

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

11.12.9

۸۷/۱۱.۷۲۷۹

۸۷/۱۲۲۱



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

ساخت یک محلول شیمیایی نوری جهت پوزیشنال گالی اکسال - مونوکسیم برای

اندازه‌گیری یون هسی (II)

استاد راهنما:

دکتر علی رضا فیروز

دکتر محمد کاظم امینی

کتابخانه مرکزی دانشگاه اصفهان

پژوهنده: دکتر:

زینب رضوانی نیا

۸۷/۱۲/۱۲۸۷

شهریور ماه ۱۳۸۷

۱۱۰۷۳۴

کتابچه حقوق مادی مترجم بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه خانم زینب
رضوانی نیا تحت عنوان

ساخت حسگر شیمیایی نوری مبتنی بر فنیل گلی اکسال α -مونوکسیم برای
اندازه گیری مقدار یون مس (II)

در تاریخ ۸۷/۶/۳۰ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه خوب به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه: دکتر علی رضا فیروز با مرتبه علمی استادیار امضاء

۲- استاد راهنمای پایان نامه: دکتر محمد کاظم امینی با مرتبه علمی استاد امضاء

۳- استاد داور داخل گروه: دکتر اسماعیل شمس سولاری با مرتبه علمی دانشیار امضاء

۴- استاد داور خارج گروه: دکتر علی اصغر انصافی با مرتبه علمی استاد امضاء

امضای مدیر گروه

تشکر و تقدیر:

پس از حمد و سپاس به درگاه ایزد یکتا، از خانواده‌ام که پشتیبان حقیقی و تکیه گاه محکم من در تمام دوران تحصیل و شریک غم‌ها و شادی‌هایم در هر موفقیت و شکستی در این دوران بوده اند، تشکر می‌کنم.

از استاد گرامی و محبوبم جناب آقای دکتر فیروز به خاطر حمایت‌ها و زحمات بی‌دریغ ایشان در طی دوره و به خاطر محبت‌های پدرانه ایشان تشکر می‌کنم.

از استاد فرزانه آقای دکتر امینی به خاطر راهنمایی‌های ارزشمند و حاکی از تجربه والای ایشان تشکر می‌کنم. همنشین بودن و شاگرد بودن انسان‌هایی مانند دکتر امینی از آرزوهای دیرینه و همیشگی من بوده است.

از جناب آقای دکتر انصافی، استاد صاحب نظر مدعو خارج گروه به خاطر مطالعه و اصلاح پایان نامه تشکر می‌کنم.

از جناب آقای دکتر شمس استاد مدعو داخل گروه به خاطر اصلاح پایان نامه و راهنمایی‌های ارزنده ایشان در طی دوره تشکر می‌کنم.

از مدیر محترم گروه دکتر میرخانی و دیگر اساتید بزرگوار گروه شیمی که از ارائه دروس آنها بهره برده‌ام و در مدت تحصیل از مساعدت آنها بهره مند شده‌ام صمیمانه تشکر می‌کنم. از تمامی دوستان عزیزم که در طی دوره نظرات و نصایح خالصانه آنها راهنمای من بود بی نهایت سپاسگذارم.

و در نهایت اجازه می‌یابم از خدای مهربانم، خالق بی‌همتایم، صاحب موفقیت‌هایم تشکر کنم. ستایش خداوندی را سزااست که حمد و ستایش را به نعمت‌ها، و نعمت‌ها را به شکرگزاری پیوند داد!

زینب رضوانی‌نیا

شهریورماه

۱۳۸۷

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۱	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ حسگرهای شیمیایی
۳	۱-۲-۱ حسگرهای جرمی
۳	۲-۲-۱ حسگرهای گرمایی
۳	۳-۲-۱ حسگرهای الکتروشیمیایی
۴	۴-۲-۱ حسگرهای نوری
۵	۳-۱ طبقه بندی حسگرهای نوری
۶	۱-۳-۱ حسگرهای نوری مبتنی بر نوع گونه مورد اندازه گیری
۶	۲-۳-۱ برگشت پذیری حسگرهای نوری
۷	۳-۳-۱ حسگرهای نوری توده‌ای یا سطحی
۷	۴-۳-۱ طبقه بندی حسگرهای نوری مبتنی بر عنصر تشخیص
۱۵	۴-۱ انواع حسگرهای شیمیایی نوری
۱۶	۱-۴-۱ اپتود تجزیه جریانی
۱۸	۲-۴-۱ اپتود موج‌پر
۱۹	۳-۴-۱ اپتود صفحه‌ای
۲۰	۴-۴-۱ اپتود فیبر نوری
۲۲	۵-۱ پلیمرها و کاربرد آن‌ها در حسگر نوری
۲۳	۱-۵-۱ انواع پلیمرهای استفاده شده در حسگرهای نوری
۲۶	۲-۵-۱ تثبیت شناساگر در پلیمر
۲۹	۳-۵-۱ تأثیر پلیمر بر روی شناساگر
۳۲	۶-۱ حسگرهای کاتیونی و تأثیر اجزای غشا و pH بر عملکرد غشا
۳۳	۱-۶-۱ یون پذیر رنگی
۳۷	۲-۶-۱ نرم کننده
۳۹	۳-۶-۱ نمک، آنیونی
۴۰	۴-۶-۱ تأثیر pH
۴۲	۷-۱ تئوری حسگرهای نوری
۴۳	۱-۷-۱ حد تشخیص

