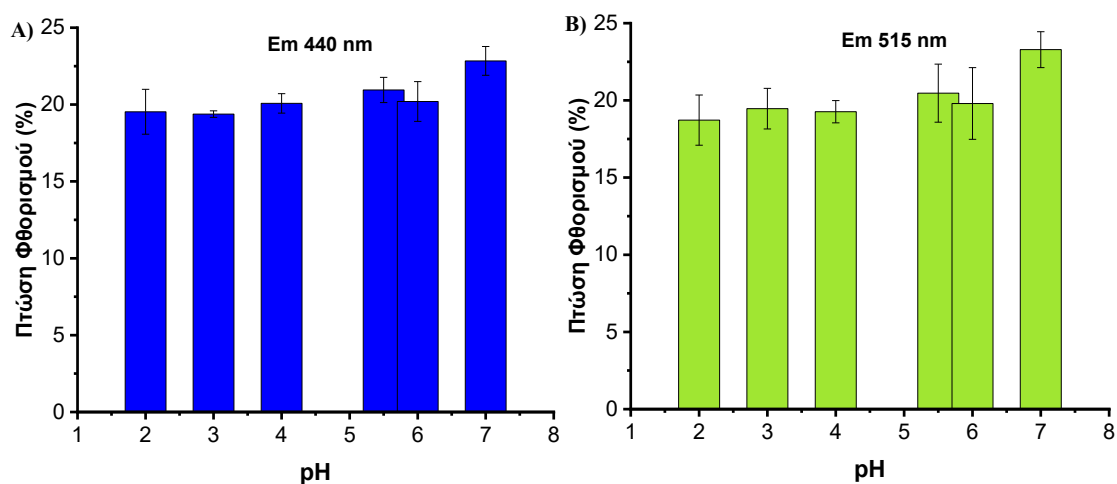
3.2.4 Επίδραση του pH στην Ανίχνευση του Furaltadone

Για τον έλεγχο της επίδρασης του pH στην ανίχνευση του αναλύτη πάρθηκαν φάσματα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο ⁸⁰ για διαφορετικές τιμές pH του εναιωρήματος των MIPs. Στο **Σχήμα 23** παρουσιάζεται ένα παράδειγμα φάσματος φθορισμού των MIPs σε σχέση με το χρόνο για την αρχική τιμή του pH (δηλ. 5.5). Παρατηρείται μεταβολή του φθορισμού κατά τη προσθήκη Furaltadone (τελική συγκέντρωση Furaltadone στο εναιώρημα 3.3 μg/mL) μέσω της οποίας υπολογίστηκε η ποσοστιαία πτώση του.

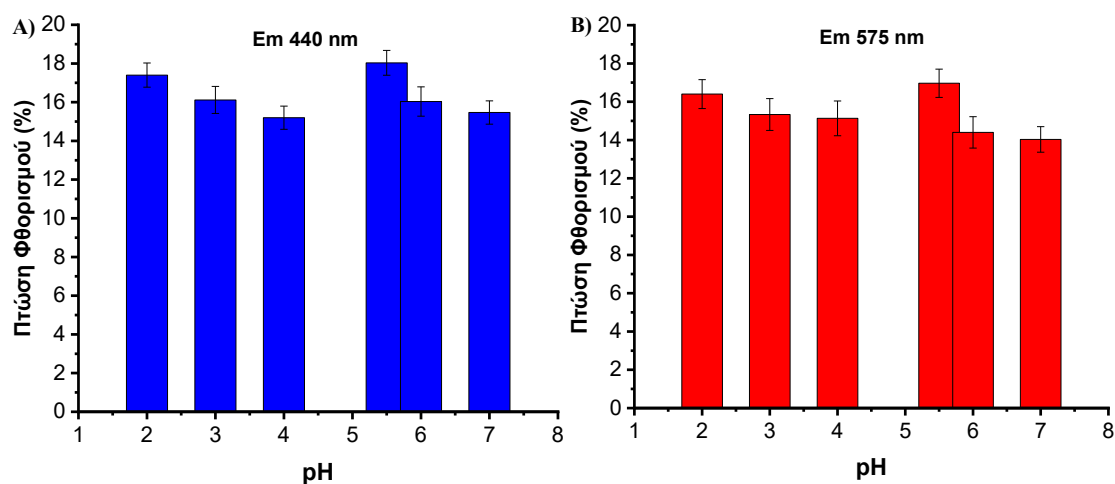


Σχήμα 23: Μεταβολή της έντασης φθορισμού σε σχέση με το χρόνο σε pH 5.5 με προσθήκη furaltadone στο A) MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES σε χρόνο 180 sec και στο B) MIP-Ροδαμίνη B-APTES σε χρόνο 120 sec.

Οι τιμές pH, καθώς και τα αποτελέσματα των πειραμάτων συνοψίζονται στα **Σχήματα 24** και **25**. Σε τιμές pH > 7 δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα καθώς η SiO₂ δεν διατηρεί τη σταθερότητά της. Με βάση τα δεδομένα του **Σχήματος 24** δεν εντοπίζεται σημαντική διαφορά μεταξύ των ποσοστιαίων πτώσεων του φθορισμού του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES. Στο **Σχήμα 25**, παρατηρείται μείωση της πτώσης του φθορισμού του MIP-Ροδαμίνη B-APTES για τιμές pH = 3-7.



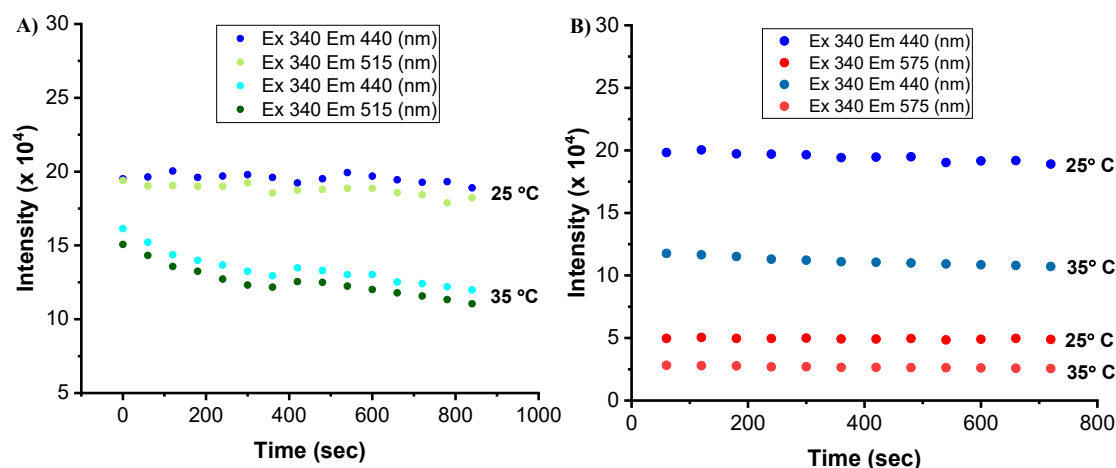
Σχήμα 24: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές τιμές pH στο MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES για A) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και B) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 515 \text{ nm}$.



Σχήμα 25: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές τιμές pH στο MIP-Ροδαμίνη B-APTES για Α) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 575 \text{ nm}$.

3.2.5 Επίδραση Θερμοκρασίας στο Φθορισμό των MIPs

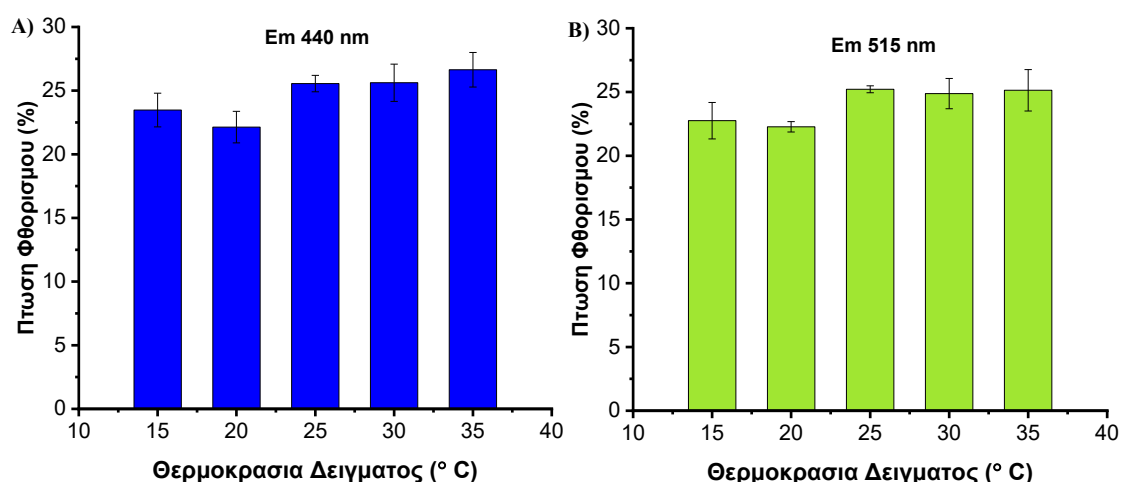
Στη συνέχεια, έγινε έλεγχος της επίδρασης της θερμοκρασίας στο φθορισμό των MIPs. Πάρθηκαν φάσματα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 15 °C έως και 35 °C). Για εύρος θερμοκρασιών από 15 °C έως 30 °C η ένταση του φθορισμού παρέμεινε σταθερή. Αντιθέτως, σε θερμοκρασίες από 35 °C και άνω υπήρξαν μεταβολές. Για το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES παρατηρήθηκε μεταβολή και συγκεκριμένα πτώση του φθορισμού του με το χρόνο (Σχήμα 26Α). Αντιθέτως, στη περίπτωση του MIP-Ροδαμίνη B-APTES (Σχήμα 26Β) παρατηρήθηκε απότομη πτώση στην αρχική τιμή του φθορισμού του, η οποία παρέμεινε σταθερή με το πέρασμα του χρόνου.



