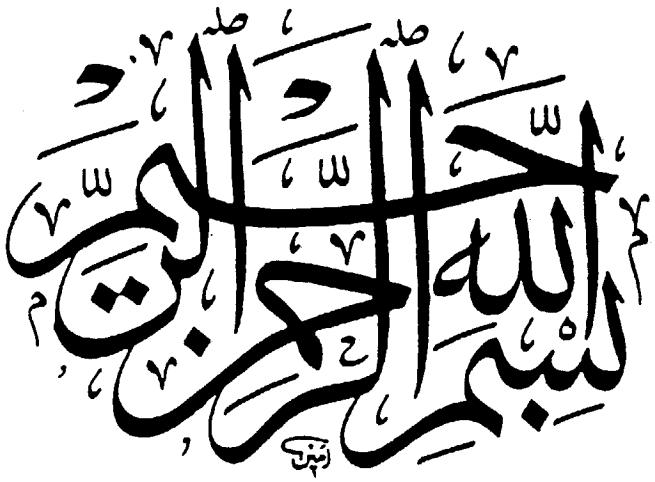

٣١٩٣٣

۱۳۷۹ /۱۱/ ۲۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

# دانشگاه شهید بهشتی

## دانشکدهٔ علوم

**پایان‌نامه دورهٔ کارشناسی ارشد**
شیمی (تجزیه)

9339

**عنوان:**

**I)تهیهٔ الکترود غشایی حساس به یون روی (II)**
**بر اساس ترکیب دی‌بنزو دی آزا-۱۵-کراون-۴**
**II)تهیهٔ الکترود غشایی حساس به یون آهن (III)**
**بر اساس ترکیب تتراکیس (پنتا فلوئورو فنیل) پورفیرین**

مرجان علاقمند

**استاد راهنما:**
دکتر علیرضا فخاری زواره

**استاد مشاور:**
دکتر مجتبی شمسی‌پور

پاییز ۱۳۷۸

۳۱۹۳۳

بسمه تعالی

تاریخ .....
شماره .....
پیوست.....

# صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

**********

با تائید ات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر ( عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم **مرجان علاقمند** رشته **شیمی** گرایش تجزیه تحت عنوان :

***« تهیه الکترود غشایی حساس به یون روی (۲) براساس ترکیب دی بنزودی آزا-۱۵-کروان-٤ و الکترود غشایی حساس به یون آهن (۳) براساس ترکیب تتراکیس ( پنتا فلوئور وفنیل ) بورفیرین »***

که در تاریخ ۷۸/۱۰/۵ با حضور هیات محترم داوران در دانشگاه شهید بهشتی برگزار گردید به شرح زیر است .

☒ قبول ( با درجه : عالی امتیاز : ۱۸/۷۵ ) ☐ دفاع مجدد ☐ مردود

۱- عالی (۲۰- ۱۸ )
۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹ - ۱٦)
۳- خوب (۱۵/۹۹ - ۱٤)
٤- قابل قبول (۱۳/۹۹ - ۱۲)
۵- غیر قابل قبول (کمتر از ۱۲ )

| عضو هیات داوران | نام ونام خانوادگی | رتبه علمی | امضاء |
|---|---|---|---|
| ۱- استاد راهنما | دکتر علیرضا فخاری زواره | استادیار | |
| ۲- استاد مشاور | دکترمجتبی شمسی پور | استاد | |
| ۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی | دکتر منصور زاهدی | دانشیار | |
| ٤- استاد ممتحن | دکتر فرزاد دیهیمی | استادیار | |
| ۵- استاد ممتحن | دکتر محمد رضا گنجعلی | استادیار | |

*محمد مهدی طهرانچی*

معاون تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم

تقدیم به:

مادر و پدر و خواهر عزیزم

# تشکر و قدردانی:

روشن از پرتو رویت نظری نیست که نیست
منت خاک درت بر بصری نیست که نیست
ناظر روی تو صاحب نظرانند آری
سرّ گیسوی تو در هیچ سری نیست که نیست