عنوان

صفحه

۴۵	۲-۷-۱ گزینش پذیری
۴۶	۸-۱ اهمیت اندازه‌گیری مس
۴۸	۱-۸-۱ اهمیت اندازه‌گیری مس در بدن و بیماری ویلسون
۴۸	۹-۱ روش‌های جداسازی و اندازه‌گیری مس
۴۹	۱-۹-۱ روش‌های اندازه‌گیری مس بر مبنای الکترودهای یون گزین
۵۰	۲-۹-۱ روش‌های اندازه‌گیری مس بر مبنای اپتودهای یون گزین
۵۲	۱۰-۱ هدف تحقیق

فصل دوم: بخش تجربی

۵۳	۱-۲ معرف ها و مواد شیمیایی مورد نیاز
۵۴	۲-۲ دستگاه ها و وسایل مورد نیاز
۵۵	۳-۲ آماده سازی محلول‌های مورد استفاده
۵۷	۴-۲ تهیه حسگر و طریق اندازه‌گیری جذب غشا
۵۷	۱-۴-۲ تهیه محلول غشای حسگر مس مبتنی بر فتیل گلی اکسال α -مونوکسیم
۵۷	۲-۴-۲ تهیه نگهدارنده غشا
۵۸	۳-۴-۲ ساخت غشا
۵۸	۴-۴-۲ طرز قرار دادن غشا در سل
۵۹	۵-۴-۲ طریق اندازه‌گیری جذب غشای حسگر
۵۹	۵-۲ بهینه‌سازی پارامترها
۵۹	۱-۵-۲ بهینه‌سازی pH
۵۹	۲-۵-۲ انتخاب بهینه نسیت نرم کننده به PVC
۶۰	۳-۵-۲ بهینه‌سازی نوع نرم کننده
۶۰	۴-۵-۲ بهینه‌سازی درصد نمک آنیونی
۶۰	۵-۵-۲ بهینه‌سازی درصد یون پذیر رنگی
۶۱	۶-۵-۲ بهینه‌سازی درصد یون پذیر
۶۱	۶-۲ بررسی زمان تعدیل غشا
۶۲	۷-۲ بررسی زمان پاسخ
۶۲	۸-۲ بررسی محلول بازیابی و زمان بازیابی غشا
۶۲	۹-۲ منحنی تنظیم

صفحه	عنوان
۶۲	۱۰-۲ بررسی اثر مزاحمت ها
۶۳	۱۱-۲ بررسی دقت
۶۳	۱۲-۲ بررسی تکثیر پذیری
۶۳	۱۳-۲ بخش کاربردی
	۱-۱۳-۲ تهیه نمونه آب رودخانه و آب شرب به منظور اندازه گیری غلظت یون مس توسط حسگر تهیه شده
۶۳	
	۲-۱۳-۲ تهیه نمونه آب رودخانه و آب لوله کشی شهر به منظور اندازه گیری غلظت یون مس توسط جذب اتمی
۶۴	

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۶۵	۱-۳ مقدمه
۶۶	۲-۳ بهینه سازی پارامترها
۶۶	۱-۲-۳ بهینه سازی pH
۷۰	۲-۲-۳ انتخاب بهینه نسبت نرم کننده به PVC
۷۰	۳-۲-۳ بهینه سازی نوع نرم کننده (حلال غشا)
۷۱	۴-۲-۳ بهینه سازی درصد نمک آنیونی
۷۳	۵-۲-۳ بهینه سازی درصد یون پذیر رنگی
۷۵	۶-۲-۳ بهینه سازی درصد یون پذیر
۷۸	۳-۳ شرایط بهینه تعدیل غشا
۷۸	۱-۳-۳ زمان تعدیل غشا
۷۹	۴-۳ زمان پاسخ
۸۰	۵-۳ بازیابی غشا
۸۱	۱-۵-۳ تعیین زمان بازیابی غشا
۸۲	۶-۳ منحنی تنظیم
۸۳	۷-۳ دامنه اندازه گیری و حدتشخیص پایین
۸۴	۸-۳ بررسی اثر مزاحمت ها و تعیین ضریب گزینش پذیری
۸۵	۹-۳ بررسی دقت روش
۸۶	۱۰-۳ بررسی تکثیر پذیری روش
۸۷	۱۱-۳ طول عمر غشای اپتود

عنوان

صفحه

۱۲-۳ کاربرد حسگر نوری برای نمونه‌های حقیقی	۸۸
۱۳-۳ نتیجه‌گیری کلی	۸۹
منابع و مآخذ	۹۰