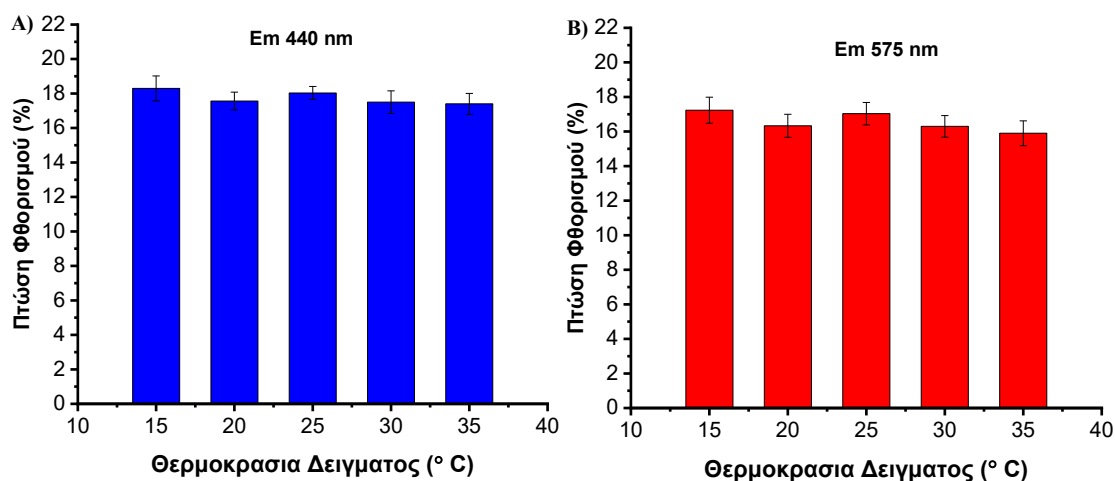
Σχήμα 28: Σύγκριση της μεταβολής της έντασης του φθορισμού συναρτήσει του χρόνου για το Α) MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES και για το Β) MIP–Ροδαμίνη Β–APTES.

3.2.6 Επίδραση Θερμοκρασίας στην Ανίχνευση του Furaltadone

Για τον έλεγχο της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διαδικασία ανίχνευσης του αναλύτη πάρθηκαν φάσματα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες (από 15 °C έως και 35 °C). Στα **Σχήματα 27** και **28** συνοψίζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Για το MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES (**Σχήμα 27**) παρατηρήθηκε μείωση της πτώσης του φθορισμού στις θερμοκρασίες 15 °C και 20 °C. Για το MIP–Ροδαμίνη Β–APTES δε παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά μεταξύ των πτώσεων φθορισμού (**Σχήμα 28**).



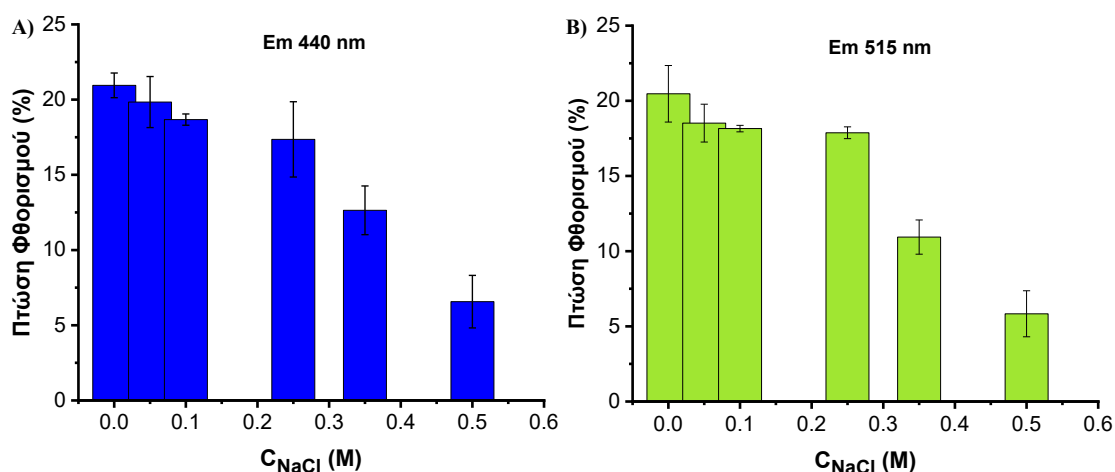
Σχήμα 27: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές θερμοκρασίες στο MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES για Α) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{\text{ex}} / \lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm} / 515 \text{ nm}$.



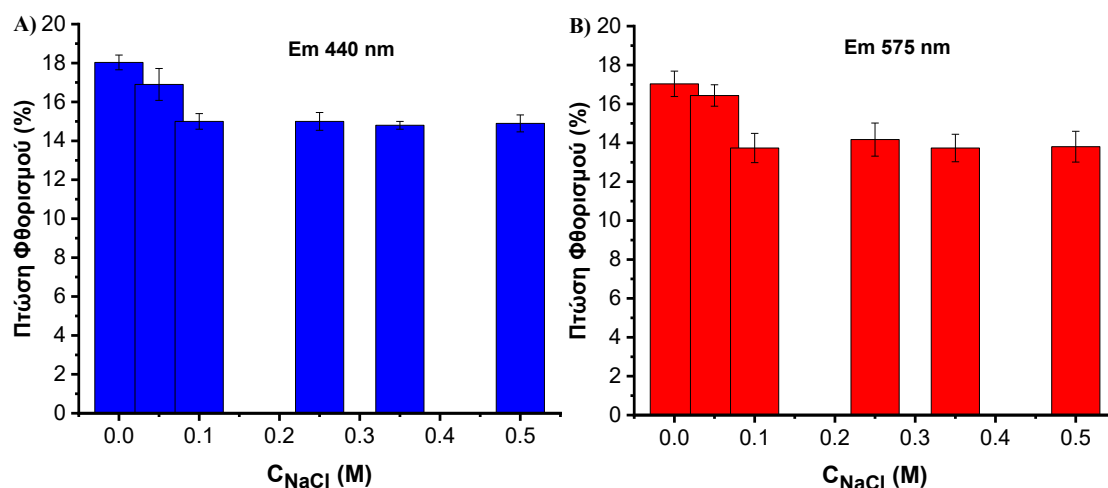
Σχήμα 28: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές θερμοκρασίες στο MIP-Ροδαμίνη B-APTES για A) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και B) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 575 \text{ nm}$.

3.2.7 Μελέτη Επίδρασης Ιοντικής Ισχύος στο Φθορισμό των MIPs

Για τη μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην ανίχνευση του αναλύτη παρασκευάστηκε διάλυμα NaCl 1M το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία εναιωρημάτων των δύο MIPs (διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl). Με την αύξηση της ιοντικής ισχύος έως 0.5 M παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της πτώσης του φθορισμού MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES (**Σχήμα 29**). Μείωση παρατηρήθηκε και για το MIP-Ροδαμίνη B-APTES (**Σχήμα 30**), η οποία παραμένει σταθερή για εύρος συγκεντρώσεων 0.1–0.5 M.



Σχήμα 29: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl στο MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES για A) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και B) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 515 \text{ nm}$.

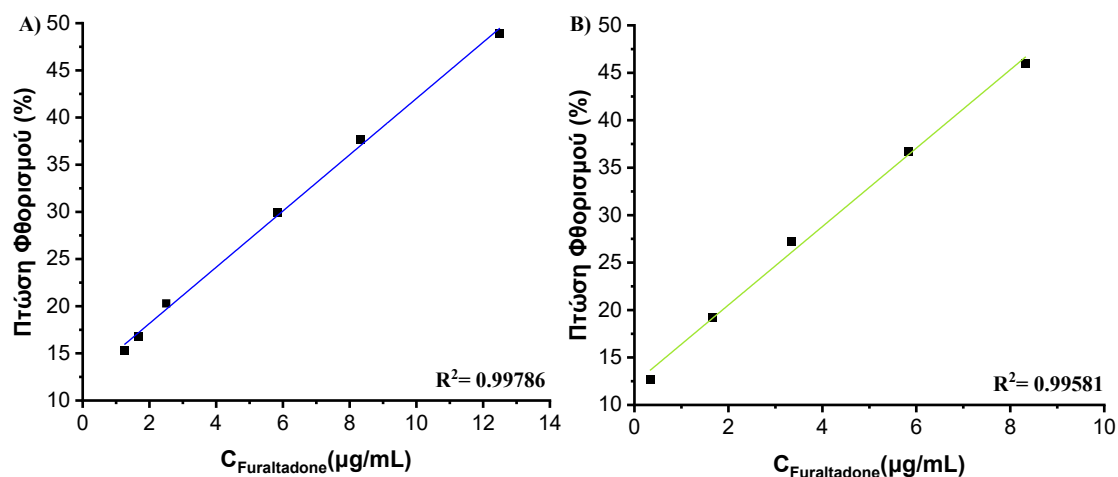


Σχήμα 30: Σχηματική απεικόνιση της ποσοστιαίας πτώσης φθορισμού για διαφορετικές συγκεντρώσεις NaCl στο MIP-Ροδαμίνη Β-APTES για Α) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 575 \text{ nm}$.