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۸	جدول ۱-۱ PK ₁ یون‌پذیرهای رنگی مختلف در غشاهای با نرم‌کننده‌های متفاوت
۴۰	جدول ۲-۱ مقایسه دو یون‌پذیر رنگی در غشاهایی با یون‌پذیر یکسان (تترا متوکسی اتیل استر کالیکسارن) برای اندازه‌گیری یون سدیم [۵۳]
۵۳	جدول ۱-۲ فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده
۵۴	جدول ۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۵۷	جدول ۳-۲ ترکیب درصد اجزای غشای تهیه شده
۶۰	جدول ۴-۲ ترکیب درصد اجزای غشا با چهار نوع نرم‌کننده
۶۰	جدول ۵-۲ ترکیب درصد اجزای غشا با دو مقدار نمک آمیونی
۶۱	جدول ۶-۲ ترکیب درصد اجزای غشا با درصد‌های متفاوت ETH5294
۶۱	جدول ۷-۲ ترکیب درصد اجزای غشا با درصد‌های متفاوت یون‌پذیر PGMO
	جدول ۱-۳ مقادیر ۱- α برای غلظت‌های $10^{-8} \times 10^{-4}$ تا $3/9 \times 10^{-4}$ مولار یون مس به منظور بهینه‌سازی pH
	جدول ۲-۳ ارائه مقادیر ۱- α برای چهار نوع نرم‌کننده مختلف با دامنه غلظتی یون مس از $10^{-8} \times 10^{-4}$ تا ۶۹
۷۱	$3/9 \times 10^{-4}$ مولار
۷۲	جدول ۳-۳ مقادیر ۱- α برای دو مقدار متفاوت نمک آمیونی
	جدول ۴-۳ ارائه مقادیر ۱- α برای مقادیر یون‌پذیر رنگی مختلف با دامنه غلظتی یون مس از $10^{-8} \times 10^{-4}$ تا
۷۴	$3/9 \times 10^{-4}$ مولار
	جدول ۵-۳ خصوصیات کلی الکتروود یون‌گزینه مثبتی بر یون‌پذیر فنیل گلی اکسال- α مونوکسیم [۷۷]
۷۶	
۷۷	جدول ۶-۳ ارائه مقادیر ۱- α برای غشاهای با مقادیر مختلف یون‌پذیر مختلف
۸۰	جدول ۷-۳ زمان بهینه پاسخ غشای برای غلظت‌های مختلف یون مس
۸۱	جدول ۸-۳ محلول بازیابی در مراجع مختلف برای اندازه‌گیری یون مس به روش ایتود
۸۲	جدول ۹-۳ زمان بازیابی برای غلظت‌های مختلف یون مس
۸۳	جدول ۱۰-۳ داده‌های مربوط به منحنی تنظیم
	جدول ۱۱-۳ تعیین ضریب‌گزینه‌پذیری برای یون‌های مختلف نسبت به یون مس. نوع اسیدهای لویس
۸۴	یون‌ها تعیین شده تا مقایسه به صورت واضح‌تری انجام شود
۸۶	جدول ۱۲-۳ داده‌های مربوط به بررسی دقت روش برای محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار یون مس
۸۶	جدول ۱۳-۳ داده‌های مربوط به تکثیرپذیری روش برای محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار یون مس
۸۷	جدول ۱۴-۳ داده‌های مربوط به پایداری حسگر در مدت زمان ۲۴ ساعت

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ تعدادی از یون‌پذیرهای رنگی.....	۸
شکل ۲-۱ مثال‌هایی از یون‌پذیرهای ماکروحلقه کاتیون‌گزین متنوع (a) ۶ و ۶- دی‌بنزیل ۱۴-کراون ۴ (b) ترکیبات Calixarene (c) Hemispherand سدیم‌گزین.....	۱۳
شکل ۳-۱ مثال‌هایی از یون‌پذیرهای غیر حلقوی کاتیون‌گزین (a) یون‌پذیر کلسیم‌گزین (b) ETH1001 (R=CH ₃ , n=11) یک یون‌پذیر مس‌گزین (C).....	۱۴
شکل ۴-۱ تعدادی یون‌پذیر آنیونی (a) پورفیرین (b) یک ترکیب آلی فلزی قلع‌گزینشی نسبت به HPO ₄ ²⁻	۱۵
شکل ۵-۱ انواع ایتودها با کاربردهای تجزیه‌ای مختلف، به همراه خصوصیت اندازه‌گیری توسط آن‌ها . ۱۶	
شکل ۶-۱ نمایی از عملکرد حسگر جریان‌ی: بین محل‌های تزریق و تشخیص، آنالیت مورد نظر توسط ایتود به یک گونه قابل تشخیص تبدیل می‌شود. همچنین از طریق شبیه‌سازی کامپیوتری با معادله نیمه تجربی تئوری می‌توان شرایط تجزیه مورد نیاز را پیش‌بینی کرد [۳۶].....	۱۷
شکل ۷-۱ دونوع موج‌بر معمولی (A) و فعال (B): در موج‌بر معمولی هسته موج‌بر و لایه ایتود متفاوت اند اما در موج‌بر فعال هر دو یک عنصر است [۳۵].....	۱۹
شکل ۸-۱ اندازه‌گیری یون سدیم توسط دو نوع موج‌بر. حساسیت موج‌بر فعال در حدود ۴-۵ برابر موج‌بر معمولی می‌باشد. [۳۵].....	۱۹
شکل ۹-۱ نمایی از ایتود صفحه‌ای: قرار گرفتن غشای ایتود بر روی تکیه‌گاه پلاستیکی و طرز قرار دادن آن درون سل اندازه‌گیری [۳۵].....	۲۰
شکل ۱۰-۱ انواع فیبر نوری برای اندازه‌گیری آلودگی محیط: مشاهده می‌شود فیبر نوری مورد بحث از نوع دوم می‌باشد [۴۱].....	۲۱
شکل ۱۱-۱ ساختار فرمولی تعدادی از پلیمرهای چربی‌دوست و نرم‌کننده به همراه اطلاعاتی مانند T _g دمای گذار شیشه‌ای پلیمر، log P (معیاری از چربی‌دوستی نرم‌کننده) و ε ثابت دی‌الکتریک نرم‌کننده.....	۲۴
شکل ۱۲-۱ ساختار مولکولی دو پلیمریونی.....	۲۵
شکل ۱۳-۱ مکانیسم ایجاد یک پلیمر MIP از طریق دو روش غیر کوالان و کوالان [۴۵].....	۲۶
شکل ۱۴-۱ روش آب‌گریز کردن شناساگر توسط آلکیل‌دار کردن.....	۲۷
شکل ۱۵-۱ روش آب‌گریز کردن شناساگر با تشکیل زوج یون.....	۲۸
شکل ۱۶-۱ مکانیسم تبادل یون بین محلول و غشا.....	۳۰
شکل ۱۷-۱ مکانیسم استخراج آنیون درون غشا.....	۳۰

- شکل ۱-۱۸ شمای شناساگر PSDs کاتیونی در یک حسگر پتاسیم قبل (A) و بعد از (B) استخراج پتاسیم از فاز آبی به فاز غشای چربی دوست. حسگر از والینومایسین، یک نمک بورات و PVC تشکیل شده است [۴۵] ۳۱
- شکل ۱-۱۹ ساختار فرمولی ETH5294 ۳۳
- شکل ۱-۲۰ طیف جذبی فرم اسیدی و فرم بازی ETH5294 در ترکیب غشای PVC-NPOE ۳۴
- شکل ۱-۲۱ نمودار تجزیه فوتوشیمیایی یون پذیر رنگی طی ۱۷ ساعت نورتایی پیوسته در طول موج ماکزیمم ۶۶۰ نانومتر و کاهش ۷۰٪ در جذب آن ۳۵
- شکل ۱-۲۲ نورتایی پیوسته ۱۵-۲۰ دقیقه ETH5294 در محلول 2×10^{-4} هیدروکلریدریک اسید، نیتریک اسید و سولفوریک اسید ۳۵
- شکل ۱-۲۳ افزایش جذب فرم اسیدی ETH5294 همراه با افزایش غلظت SDS (A←F) در غشای حسگر در غیاب نمک آنیونی ۳۶
- شکل ۱-۲۴ رسم pK_a یون پذیرهای رنگی در غشای پلازتر PVC-NPOE نسبت به pK_a آن‌ها در غشای DOS-PVC. دایره های توپر یون پذیرهای رنگی باردار را نشان می دهد و دایره های توخالی یون پذیرهای رنگی خنثی را نشان می دهد. خط پیوسته دارای نسبت pK_a , PVC-NPOE به pK_a , DOS-PVC برابر یک می باشد. ۳۸
- شکل ۱-۲۵ ساختار سه نمک افزودنی یونی از مشتقات تترافنیل بورات ۴۰
- شکل ۱-۲۶ مقایسه عملکرد دو یون پذیر رنگی در $pH=7$ در این مقاله α به عنوان درجه پروتونه شدن یون پذیر رنگی در نظر گرفته شده است. جابجایی در دامنه پویای خطی به دلیل تفاوت در pK_a و K_{exch} یون پذیرهای رنگی می باشد. ۴۱
- شکل ۱-۲۷ مقایسه منحنی پاسخ دو شناساگر: شناساگر ۱ در $pH=7$ و شناساگر ۲ در $pH=5$ ۴۲
- شکل ۱-۲۸ رسم مشتق منحنی $1-\alpha$ بر حسب لگاریتم فعالیت و سپس به دست آوردن شیب ماکزیمم به منظور به دست آوردن حد تشخیص پایین و بالا (S_D در این جا $d(1-\alpha)/dloga$ می باشد) [۵۲] ۴۴
- شکل ۱-۲۹ به دست آوردن حد تشخیص از نقطه تقاطع دو تابع خطی در منطقه با فعالیت کمتر ۴۴
- شکل ۱-۳۰ روش تعیین ضریب گزینش پذیری گرافیکی ۴۶
- شکل ۱-۳۱ لیگاند HL استفاده شده در مرجع [۷۴] ۵۰
- شکل ۱-۳۲ PAN و انواع رنگ‌های ایجاد شده از آن ۵۰
- شکل ۱-۳۳ یون پذیر DBzDA18C6 استفاده شده در مرجع [۱۷] ۵۱
- شکل ۱-۳۴ یون پذیر دیشیزون استفاده شده در مرجع [۷۵] ۵۱
- شکل ۱-۳۵ یون پذیر استفاده شده در مرجع [۲۷] ۵۱