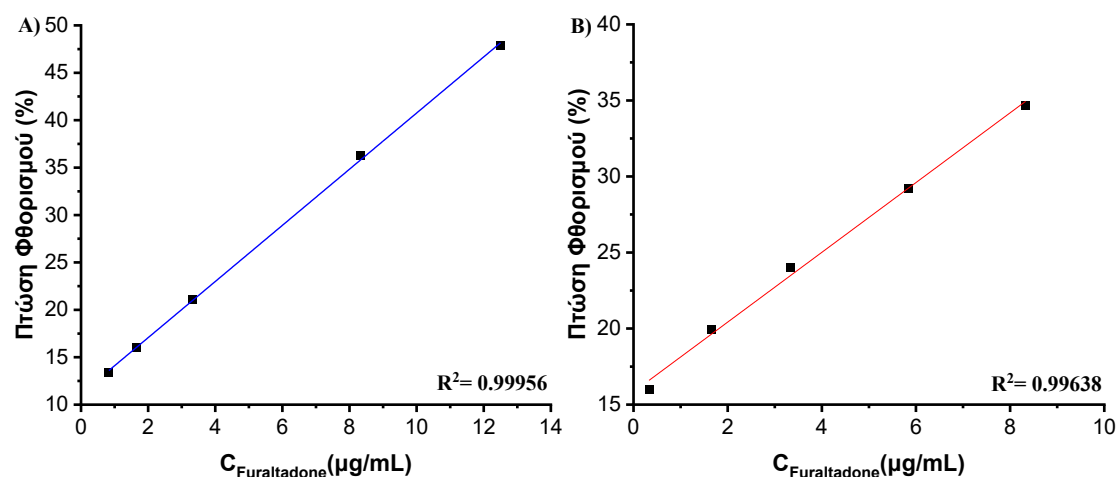
3.3 Προσδιορισμός του Furaltadone και Επιλεκτικότητα

3.3.1 Καμπύλες Βαθμονόμησης

Για τη χάραξη των καμπυλών βαθμονόμησης (χωρίς προσυγκέντρωση μέσω SPE) πάρθηκαν μετρήσεις και για τα δύο MIPs για προσθήκη furaltadone από πρότυπο υδατικό διάλυμα των 100 $\mu\text{g/mL}$ με τις τελικές συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων να κυμαίνονται από 0.30 έως και 25 $\mu\text{g/mL}$. Στη συνέχεια, στα **Σχήματα 31** και **32** παρατίθενται οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε MIP, όπου παρουσιάζεται η ποσοστιαία πτώση της έντασης εκπομπής στα 440 nm και 515 nm για το MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES και στα 440 nm και 575 nm για το MIP-Ροδαμίνη Β-APTES, για μήκος κύματος διέγερσης 340 nm. Παρατηρήθηκε γραμμικότητα για εύρος συγκεντρώσεων 0.30 με 25 $\mu\text{g/mL}$, με το R^2 να κυμαίνεται σε τιμές μεγαλύτερες του 0.99.



Σχήμα 31: Ποσοστιαία πτώση της έντασης εκπομπής για Α) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 515 \text{ nm}$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αναλύτη για το MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES.



Σχήμα 32: Ποσοστιαία πτώση της έντασης εκπομπής για Α) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 440 \text{ nm}$ και Β) $\lambda_{ex} / \lambda_{em} = 340 \text{ nm} / 575 \text{ nm}$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αναλύτη για το MIP-Ροδαμίνη Β-APTES.

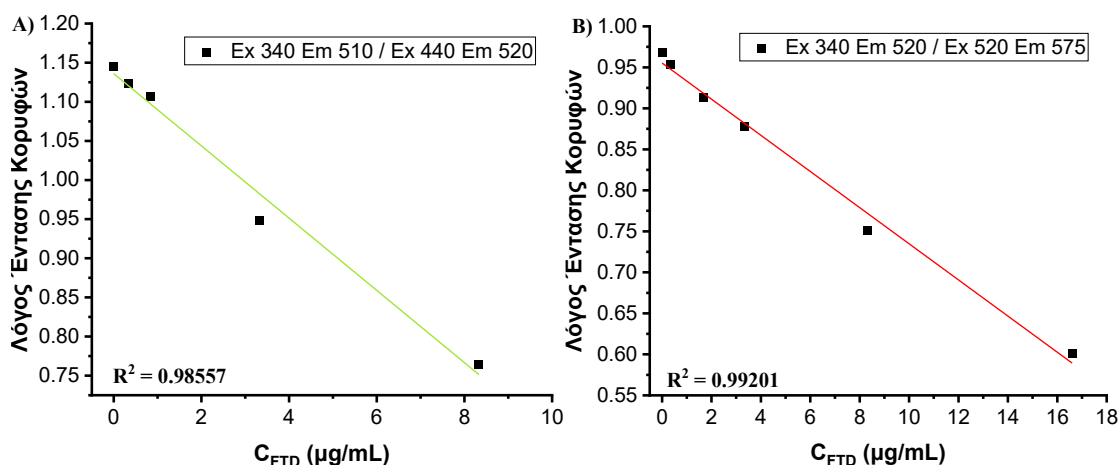
Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης (LOD) και του ορίου ποσοτικοποίησης (LOQ) χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι $S/N = 3.3$ και $S/N = 10$ (Signal-to-Noise-ratio), όπου S είναι η ένταση του σήματος και N η ένταση του θορύβου. Ως θόρυβος χρησιμοποιήθηκε η τυπική απόκλιση των εντάσεων εκπομπής του τυφλού δείγματος. Στο **Πίνακα 7** συνοψίζονται τα αποτελέσματα των προαναφερόμενων ορίων.

Πίνακας 7: Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης για κάθε χαρακτηριστική κορυφή των MIPs.

Υλικό	Μήκος Κύματος Εκπομπής (nm)	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES	440	0.56	1.71
	515	0.28	0.85
MIP–Ροδαμίνη B–APTES	440	0.75	2.26
	575	1.25	3.8

3.3.2 Λόγος Εντάσεων Εκπομπής

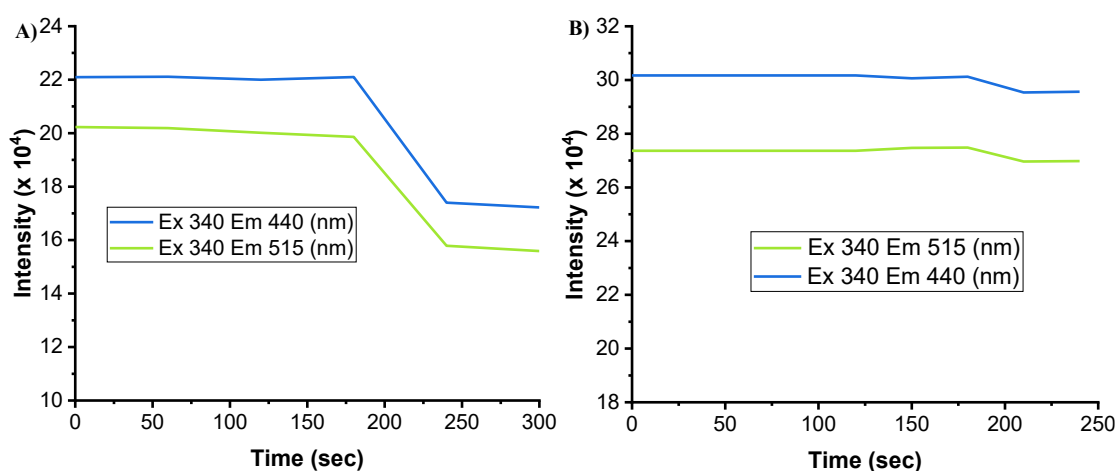
Όπως προαναφέρθηκε στη **Παράγραφο 3.2.1**, στα φάσματα φθορισμού των MIPs κατά τη μελέτη της ανίχνευσης, η κορυφή για $\lambda_{em} / \lambda_{ex} = 575 \text{ nm} / 520 \text{ nm}$ για το MIP–Ροδαμίνη B–APTES και η κορυφή $\lambda_{em} / \lambda_{ex} = 520 \text{ nm} / 420 \text{ nm}$ για το MIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES χρησιμοποιείται ως κορυφή αναφοράς, καθώς δεν εμφανίζει μεταβολή κατά τη προσθήκη του furaltadone. Από τα αποτελέσματα που συλλέχθηκαν κατά τη πραγματοποίηση των πειραμάτων σε πρότυπα δείγματα είναι δυνατή η σύγκριση της έντασης των κορυφών εκπομπής για τη καλύτερη κατανόηση της πτώσης του φθορισμού των MIPs καθώς και της σταθερότητας της προαναφερόμενης κορυφής. Παρατηρούμε στο **Σχήμα 33** πως ο λόγος των εντάσεων σταδιακά μειώνεται. Οι δύο κορυφές εκπομπής (δύο για το κάθε MIP) έχουν την ίδια ένταση στο πρότυπο διάλυμα. Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του furaltadone τόσο μεγαλώνει και η διαφορά τους.