- شکل ۱-۳۶ فلوروفور استفاده شده در مرجع [۲۸] ۵۲
- شکل ۲-۱ طرز قرار دادن غشا درون سل حاوی محلول مورد اندازه گیری به همراه میله مغناطیسی ۵۸
- شکل ۳-۱ کاهش جذب فرم اسیدی و افزایش جذب فرم بازی همراه با افزایش غلظت یون مورد نظر ۶۶
- شکل ۳-۲ رسم مقادیر $1-\alpha$ بر حسب $\text{Log}[\text{Cu}^{2+}]$ برای هر pH به منظور بهینه سازی pH ۷۰
- شکل ۳-۲ منحنی پاسخ $1-\alpha$ بر حسب $\text{Log}[\text{Cu}^{2+}]$ برای چهار نوع نرم کننده به منظور بهینه سازی نوع نرم کننده ۷۱
- شکل ۳-۴ منحنی پاسخ برای دو مقدار متفاوت نمک آنیونی ۷۳
- شکل ۳-۵ منحنی $1-\alpha$ بر حسب $\text{Log}[\text{Cu}^{2+}]$ برای مقادیر مختلف یون پذیر رنگی به منظور بهینه سازی درصد یون پذیر رنگی ۷۴
- شکل ۳-۶ مقایسه منحنی $1-\alpha$ بر حسب $\text{Log}[\text{Cu}^{2+}]$ برای دو غشا با مقدار یون پذیر یکسان و مقادیر متفاوت $1/2$ و $2/0$ میلی گرم یون پذیر رنگی ۷۵
- شکل ۳-۷ ساختار فرمولی یون پذیر استفاده شده ۷۵
- شکل ۳-۸ منحنی $1-\alpha$ بر حسب $\text{Log}[\text{Cu}^{2+}]$ برای غلظت های مختلف یون پذیر به منظور بهینه سازی درصد یون پذیر ۷۷
- شکل ۳-۹ منحنی جذب بر حسب زمان برای به دست آوردن زمان تعدیل غشا ۷۸
- شکل ۳-۱۰ منحنی جذب بر حسب زمان برای بررسی زمان پاسخ غلظت های مختلف یون مس ۸۰
- شکل ۳-۱۱ طیف جذبی به منظور رسم منحنی تنظیم: کاهش جذب در $\lambda = 664$ نانومتر با افزایش غلظت یون مس ۸۲
- شکل ۳-۱۲ رسم معیار $1-\alpha$ بر حسب $\text{Log}a_{\text{Cu}^{2+}}$ به منظور رسم منحنی تنظیم ۸۳
- شکل ۳-۱۳ منحنی تنظیم برای کاتیون های مختلف برای محاسبه ضریب گزینش پذیری به روش گرافیکی ۸۵
- شکل ۳-۱۴ جابجایی و ادغام دو طول موج ماکزیمم فرم اسیدی ETHS294 پس از ۴۸ ساعت ۸۸

حسگرهای شیمیایی نوری به دلیل سادگی، ارزان قیمت بودن، قابلیت حمل، سهولت کاربرد، حدتشخیص پایین و گزینش پذیری بالا در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. این حسگرها برای نمونه‌های مختلف محیطی، بیولوژیکی و صنعتی کاربرد دارند. یکی از زمینه‌های مهم کاربرد در این زمینه طراحی و ساخت حسگرهای نوری برای یون‌های فلزات سنگین می‌باشد.

در این تحقیق، یک حسگر شیمیایی نوری (اپتود) برای اندازه‌گیری یون مس (II) تهیه گردید. این حسگر شامل غشای PVC به همراه نرم کننده و نمک آنیونی سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB) و یون پذیر رنگی ETH5294 مبتنی بر یون پذیر تازه سنتز شده فنیل گلی اکسال α -مونوکسیم می‌باشد. اثر پارامترهایی مانند pH، ترکیب درصد اجزای غشا و برگشت پذیری بر روی غشای حسگر آزموده شد و شرایط بهینه به دست آمد. در شرایط بهینه، دامنه خطی 10^{-5} تا 10^{-7} مولار یون مس می‌باشد و حدتشخیصی آن $4/9 \times 10^{-8}$ مولار است. این حسگر برای تعیین مقدار یون مس (II) در نمونه‌های آب رودخانه زاینده رود و آب شرب مورد استفاده قرار گرفت. به علت پایین‌تر بودن مقدار یون مس در این نمونه‌ها از حدتشخیص حسگر تهیه شده، درصد بازیابی یون مس اضافه شده با روش افزایش استاندارد تعیین گردید. نتایج حاکی از کارایی قابل قبول حسگر تهیه شده برای تعیین یون مس در نمونه‌های آب می‌باشد.