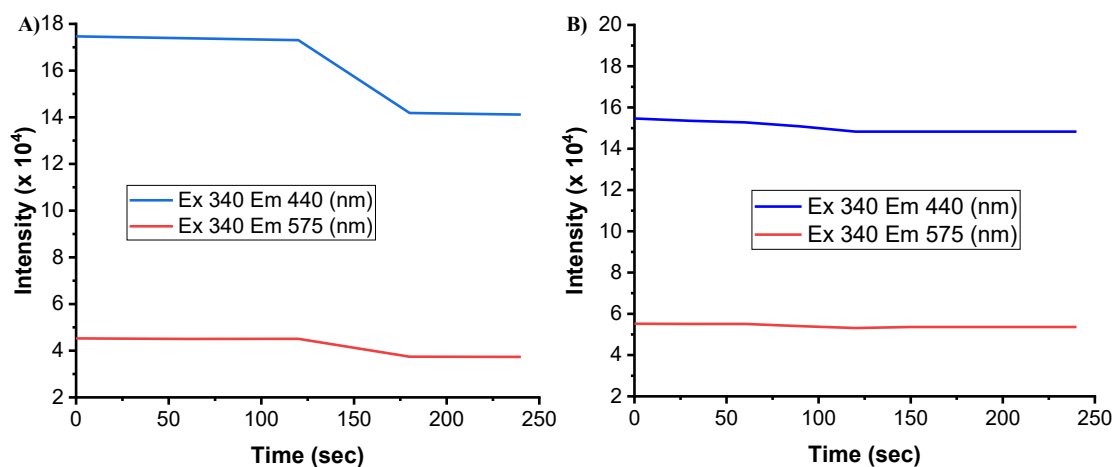
Σχήμα 33: Λόγος έντασης εκπομπής του Α) MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES και του Β) MIP–Ροδαμίνη B–APTES.

3.3.3 Έλεγχος Εκλεκτικότητας των MIPs με τη Χρήση Διαφορετικών Αναλυτών

Για την παρατήρηση της εκλεκτικότητας των MIPs, έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας τη Δισφαινόλη Α αντί του Furaltadone. Η Δισφαινόλη Α χρησιμοποιήθηκε λόγω πιθανής αλληλεπίδρασης της με τις αμινομάδες της $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$. Έγινε σύγκριση της πτώσης φθορισμού των MIPs μετά τη προσθήκη του κάθε αναλύτη, όπου και παρατηρήθηκε ότι η Δισφαινόλη Α δεν μειώνει την ένταση του φθορισμού των MIPs. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **Σχήματα 34** και **35**.

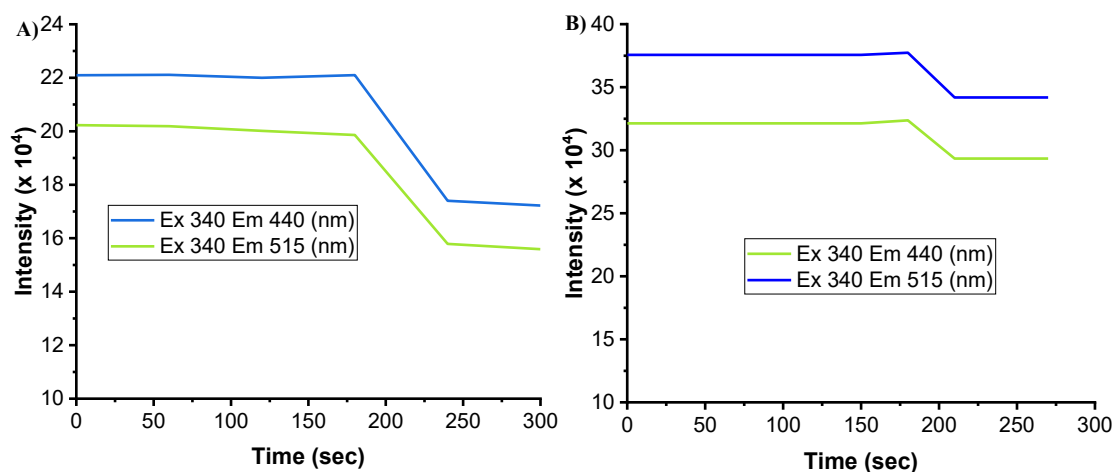


Σχήμα 34: Φάσμα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES όπου σε $t = 180$ sec έγινε προσθήκη Α) Furaltadone και Β) Δισφαινόλης Α. Οι τελικές συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων ήταν $3.3 \mu\text{g/mL}$ για κάθε ένωση.

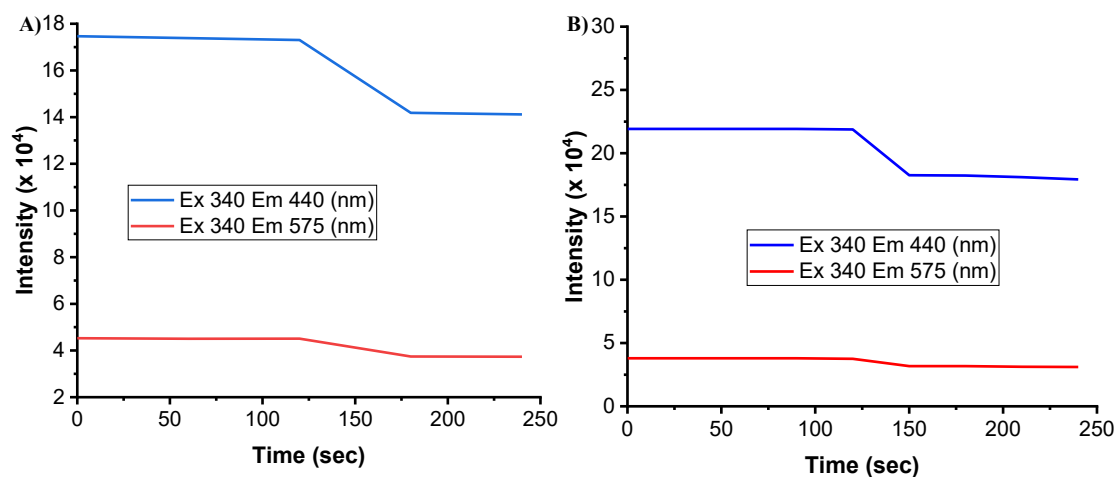


Σχήμα 35: Φάσμα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο του MIP-Ροδαμίνη Β-APTES όπου σε $t = 120$ sec έγινε προσθήκη Α) Furaltadone και Β) Δισφαινόλης Α. Οι τελικές συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων ήταν $3.3 \mu\text{g/mL}$ για κάθε ένωση.

Με παρόμοιο τρόπο χρησιμοποιήθηκε και το Nifuroxazide, το οποίο ανήκει στην ομάδα των νιτροφουρανίων, όπως και το Furaltadone. Στα **Σχήματα 36** και **37** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων. Παρατηρήθηκε μικρότερη πτώση φθορισμού λόγω προσθήκης του Nifuroxazide.



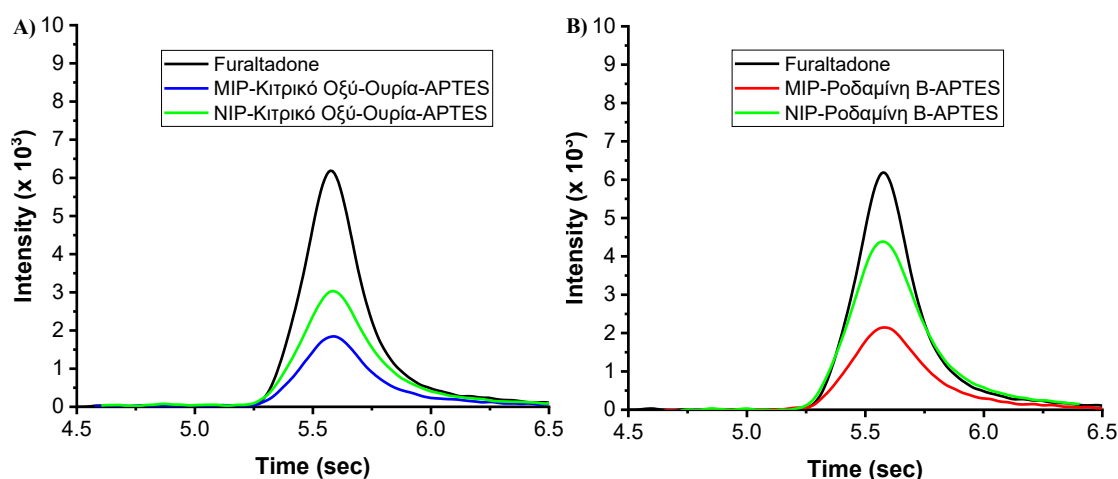
Σχήμα 36: Φάσμα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο του MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES όπου σε $t = 180$ sec έγινε προσθήκη A) Furaltadone και B) Nifuroxazide. Οι τελικές συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων ήταν $3.3 \mu\text{g/mL}$ για κάθε ένωση.



Σχήμα 37: Φάσμα φθορισμού σε σχέση με το χρόνο του MIP–Ροδαμίνη Β–APTES όπου σε $t = 120$ sec έγινε προσθήκη A) Furaltadone και B) Nifuroxazide. Οι τελικές συγκεντρώσεις των εναιωρημάτων ήταν $3.3 \mu\text{g/mL}$ για κάθε ένωση.

3.3.4 Σύγκριση Ανίχνευσης μεταξύ MIP και NIP

Για την εξακρίβωση της δημιουργίας των θέσεων πρόσδεσης του αναλύτη στα MIPs έγιναν δοκιμές προσθήκης αναλύτη και σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των MIPs και των αντιστοίχων NIPs. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με το τρόπο που προαναφέρθηκε στη **Παράγραφο 2.6.4**, με την αρχική συγκέντρωση των εναιωρημάτων σε Furaltadone να είναι 3.3 $\mu\text{g/mL}$. Η εκτίμηση των διαφορών έγινε μέσω υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης, μελετώντας την ένταση της κορυφής του furaltadone πριν και μετά τη προσθήκη. Στο **Σχήμα 36** παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα.



Σχήμα 38: Χρωματογραφήματα του Furaltadone πριν και μετά τη προσθήκη του σε εναιώρημα των Α) MIP/NIP–Κιτρικό Οξύ–Ουρία–APTES και Β) MIP/NIP–Ροδαμίνη Β–APTES για σύγκριση ανίχνευσής του.

Με βάση τα αποτελέσματα του **Σχήματος 36** υπολογίστηκε και ο παράγοντας αποτύπωσης (imprinting factor, IF), για τη μελέτη της ύπαρξης μη εκλεκτικών αλληλεπιδράσεων με τη μήτρα των MIPs, ο οποίος υπολογίστηκε μέσω του ακόλουθου τύπου:

$$IF = (n_{bound,MIP} / n_{free,MIP}) / (n_{bound,NIP} / n_{free,NIP})$$

όπου n_{bound} είναι η δεσμευμένη ποσότητα αναλύτη και n_{free} η ποσότητα του αναλύτη που δε δεσμεύτηκε και παραμένει ελεύθερη στο διάλυμα (σε mol). Για το MIP–Κιτρικό οξύ–Ουρία–APTES ο συντελεστής ήταν 2.3, ενώ για το MIP–Ροδαμίνη Β–APTES ήταν 4.6.

3.4 Εφαρμογή σε Περιβαλλοντικά Δείγματα

Τα περιβαλλοντικά δείγματα που μελετήθηκαν (νερό λίμνης και νερό βιολογικού καθαρισμού) δεν περιείχαν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις αναλύτη. Έτσι, πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός των περιβαλλοντικών δειγμάτων, με τις συγκεντρώσεις τους να παρουσιάζονται στο **Πίνακα 8**.

Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις εμβολιασμένων δειγμάτων νερού λίμνης και νερού βιολογικού καθαρισμού.

Υλικό	C _{spiked} Νερό Λίμνης (μg/mL)	C _{spiked} Βιολογικός Καθαρισμός (μg/mL)
MIP-Κιτρικό οξύ- Ουρία-APTES	0.03	0.15
	0.30	
MIP-Ροδαμίνη B- APTES	0.06	0.15
	0.30	

Ακολούθησε και πάλι προσυγκέντρωση, αυτή τη φορά εμβολιασμένων δειγμάτων. Τα οργανικά εκλούσματα που συλλέχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή εναιωρημάτων των MIPs για μέτρηση της έντασης του φθορισμού τους. Στους **Πίνακες 9-12** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και οι αντίστοιχοι βαθμοί ανάκτησης, όπου C_{spiked} η συγκέντρωση των εμβολιασμένων δειγμάτων, $C_{μετρούμενη}$ η συγκέντρωση των εναιωρημάτων των MIPs (που υπολογίστηκε μέσω των εξισώσεων των καμπυλών βαθμονόμησης) και $C_{υπολογισμένη}$ η συγκέντρωση που ανακτήθηκε.

Το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES παρουσίασε ικανοποιητικό ποσοστό ανάκτησης (96.7 % και 103.2 % για το νερό λίμνης, 73.4 % και 93.4 % για το νερό βιολογικού καθαρισμού), επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητά του. Αντιθέτως, το MIP-Ροδαμίνη B-APTES, παρότι έδειξε ικανότητα ανίχνευσης, εμφάνισε χαμηλό ποσοστό ανάκτησης, λόγω παρεμποδίσεων από τη μήτρα των περιβαλλοντικών δειγμάτων (60 % και 30 % για το νερό λίμνης, 67.7 % και 40 % για το νερό βιολογικού καθαρισμού).

Πίνακας 9: Αναλυτικά δεδομένα για τον υπολογισμό του βαθμού ανάκτησης του εμβολιασμένου δείγματος νερού λίμνης για το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)				
Cspiked (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	Cμετρούμενη (μg/mL)	Cυπολογισμένη (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	22	3.2	0.29	96.7
Κορυφή Εκπομπής 515 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)				
Cspiked (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	Cμετρούμενη (μg/mL)	Cυπολογισμένη (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	26.9	3.5	0.31	103.2

Πίνακας 10: Αναλυτικά δεδομένα για τον υπολογισμό του βαθμού ανάκτησης του εμβολιασμένου δείγματος νερού βιολογικού καθαρισμού για το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)				
Cspiked (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	Cμετρούμενη (μg/mL)	Cυπολογισμένη (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.15	15.7	1.2	0.11	73.4
Κορυφή Εκπομπής 515 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)				
Cspiked (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	Cμετρούμενη (μg/mL)	Cυπολογισμένη (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.15	18.9	1.6	0.14	93.4

Πίνακας 11: Αναλυτικά δεδομένα για τον υπολογισμό του βαθμού ανάκτησης του εμβολιασμένου δείγματος νερού λίμνης για το MIP-Ροδαμίνη B-APTES.

Κορυφή Εκπομπής: 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης: 340 nm)				
C _{spiked} (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	C _{μετρούμενη} (μg/mL)	C _{υπολογισμένη} (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	14.1	0.93	0.18	60
Κορυφή Εκπομπής: 575 nm (μήκος κύματος διέγερσης: 340 nm)				
C _{spiked} (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	C _{μετρούμενη} (μg/mL)	C _{υπολογισμένη} (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	16.9	0.5	0.09	30

Πίνακας 12: Αναλυτικά δεδομένα για τον υπολογισμό του βαθμού ανάκτησης του εμβολιασμένου δείγματος νερού βιολογικού καθαρισμού για το MIP-Ροδαμίνη B-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)				
C _{spiked} (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	C _{μετρούμενη} (μg/mL)	C _{υπολογισμένη} (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.15	12.7	0.55	0.10	67.7
Κορυφή Εκπομπής 575 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)				
C _{spiked} (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού (%)	C _{μετρούμενη} (μg/mL)	C _{υπολογισμένη} (μg/mL)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.15	16.6	0.36	0.06	40

Στους Πίνακες 13 και 14 παρουσιάζονται οι βαθμοί προσυγκέντρωσης των δειγμάτων νερού λίμνης και βιολογικού καθαρισμού. Η αρχική συγκέντρωση ήταν η c_{spiked} και η τελική ήταν η συγκέντρωση των οργανικών εκλουσμάτων που υπολογίστηκε από τη $C_{\text{υπολογισμένη}}$ και ορίστηκε ως $c_{\text{τελική}}$.

Πίνακας 13: Βαθμός προσυγκέντρωσης των εμβολιασμένων δειγμάτων νερού λίμνης για το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)		
Cspiked (μg/mL)	Cτελική (μg/mL)	Βαθμός Προσυγκέντρωσης
0.30	9.6	32
Κορυφή Εκπομπής 515 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)		
Cspiked (μg/mL)	Cτελική (μg/mL)	Βαθμός Προσυγκέντρωσης
0.30	10.5	35

Πίνακας 14: Βαθμός προσυγκέντρωσης των εμβολιασμένων δειγμάτων νερού βιολογικού καθαρισμού για το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)		
Cspiked (μg/mL)	Cτελική (μg/mL)	Βαθμός Προσυγκέντρωσης
0.15	3.6	24
Κορυφή Εκπομπής 515 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)		
Cspiked (μg/mL)	Cτελική (μg/mL)	Βαθμός Προσυγκέντρωσης
0.15	4.8	32

Για τη συγκέντρωση 0.03 μg/mL για το MIP-Κιτρικό Οξύ-Ουρία-APTES και τη 0.06 μg/mL για το MIP-Ροδαμίνη B-APTES δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων μέσω των εξισώσεων της καμπύλης. Για το βαθμό ανάκτησής τους έγινε υπολογισμός της θεωρητικής τιμής της συγκέντρωσης των εναιωρημάτων των MIPs (που παρασκευάστηκαν με τα οργανικά εκλούσματα, θεωρητικό) και έγινε σύγκριση των ποσοστιαίων πτώσεων τους με τις αντίστοιχες των πρότυπων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στους Πίνακες 15 και 16.