کلید واژه‌ها: نرم کننده، سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB)، یون پذیر رنگی، فنیل گلی اکسال α -مونوکسیم

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱ مقدمه

فلزات سنگین که سرب، کبالت، جیوه، مس، منگنز، کادمیوم، مس، نیکل و پلاتین را شامل می‌گردد، از سموم پرخطر پیرامون ما می‌باشند. این سموم در هوای تنفسی، آب آشامیدنی، مصالح ساختمانی، لوازم آشپزخانه و حتی البسه موجود می‌باشند. برخی فلزات به مقدار ناچیز برای عملکرد طبیعی بدن ضروری می‌باشند، اما ورود بیش از اندازه آن‌ها به بدن مسمومیت ایجاد خواهد کرد. تحقیقاتی که روی اثرات سمی فلزات سنگین انجام شده، مؤید این است که این مواد می‌توانند مستقیماً با مختل کردن عوامل مغزی و عصبی بر رفتارها اثر بگذارند. این فلزات بر مواد انتقال دهنده پیام‌های عصبی و عملکرد آن‌ها تأثیر دارند و فرایندهای متابولیکی بیشماری را در بدن تغییر می‌دهند. سیستم‌هایی که عناصر فلزی سمی، می‌توانند آن‌ها را دچار مشکل کنند عبارتند از: سیستم‌هایی مثل خون و عروق قلبی، مسیرهای سم زدایی بدن (کبد، کلیسه و پوست)، غدد هورمونی درون ریز، مسیرهای تولید انرژی، آنزیم‌ها، سیستم گوارش، سیستم ایمنی، تولید مثل و مجاری ادراری. فلزات سنگین همچنین می‌توانند اسیدپته خون را افزایش دهند که در نتیجه برای حفظ pH مناسب خون، کلسیم از استخوان‌ها خارج می‌شود. اگر کلسیم از دست رفته از استخوان جبران نشود، برداشت دائمی این ماده معدنی مهم از استخوان‌ها، باعث پوکی استخوان می‌شود.

در نتیجه اندازه‌گیری مقادیر ناچیز فلزات سنگین در زمینه‌های دارویی، کلیتیکی و آنالیز محیطی بسیار مهم است. در حال حاضر تفاضلی رو به افزایشی برای ساخت حسگرهای شیمیایی برای اندازه‌گیری سریع و اقتصادی فلزات سنگین به‌خصوص خطرناک‌ترین آن‌ها در نمونه‌های محیطی وجود دارد.

۲-۱ حسگر شیمیایی

حسگر شیمیایی مبدلی^۱ است که اطلاعات مستقیمی دربارهی ترکیب درصد شیمیایی و زیست شیمیایی در محیط اطراف خود ارائه می‌دهد. حسگرهای شیمیایی از جالب‌ترین شاخه‌های شیمی تجزیه‌ی مدرن می‌باشند. این موضوع را می‌توان از روی حجم مطالعات انجام گرفته و همچنین تنوع روش‌ها و تکنیک‌های به کار گرفته شده در این زمینه، نتیجه گرفت. این امر به خاطر مطالبات و نیازهای جدیدی است که در تشخیص طبی، تجزیه محیطی، تجزیه مواد غذایی و کنترل تولید برخی فرآورده‌ها به وجود آمده است. به عنوان مثال، حسگرها می‌توانند در تشخیص داروهای غیرمجاز، مواد سمی و جنگ افزارهای شیمیایی استفاده شوند.

علوم زیادی مانند فیزیک حالت جامد، مهندسی برق، الکتروشیمی، اسپکتروسکوپی، علم کاتالیزور، زیست شناسی و... در ارتباط با حسگر شیمیایی می‌باشند و آن را جالب توجه می‌سازند [۱].

یک حسگر شیمیایی ایده‌آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

- (۱) علامت^۱ خروجی متناسب با نوع و میزان آنالیت مورد نظر
 - (۲) گزینشی بودن نسبت به آنالیت مورد نظر
 - (۳) قدرت تفکیک و گزینش پذیری بالا (حد تشخیص مناسب)
 - (۴) تکرارپذیری و صحت بالا
 - (۵) سرعت پاسخ دهی سریع
 - (۶) دامنه خطی پویای مناسب
 - (۷) عدم تأثیر عوامل محیطی نظیر دما، محیط شیمیایی، pH و قدرت یونی در تولید علامت
- حسگرهای شیمیایی بر اساس نوع مبدل به صورت زیر تقسیم بندی می‌شوند [۱]:

- حسگرهای جرمی^۳
- حسگرهای گرمایی^۴
- حسگرهای الکتروشیمیایی^۵
- حسگرهای نوری^۶

¹ Transducer

² Signal

³ Mass Sensors

⁴ Thermal Sensors

⁵ Electrochemical Sensors

⁶ Optical Sensors

۱-۲-۱- حسگرهای جرمی

حسگرهای جرمی تغییرات جرم حاصل از برهمکنش ویژه با سطح الکتروود را به یک علامت الکتریکی تبدیل می‌نمایند [۱]. از جمله امتیازات حسگرهای جرمی می‌توان به استفاده از آن‌ها به عنوان حسگرهای شیمیایی در فاز مایع اشاره کرد. از جمله معایب این حسگرها کامل نبودن نوع برهمکنش بین سطح الکتروود و گونه مورد نظر در فاز مایع می‌باشد.