Πίνακας 15: Σύγκριση ποσοστιαίων πτώσεων φθορισμού και βαθμοί ανάκτησης του MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)			
Ψευδοχρωστικό (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού Πρότυπα Δείγματα (%)	Πτώση Φθορισμού Νερού Βιολογικού Καθαρισμού μετά από SPE (%)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	6.8	6.5	96
Κορυφή Εκπομπής 515 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)			
Ψευδοχρωστικό (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού Πρότυπα Δείγματα (%)	Πτώση Φθορισμού Νερού Λίμνης μετά από SPE (%)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	12.7	12.1	96

Πίνακας 16: Σύγκριση ποσοστιαίων πτώσεων φθορισμού και βαθμοί ανάκτησης του MIP-Ροδαμίνη Β-APTES.

Κορυφή Εκπομπής 440 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)			
Ψευδοχρωστικό (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού Πρότυπα Δείγματα (%)	Πτώση Φθορισμού Νερού Βιολογικού Καθαρισμού μετά από SPE (%)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	5.0	4.2	85
Κορυφή Εκπομπής 575 nm (μήκος κύματος διέγερσης 340 nm)			
Ψευδοχρωστικό (μg/mL)	Πτώση Φθορισμού Πρότυπα Δείγματα (%)	Πτώση Φθορισμού Νερού Λίμνης μετά από SPE (%)	Βαθμός Ανάκτησης (%)
0.30	16	13.6	85

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της διπλωματικής εργασίας ήταν η σύνθεση φθορίζοντων μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών για το προσδιορισμό του Furaltadone. Από τα πειράματα που διεξάχθηκαν πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση κβαντικών κουκκίδων άνθρακα, των οποίων επιβεβαιώθηκε ο φθορίζων χαρακτήρας. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μία διπλή κορυφή εκπομπής. Μέσω του χαρακτηρισμού τους παρατηρήθηκε επιτυχής ενσωμάτωσή τους στην αμινοपुरιτία.

Έχοντας ως βάση την αμινοपुरιτία, ο αναλύτης αποτυπώθηκε σε δύο διαφορετικά φθορίζοντα MIPs. Απόσβεση του φθορισμού παρατηρήθηκε και από τα δύο πολυμερή κατά την ανίχνευση του αναλύτη σε πρότυπα διαλύματα. Τα υλικά είχαν επιλεκτικότητα η οποία εξακριβώθηκε κατά τη σύγκριση τους με τα αντίστοιχα φθορίζοντα μη αποτυπωμένα πολυμερή, καθώς και με δοκιμή ανίχνευσης της Δισφαινόλης Α και του Nifuroxazide. Επίσης, τα χαμηλά όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης μετά από προσυγκέντρωση με εκχύλιση στερεής φάσης δείχνουν τη χρησιμότητα των συντιθέμενων υλικών σε συστήματα ανάλυσης.

Τα MIPs χρησιμοποιήθηκαν και για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση του αναλύτη σε περιβαλλοντικά δείγματα, με το MIP-Κιτρικό οξύ-Ουρία-APTES να εμφανίζει ικανοποιητικό ποσοστό ανάκτησης ύστερα από προσυγκέντρωση δειγμάτων με εκχύλιση στερεάς φάσης. Αντιθέτως, το MIP-Ροδαμίνη Β-APTES, παρά την ικανότητα ανίχνευσης σε πρότυπα δείγματα εμφάνισε χαμηλό βαθμό ανάκτησης λόγω παρεμποδίσεων από τη μήτρα των περιβαλλοντικών δειγμάτων.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (1) *Molecular Imprinting*; Haupt, K., Ed.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; Vol. 325. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-28421-2>.
- (2) Peer Reviewed: Molecularly Imprinted Polymers: The Next Generation. *Anal. Chem.* **2003**, 75 (17), 376 A-383 A. <https://doi.org/10.1021/ac031385h>.
- (3) BelBruno, J. J. Molecularly Imprinted Polymers. *Chem. Rev.* **2019**, 119 (1), 94–119. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00171>.
- (4) Arabi, M.; Ostovan, A.; Li, J.; Wang, X.; Zhang, Z.; Choo, J.; Chen, L. Molecular Imprinting: Green Perspectives and Strategies. *Advanced Materials* **2021**, 33 (30), 2100543. <https://doi.org/10.1002/adma.202100543>.
- (5) Włoch, M.; Datta, J. Synthesis and Polymerisation Techniques of Molecularly Imprinted Polymers. In *Comprehensive Analytical Chemistry*; Elsevier, 2019; Vol. 86, pp 17–40. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2019.05.011>.
- (6) Murdaya, N.; Triadenda, A. L.; Rahayu, D.; Hasanah, A. N. A Review: Using Multiple Templates for Molecular Imprinted Polymer: Is It Good? *Polymers* **2022**, 14 (20), 4441. <https://doi.org/10.3390/polym14204441>.
- (7) Sajini, T.; Gigimol, M. G.; Mathew, B. A Brief Overview of Molecularly Imprinted Polymers Supported on Titanium Dioxide Matrices. *Materials Today Chemistry* **2019**, 11, 283–295. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.11.010>.
- (8) Sajini, T.; Mathew, B. A Brief Overview of Molecularly Imprinted Polymers: Highlighting Computational Design, Nano and Photo-Responsive Imprinting. *Talanta Open* **2021**, 4, 100072. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100072>.
- (9) Adumitrăchioaie, A.; Tertiș, M.; Cernat, A.; Săndulescu, R.; Cristea, C. Electrochemical Methods Based on Molecularly Imprinted Polymers for Drug Detection. A Review. *International Journal of Electrochemical Science* **2018**, 13 (3), 2556–2576. <https://doi.org/10.20964/2018.03.75>.
- (10) Jang, Y. H.; Ryu, T.; Lansac, Y. Simulated Annealing, Spin-Coating, and Poling: *In Silico* Fabrication of Ferroelectric Polyvinylidene Fluoride Polymers on Graphene as a Model of a Low-Energy-Consumption Switching Device. *Sustainable Energy Fuels* **2025**, 9 (12), 3225–3236. <https://doi.org/10.1039/D4SE01009D>.

- (11) Gkika, D. A.; Tolkou, A. K.; Lambropoulou, D. A.; Bikiaris, D. N.; Kokkinos, P.; Kalavrouziotis, I. K.; Kyzas, G. Z. Application of Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) as Environmental Separation Tools. *RSC Appl. Polym.* **2024**, *2* (2), 127–148. <https://doi.org/10.1039/D3LP00203A>.
- (12) Speltini, A.; Scalabrini, A.; Maraschi, F.; Sturini, M.; Profumo, A. Newest Applications of Molecularly Imprinted Polymers for Extraction of Contaminants from Environmental and Food Matrices: A Review. *Analytica Chimica Acta* **2017**, *974*, 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.04.042>.
- (13) Mayes, A. G.; Mosbach, K. Molecularly Imprinted Polymer Beads: Suspension Polymerization Using a Liquid Perfluorocarbon as the Dispersing Phase. *Anal. Chem.* **1996**, *68* (21), 3769–3774. <https://doi.org/10.1021/ac960363a>.
- (14) Olcer, Y. A.; Demirkurt, M.; Demir, M. M.; Eroglu, A. E. Development of Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) as a Solid Phase Extraction (SPE) Sorbent for the Determination of Ibuprofen in Water. *RSC Adv.* **2017**, *7* (50), 31441–31447. <https://doi.org/10.1039/C7RA05254E>.
- (15) Moein, M. M.; Abdel-Rehim, A.; Abdel-Rehim, M. Recent Applications of Molecularly Imprinted Sol-Gel Methodology in Sample Preparation. *Molecules* **2019**, *24* (16), 2889. <https://doi.org/10.3390/molecules24162889>.
- (16) Unger, C.; Lieberzeit, P. A. Molecularly Imprinted Thin Film Surfaces in Sensing: Chances and Challenges. *Reactive and Functional Polymers* **2021**, *161*, 104855. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104855>.
- (17) Tan, C. J.; Tong, Y. W. Molecularly Imprinted Beads by Surface Imprinting. *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *389* (2), 369–376. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1362-4>.
- (18) Nemulenzi, O.; Mhaka, B.; Cukrowska, E.; Ramström, O.; Tutu, H.; Chimuka, L. Potential of Combining of Liquid Membranes and Molecularly Imprinted Polymers in Extraction of 17 β -estradiol from Aqueous Samples. *J. of Separation Science* **2009**, *32* (11), 1941–1948. <https://doi.org/10.1002/jssc.200800659>.
- (19) Phonklam, K.; Wannapob, R.; Sriwimol, W.; Thavarungkul, P.; Phairatana, T. A Novel Molecularly Imprinted Polymer PMB/MWCNTs Sensor for Highly-Sensitive Cardiac Troponin T Detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *308*, 127630. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127630>.
- (20) Da Silva, J. L.; Buffon, E.; Beluomini, M. A.; Pradela-Filho, L. A.; Gouveia Araújo, D. A.; Santos, A. L.; Takeuchi, R. M.; Stradiotto, N. R. Non-Enzymatic

- Lactose Molecularly Imprinted Sensor Based on Disposable Graphite Paper Electrode. *Analytica Chimica Acta* **2021**, *1143*, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.030>.
- (21) Luque De Castro, M. D.; Priego-Capote, F. Soxhlet Extraction: Past and Present Panacea. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217* (16), 2383–2389. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>.
- (22) 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). *IJMS* **2011**, *12* (7), 4327–4347. <https://doi.org/10.3390/ijms12074327>.
- (23) Ghaedi, H.; Zhao, M. Review on Template Removal Techniques for Synthesis of Mesoporous Silica Materials. *Energy Fuels* **2022**, *36* (5), 2424–2446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c04435>.
- (24) Zhou, T.; Kamra, T.; Ye, L. Preparation of Diclofenac-imprinted Polymer Beads for Selective Molecular Separation in Water. *J of Molecular Recognition* **2018**, *31* (3), e2608. <https://doi.org/10.1002/jmr.2608>.
- (25) Chen, M.; Yang, H.; Si, Y.; Tang, Q.; Chow, C.; Gong, C. A Hollow Visible-Light-Responsive Surface Molecularly Imprinted Polymer for the Detection of Chlorpyrifos in Vegetables and Fruits. *Food Chemistry* **2021**, *355*, 129656. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129656>.
- (26) Bereli, N.; Çimen, D.; Hüseyinli, S.; Denizli, A. Detection of Amoxicillin Residues in Egg Extract with a Molecularly Imprinted Polymer on Gold Microchip Using Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance Methods. *Journal of Food Science* **2020**, *85* (12), 4152–4160. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15529>.
- (27) Yaman, Y. T.; Bolat, G.; Saygin, T. B.; Abaci, S. Molecularly Imprinted Label-Free Sensor Platform for Impedimetric Detection of 3-Monochloropropane-1,2-diol. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2021**, *328*, 128986. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128986>.
- (28) Zeng, L.; Zhang, X.; Wang, X.; Cheng, D.; Li, R.; Han, B.; Wu, M.; Zhuang, Z.; Ren, A.; Zhou, Y.; Jing, T. Simultaneous Fluorescence Determination of Bisphenol A and Its Halogenated Analogs Based on a Molecularly Imprinted Paper-Based Analytical Device and a Segment Detection Strategy. *Biosensors and Bioelectronics* **2021**, *180*, 113106. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113106>.

- (29) Serrano, V. M.; Cardoso, A. R.; Diniz, M.; Sales, M. G. F. In-Situ Production of Histamine-Imprinted Polymeric Materials for Electrochemical Monitoring of Fish. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2020**, *311*, 127902. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127902>.
- (30) Fu, H.; Xu, W.; Wang, H.; Liao, S.; Chen, G. Preparation of Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for the Identification of Zearalenone in Grains. *Anal Bioanal Chem* **2020**, *412* (19), 4725–4737. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02729-y>.
- (31) Pesavento, M.; Zeni, L.; De Maria, L.; Alberti, G.; Cennamo, N. SPR-Optical Fiber-Molecularly Imprinted Polymer Sensor for the Detection of Furfural in Wine. *Biosensors* **2021**, *11* (3), 72. <https://doi.org/10.3390/bios11030072>.
- (32) Yao, C.-X.; Zhao, N.; Liu, J.-M.; Fang, G.-Z.; Wang, S. Ultra-Stable UiO-66 Involved Molecularly Imprinted Polymers for Specific and Sensitive Determination of Tyramine Based on Quartz Crystal Microbalance Technology. *Polymers* **2020**, *12* (2), 281. <https://doi.org/10.3390/polym12020281>.
- (33) Zoughi, S.; Faridbod, F.; Amiri, A.; Ganjali, M. R. Detection of Tartrazine in Fake Saffron Containing Products by a Sensitive Optical Nanosensor. *Food Chemistry* **2021**, *350*, 129197. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129197>.
- (34) Kamalabadi, M.; Razavi-Mashouf, M. M.; Madrakian, T.; Ghoorchian, A.; Afkhami, A. Electrochemically Controlled Solid Phase Microextraction Based on Nanostructured Polypyrrole Film for Selective Extraction of Sunset Yellow in Food Samples. *J IRAN CHEM SOC* **2021**, *18* (11), 3127–3135. <https://doi.org/10.1007/s13738-021-02259-z>.
- (35) Yuan, D.; Fu, D.; Wang, C. Selective Removal of Congo Red from Wastewater Using Molecularly Imprinted Polymer. *Separation Science and Technology* **2021**, *56* (2), 233–241. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1715435>.
- (36) Foguel, M. V.; Pedro, N. T. B.; Wong, A.; Khan, S.; Zanoni, M. V. B.; Sotomayor, M. D. P. T. Synthesis and Evaluation of a Molecularly Imprinted Polymer for Selective Adsorption and Quantification of Acid Green 16 Textile Dye in Water Samples. *Talanta* **2017**, *170*, 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.04.013>.
- (37) Luna Quinto, M.; Khan, S.; Picasso, G.; Taboada Sotomayor, M. D. P. Synthesis, Characterization, and Evaluation of a Selective Molecularly Imprinted Polymer for Quantification of the Textile Dye Acid Violet 19 in Real Water Samples.

- Journal of Hazardous Materials* **2020**, *384*, 121374. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121374>.
- (38) Yang, W.; Muhammad, T.; Yigaimu, A.; Muhammad, K.; Chen, L. Preparation of Stoichiometric Molecularly Imprinted Polymer Coatings on Magnetic Particles for the Selective Extraction of Auramine O from Water. *J of Separation Science* **2018**, *41* (22), 4185–4193. <https://doi.org/10.1002/jssc.201800797>.
- (39) Khan, S.; Wong, A.; Zaroni, M. V. B.; Sotomayor, M. D. P. T. Electrochemical Sensors Based on Biomimetic Magnetic Molecularly Imprinted Polymer for Selective Quantification of Methyl Green in Environmental Samples. *Materials Science and Engineering: C* **2019**, *103*, 109825. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109825>.
- (40) Khadem, M.; Faridbod, F.; Norouzi, P.; Foroushani, A. R.; Ganjali, M. R.; Shahtaheri, S. J. Biomimetic Electrochemical Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer for Dicloran Pesticide Determination in Biological and Environmental Samples. *J IRAN CHEM SOC* **2016**, *13* (11), 2077–2084. <https://doi.org/10.1007/s13738-016-0925-8>.
- (41) Carvalho, F. P. Pesticides, Environment, and Food Safety. *Food and Energy Security* **2017**, *6* (2), 48–60. <https://doi.org/10.1002/fes3.108>.
- (42) Ayankojo, A. G.; Reut, J.; Ciocan, V.; Öpik, A.; Syritski, V. Molecularly Imprinted Polymer-Based Sensor for Electrochemical Detection of Erythromycin. *Talanta* **2020**, *209*, 120502. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120502>.
- (43) Gornik, T.; Shinde, S.; Lamovsek, L.; Koblar, M.; Heath, E.; Sellergren, B.; Kosjek, T. Molecularly Imprinted Polymers for the Removal of Antide-Pressants from Contaminated Wastewater. *Polymers* **2020**, *13* (1), 120. <https://doi.org/10.3390/polym13010120>.
- (44) Mohiuddin, I.; Berhanu, A. L.; Malik, A. K.; Aulakh, J. S.; Lee, J.; Kim, K.-H. Preparation and Evaluation of a Porous Molecularly Imprinted Polymer for Selective Recognition of the Antiepileptic Drug Carbamazepine. *Environmental Research* **2019**, *176*, 108580. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108580>.
- (45) Parate, K.; Karunakaran, C.; Claussen, J. C. Electrochemical Cotinine Sensing with a Molecularly Imprinted Polymer on a Graphene-Platinum Nanoparticle Modified Carbon Electrode towards Cigarette Smoke Exposure Monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2019**, *287*, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.032>.