۱-۲-۲- حسگرهای گرمایی

حسگرهای گرمایی کوچک‌ترین گروه حسگرهای شیمیایی هستند. در این حسگرها تغییر دمای حاصل از برهمکنش با سطح الکتروود به یک علامت الکتریکی تبدیل می‌شود. در حال حاضر توانایی بسیار زیاد حسگرهای گرمایی ناپیچیز شمرده می‌شود. دو نوع ردیاب حسگر گرمایی، ترمیستور و پیزوالکتریک می‌باشند. با پیشرفت وسایل پیزوالکتریک و ورود تکنیک‌های اندازه‌گیری گرمایی پیش‌بینی می‌شود که توجه بیشتری در آینده نزدیک به این حسگرها معطوف شود [۱].

۱-۲-۳- حسگرهای الکتروشیمیایی

حسگرهای الکتروشیمیایی، بزرگ‌ترین گروه حسگرهای شیمیایی هستند و بر اساس نوع وسیله اندازه‌گیری به سه گروه پتانسیومتری، آمپرومتری و هدایت سنجی طبقه‌بندی می‌شوند. حسگر الکتروشیمیایی به خصوص میکرو حسگر آمپرومتری و پتانسیومتری حالت جامد رشد زیادی داشته‌است [۱]. از جمله مهم‌ترین حسگرهای الکتروشیمیایی الکترودهای یون‌گازین می‌باشند. در طی چهل سال گذشته کاربرد الکترودهای یون‌گازین مبتنی بر یون‌پذیر به سرعت رشد نموده و در اکثر آزمایشگاه‌های شیمیایی و پاتولوژی به عنوان یک روش تجزیه‌ای، استفاده گردیده‌اند. علاوه بر آن، الکترودهای یون‌گازین در بسیاری زمینه‌ها مانند فیزیولوژی، کنترل فرایندها و آنالیزهای محیطی کاربرد وسیعی یافته‌اند.

۱-۲-۴ حسگرهای نوری

حسگرهای نوری جوان‌ترین گروه از خانواده حسگرها هستند. توسعه و استفاده گسترده تکنولوژی مخابرات و ارتباطات موجب گسترش کاربرد حسگرهای نوری گردیده است. حسگرهای نوری به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. [۲]:

(۱) حسگرهای نوری مستقیم^۱

(۲) حسگرهای نوری غیر مستقیم (مبتنی بر معرف)^۲

در حسگرهای نوری مستقیم، آنالیت بر طبق خاصیت نوری ذاتی‌اش، به عنوان مثال جذب یا لومینسانس، تشخیص داده می‌شود. در این نوع حسگرها تکنیک‌هایی مانند اسپکتروسکوپی فرابنفش، مرئی و رامان به کار گرفته می‌شوند. در حالی که در حسگرهای غیر مستقیم لازم نیست آنالیت خاصیت نوری ذاتی داشته باشد، بلکه تغییر در پاسخ نوری یک عامل واسطه، به طور معمول یک شناساگر حساس به آنالیت، برای نمایش غلظت آنالیت استفاده می‌شود. در نتیجه بسیاری از گونه‌ها را می‌توان به این روش اندازه‌گیری نمود. یک مثال از حسگر نوری غیر مستقیم، حسگر نوری اکسیژن است؛ در این حسگر شدت لومینسانس یا زمان خاموشی لومینسانس یک کمپلکس به عنوان سیگنال در نظر گرفته می‌شود. برای مثال خاموشی لومینسانس پورفیرین یا کمپلکس پورفیرین روتیم در حضور اکسیژن به عنوان سیگنال در نظر گرفته می‌شود. این حسگر قادر است فشار جزئی اکسیژن را اندازه‌گیری کند [۲]. حسگرهای رنگی غیر مستقیم از یک معرف حد واسط برای مثال شناساگرهای pH، مانند برومو کرزول صورتی، برای نمایش تغییرات جذب نوری استفاده می‌کنند.

واژه اپتود^۳ یا اپتروود^۴ برای توصیف حسگرهای نوری غیر مستقیم به کار گرفته می‌شود. واژه اپتود ترکیبی از دو واژه Optical و Electrode می‌باشد [۳]. در واقع استفاده از این واژه بیانگر آن است که کاربرد حسگر نوری همانند الکترودهاست. چندین دلیل برای پیشرفت و توسعه حسگرهای نوری وجود دارد [۱]:

۱- دردسترس بودن سخت افزار نوری به علت توسعه روزافزون فن آوری ارتباطات

۲- امکان اندازه‌گیری در مکان‌های دوردست^۵ (کیلومترها)

۳- استفاده به صورت ردیاب کوچک در بدن به عنوان حسگر پزشکی

۴- حفاظت در برابر خطرات، در مکان‌های با واکنشگر اشتعال‌پذیر یا انفجارپذیر

¹ Direct Optical Sensors
² Reagent Mediated Sensors
³ Optode
⁴ Optrode
⁵ Remote Sensors

اجزای سازنده حسگرهای نوری عبارتند از:

۱- پلیمر (که در بخش‌های بعدی بحث خواهد شد).

۲- یون‌پذیررنگی، فلوروفور یا یون‌پذیر

۳- شناساگر pH (اگر از یون‌پذیر استفاده شود)

۴- افزودنی یونی

۵- حلال

اجزای سازنده حسگر بسته به نوع پارامتر مورد اندازه‌گیری (جذب یا لومینسانس) متفاوت می‌باشند. اگر پارامتر مورد اندازه‌گیری جذب باشد از یون‌پذیری استفاده می‌شود که کمپلکس آن با آنالیت موجب تغییر رنگ شود (یون‌پذیر رنگی). اگر یون‌پذیر نتواند تغییر رنگ دهد، در این صورت می‌توان یک شناساگر pH به اجزای سازنده حسگر افزود، در نتیجه به خاطر مکانیسم موازنه بار، تغییر رنگ توسط شناساگر pH ایجاد می‌شود. اگر پارامتر مورد اندازه‌گیری لومینسانس باشد، باید یون‌پذیر مورد استفاده و یا کمپلکس یون‌پذیر و آنالیت دارای فلورسانس باشد. در این صورت یون‌پذیر یک فلوروفور خواهد بود.

افزودنی یونی، یک مولکول چربی‌دوست دارای بار است و بسته به بار آنالیت، از افزودنی کاتیونی یا آنیونی استفاده می‌شود. جهت ایجاد نیروی کشش برای ورود آنالیت به درون غشا، افزودنی یونی بایستی بار مخالف آنالیت داشته باشد. اگر آنالیت کاتیون باشد، افزودنی یونی از نوع آنیونی است و اگر آنیون باشد، افزودنی یونی از نوع کاتیونی می‌باشد. در اغلب موارد از مشتقات بورات به عنوان افزودنی آنیونی و از نمک آمونیوم نوع چهارم به عنوان افزودنی کاتیونی استفاده می‌شود [۳].

بسته به نوع پلیمر مورد استفاده، مکانیسم حسگر متفاوت می‌باشد. اجزای غشا باید در حلال به طور کامل محلول باشند. بنابراین نوع حلالی که استفاده می‌شود به پلیمر و اجزای دیگر غشا بستگی دارد. در میان اجزای سازنده غشا، یون‌پذیر جزء اصلی غشا است که گزینش پذیری نسبت به یک یون ویژه را تعیین می‌کند.

۱-۲ طبقه بندی حسگرهای نوری

حسگرهای نوری از جهات مختلف مانند نوع گونه اندازه‌گیری، توده ای یا سطحی بودن، برگشت پذیری و ... به چندین طبقه به صورت زیر تقسیم بندی می‌شود.

۱-۳-۱ حسگرهای نوری مبتنی بر نوع گونه مورد اندازه‌گیری

حسگر نوری بر اساس نوع گونه مورد اندازه‌گیری به حسگرهای یونی، گازی و زیست-حسگرها تقسیم‌بندی می‌شوند. [۴].

۱-۱-۳-۱ حسگرهای نوری یونی

این حسگرها برای اندازه‌گیری گونه‌های یونی از جمله فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، واسطه، یون آمونیوم و ... به کار می‌روند. حسگرهای نوری مختلفی برای کاتیون‌هایی مانند سدیم [۷-۵]، پتاسیم [۷-۹]، کلسیم [۱۰] و [۱۱]، منیزیم [۱۲ و ۱۳]، جیوه [۱۴]، نقره [۱۵]، سرب [۱۶]، مس [۱۷] و ... گزارش شده است. گزارشات زیادی نیز برای حسگر نوری pH وجود دارد [۱۸-۲۰].

۲-۱-۳-۱ حسگرهای نوری گازی

مولکول‌های گازی مانند اکسیژن [۲۱]، آمونیاک [۲۲]، سولفور دی‌اکسید [۲۳]، نیتروژن دی‌اکسید [۲۴] و متان [۲۵] را می‌توان به کمک حسگرهای نوری گازی اندازه‌گیری کرد. حسگر نوری اکسیژن بیشتر بر اساس خاموشی فلورسانس عمل می‌کند، اما عملکرد بقیه حسگرهای گازی بر اساس اندازه‌گیری و تغییر pH می‌باشد [۴].

۳-۱-۳-۱ زیست حسگرهای نوری

بسیاری از زیست حسگرهای نوری همان اصول استفاده شده در ساخت الکترودهای آنزیمی را دارا می‌باشند. اگرچه تنوع در انتخاب شناساگر و طول موج‌ها حسگر نوری را برای تلفیق آنزیمی مناسب‌تر می‌سازد. حسگرهای نوری در ابتدا به عنوان حسگرهای کلینیکی به کار رفته‌اند.

۲-۳-۱ برگشت‌پذیری حسگرهای نوری

حسگرهای نوری به دو دسته برگشت‌پذیر^۱ و برگشت‌ناپذیر^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند. حسگری برگشت‌پذیر است که معرف موجود در آن بر اثر برهمکنش با گونه مورد نظر مصرف نشود و یا این که روش‌هایی برای بازیابی آن وجود داشته باشد. حسگر برگشت‌ناپذیر که به آن ردیاب نیز گفته می‌شود، حسگری است که معرف موجود

¹ Reversible Sensors

² Irreversible Sensors