- (46) Yang, J.; Hu, Y.; Li, Y. Molecularly Imprinted Polymer-Decorated Signal on-off Ratiometric Electrochemical Sensor for Selective and Robust Dopamine Detection. *Biosensors and Bioelectronics* **2019**, *135*, 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.054>.
- (47) Li, Y.; Zhao, X.; Li, P.; Huang, Y.; Wang, J.; Zhang, J. Highly Sensitive Fe₃O₄ Nanobeads/Graphene-Based Molecularly Imprinted Electrochemical Sensor for 17 β -Estradiol in Water. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *884*, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.05.022>.
- (48) Martins, G. V.; Marques, A. C.; Fortunato, E.; Sales, M. G. F. 8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine (8-OHdG) Biomarker Detection down to picoMolar Level on a Plastic Antibody Film. *Biosensors and Bioelectronics* **2016**, *86*, 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.06.052>.
- (49) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
- (50) Agarwal, K.; Rai, H.; Mondal, S. Quantum Dots: An Overview of Synthesis, Properties, and Applications. *Mater. Res. Express* **2023**, *10* (6), 062001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acda17>.
- (51) Mikhail, M. M.; Ahmed, H. B.; Abdallah, A. E. M.; El-Shahat, M.; Emam, H. E. Surface Passivation of Carbon Dots for Tunable Biological Performance. *J Fluoresc* **2024**, *35* (6), 4225–4242. <https://doi.org/10.1007/s10895-024-03806-6>.
- (52) Liu, H.; Zhong, X.; Pan, Q.; Zhang, Y.; Deng, W.; Zou, G.; Hou, H.; Ji, X. A Review of Carbon Dots in Synthesis Strategy. *Coordination Chemistry Reviews* **2024**, *498*, 215468. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215468>.
- (53) Tao, H.; Yang, K.; Ma, Z.; Wan, J.; Zhang, Y.; Kang, Z.; Liu, Z. In Vivo NIR Fluorescence Imaging, Biodistribution, and Toxicology of Photoluminescent Carbon Dots Produced from Carbon Nanotubes and Graphite. *Small* **2012**, *8* (2), 281–290. <https://doi.org/10.1002/sml.201101706>.
- (54) Zhu, S.; Zhang, J.; Liu, X.; Li, B.; Wang, X.; Tang, S.; Meng, Q.; Li, Y.; Shi, C.; Hu, R.; Yang, B. Graphene Quantum Dots with Controllable Surface Oxidation, Tunable Fluorescence and up-Conversion Emission. *RSC Adv.* **2012**, *2* (7), 2717. <https://doi.org/10.1039/c2ra20182h>.

- (55) Zheng, L.; Chi, Y.; Dong, Y.; Lin, J.; Wang, B. Electrochemiluminescence of Water-Soluble Carbon Nanocrystals Released Electrochemically from Graphite. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4564–4565. <https://doi.org/10.1021/ja809073f>.
- (56) Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, M. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Advanced Materials* **2010**, *22* (6), 734–738. <https://doi.org/10.1002/adma.200902825>.
- (57) Sun, Y.-P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Meziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756–7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>.
- (58) Fan, L.; Zhu, M.; Lee, X.; Zhang, R.; Wang, K.; Wei, J.; Zhong, M.; Wu, D.; Zhu, H. Direct Synthesis of Graphene Quantum Dots by Chemical Vapor Deposition. *Part & Part Syst Charact* **2013**, *30* (9), 764–769. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300125>.
- (59) Kumar, P.; Dua, S.; Kaur, R.; Kumar, M.; Bhatt, G. A Review on Advancements in Carbon Quantum Dots and Their Application in Photovoltaics. *RSC Adv.* **2022**, *12* (8), 4714–4759. <https://doi.org/10.1039/D1RA08452F>.
- (60) Zhou, X.; Zhang, Y.; Wang, C.; Wu, X.; Yang, Y.; Zheng, B.; Wu, H.; Guo, S.; Zhang, J. Photo-Fenton Reaction of Graphene Oxide: A New Strategy to Prepare Graphene Quantum Dots for DNA Cleavage. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 6592–6599. <https://doi.org/10.1021/nn301629v>.
- (61) Yang, Z.-C.; Wang, M.; Yong, A. M.; Wong, S. Y.; Zhang, X.-H.; Tan, H.; Chang, A. Y.; Li, X.; Wang, J. Intrinsically Fluorescent Carbon Dots with Tunable Emission Derived from Hydrothermal Treatment of Glucose in the Presence of Monopotassium Phosphate. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11615. <https://doi.org/10.1039/c1cc14860e>.
- (62) Zhu, H.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, Z.; Yang, F.; Yang, X. Microwave Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles with Electrochemiluminescence Properties. *Chem. Commun.* **2009**, No. 34, 5118. <https://doi.org/10.1039/b907612c>.
- (63) Peng, H.; Travas-Sejdic, J. Simple Aqueous Solution Route to Luminescent Carbogenic Dots from Carbohydrates. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (23), 5563–5565. <https://doi.org/10.1021/cm901593y>.

- (64) Vostrikova, A. V.; Prikhozhdenko, E. S.; Mayorova, O. A.; Goryacheva, I. Yu.; Tarakina, N. V.; Sukhorukov, G. B.; Sapelkin, A. V. Thermal Carbonization in Nanoscale Reactors: Controlled Formation of Carbon Nanodots inside Porous CaCO₃ Microparticles. *Sci Rep* **2018**, 8 (1), 9394. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27488-w>.
- (65) Zheng, J.; Wang, Y.; Zhang, F.; Yang, Y.; Liu, X.; Guo, K.; Wang, H.; Xu, B. Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Solid-State Carbon Dots with Intensive Emission for White Light-Emitting Devices. *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5 (32), 8105–8111. <https://doi.org/10.1039/C7TC01701D>.
- (66) Peng, Z.; Ji, C.; Zhou, Y.; Zhao, T.; Leblanc, R. M. Polyethylene Glycol (PEG) Derived Carbon Dots: Preparation and Applications. *Applied Materials Today* **2020**, 20, 100677. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100677>.
- (67) Cruz-Cruz, A.; Gallareta-Olivares, G.; Rivas-Sanchez, A.; González-González, R. B.; Ahmed, I.; Parra-Saldívar, R.; Iqbal, H. M. N. Recent Advances in Carbon Dots Based Biocatalysts for Degrading Organic Pollutants. *Curr Pollution Rep* **2022**, 8 (4), 384–394. <https://doi.org/10.1007/s40726-022-00228-5>.
- (68) Zu, F.; Yan, F.; Bai, Z.; Xu, J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Zhou, X. The Quenching of the Fluorescence of Carbon Dots: A Review on Mechanisms and Applications. *Microchim Acta* **2017**, 184 (7), 1899–1914. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2318-9>.
- (69) Liu, Y.; Zhao, M.; Liu, X.; Feng, S.; Zhu, Q.; Li, S.; Zhang, X. N-Doping CQDs as an Efficient Fluorescence Probe Based on Dynamic Quenching for Determination of Copper Ions and Alcohol Sensing in Baijiu. *J Fluoresc* **2024**, 35 (5), 3239–3251. <https://doi.org/10.1007/s10895-024-03749-y>.
- (70) Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 1st ed.; Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527650002>.
- (71) Skourtis, S. S.; Liu, C.; Antoniou, P.; Virshup, A. M.; Beratan, D. N. Dexter Energy Transfer Pathways. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, 113 (29), 8115–8120. <https://doi.org/10.1073/pnas.1517189113>.
- (72) Sen, T.; Sadhu, S.; Patra, A. Surface Energy Transfer from Rhodamine 6G to Gold Nanoparticles: A Spectroscopic Ruler. *Applied Physics Letters* **2007**, 91 (4), 043104. <https://doi.org/10.1063/1.2762283>.

- (73) Escudero, D. Revising Intramolecular Photoinduced Electron Transfer (PET) from First-Principles. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49* (9), 1816–1824. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00299>.
- (74) Liu, T.; Zhang, S.; Fan, X.; Yang, D.; Wang, M.; Shao, X.; Wang, S.; Yue, Q. Inner-Filter Effect Induced Fluorescence Quenching of Carbon Dots for Cr(VI) Detection with High Sensitivity. *J Fluoresc* **2022**, *32* (6), 2343–2350. <https://doi.org/10.1007/s10895-022-03028-8>.
- (75) European Food Safety Authority (EFSA); O’Keeffe, M.; Christodoulidou, A.; Nebbia, C. Presence of Nitrofurans and Their Metabolites in Gelatine. *EFS2* **2021**, *19* (10). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2021.6881>.
- (76) Vinothini, S.; Chiu, T.-W.; Sakthinathan, S. Electrochemical Detection of Furaltadone Antibiotic Drug by the Rare Earth Metal Tungstate Decorated Screen Printed Carbon Electrode. *Technologies* **2023**, *11* (4), 105. <https://doi.org/10.3390/technologies11040105>.
- (77) Leston, S.; Nunes, M.; Freitas, A.; Barbosa, J.; Ramos, F.; Pardal, M. Â. A LC–MS/MS Methodology to Determine Furaltadone Residues in the Macroalgae *Ulva Lactuca*. *Journal of Chromatography B* **2011**, *879* (32), 3832–3836. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.10.030>.
- (78) Serrano-Lotina, A.; Portela, R.; Baeza, P.; Alcolea-Rodriguez, V.; Villarroel, M.; Ávila, P. Zeta Potential as a Tool for Functional Materials Development. *Catalysis Today* **2023**, *423*, 113862. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.004>.
- (79) Jameson, D. M. *Introduction to Fluorescence*, 0 ed.; CRC Press, 2014. <https://doi.org/10.1201/b16502>.
- (80) *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J. R., Ed.; Springer US: Boston, MA, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>.