*حمد و سپاس خدای مهربان را که نعمت‌های بی‌دریغش را بر من ارزانی داشته و بهترین حامی من در تمامی مراحل زندگی بوده و در مصائب و مشکلات مرا یاری فرموده است. از او که توانایی قدم برداشتن در راه شناخت حق، علم و معرفت را به من داده است خواهانم تا مرا در این راه ثابت‌قدم فرماید و در راه خدمت به بشریت خصوصاً مردم خوب کشورم یاری نماید.*

*از استاد ارجمندم آقای دکتر علیرضا فخاری زواره کمال تشکر را دارم و خدا را سپاس می‌گویم که استادی والا مقام، باتقوا و فداکار به من عطا فرمود. من با شاگردی در محضر ایشان علاوه بر علم و دانش، راه زندگی، توکل بر حق و پرهیزگاری را نیز آموخته‌ام. از خداوند متعال توفیق و سلامت کامل برای ایشان و خانوادهٔ محترمشان خواهانم تا همچنان فرزندان این مرز و بوم از محضرشان استفاده نمایند.*

*از استاد مشاور ارجمندم آقای دکتر مجتبی شمسی‌پور که علیرغم مشغلهٔ فراوان، با گشاده‌رویی همواره راه‌گشای مشکلات بوده‌اند و قبول زحمت کرده و مشاورت این پایان‌نامه را بر عهده گرفته‌اند، کمال تشکر را دارم و امیدوارم در تمام مراحل زندگیشان موفق و پیروز باشند.*

*بر خود لازم می‌دانم که از مادر و پدر عزیزم که همچون فرشتگانی مهربان در تمام مدت زندگی حامی و پشتیبان من بوده‌اند تشکر نمایم. در ضمن از خواهر عزیز و مهربانم، مروارید، که همواره بهترین یار و یاور من بوده‌است سپاسگزارم. تشکر از چنین فرشتگانی در توان من نیست و فقط از خداوند بزرگ سلامتی و موفقیت را برایشان خواستارم.*

از کلیهٔ اساتیدی که اینجانب از ابتدای تحصیلات تا به حال افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام تشکر می‌نمایم و امیدوارم که همواره موفق و مؤید باشند.

از کلیهٔ دوستان و همکارانی که همواره در تنگناهای تحقیق و مشکلات کمبود امکانات همراه اینجانب بوده‌اند، خصوصاً خانم‌ها حبیبه برزگری، سیما حدادپور، شوکت سحری گلشنی و ملیحهٔ شفقی‌زاده و آقایان دکتر صفایی، سهیل پورشاهیان و امیر حسین مرغی تشکر می‌نمایم.

از اساتید، مسئولین و کارکنان محترم گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی و همچنین از اساتیدی که جهت پایان‌نامه دعوت ما را پذیرفتند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

همچنین از آقای زاهدی که قبول زحمت نموده و تایپ پایان‌نامه را انجام داده‌اند، سپاسگزارم.

## چکیده

امروزه الکترودهای انتخابگر یون به طور وسیعی برای اندازه‌گیری سریع و گزینشی تعداد زیادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها به کار می‌رود. ولی با وجود نیاز به حسگر برای اندازه‌گیری یون $Zn^{2+}$ و $Fe^{3+}$ در نمونه‌های صنعتی، محیط زیستی، فارماکولوژیکی و کلینیکی تعداد انگشت‌شماری از آنها گزارش شده است.

در کار حاضر الکترود غشایی از جنس PVC حاوی دی‌بنزو دی‌آزا -۱۵-کراون -۴ برای یون روی (II) تهیه شده است که در یک محدودهٔ وسیع غلظتی ($1\times10^{-1}M$ - $5\times10^{-5}M$) پاسخ خطی نشان می‌دهد. حسگر پیشنهادی گزینش‌پذیری خوبی برای یون روی نسبت به سایر یون‌های داشته و می‌تواند در محدودهٔ pH (۶-۳) مورد استفاده قرار گیرد. الکترود دارای زمان پاسخ کمتر از ۵ ثانیه می‌باشد و بدون تغییر قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل برای مدت حداقل ۱۱ ماه مورد استفاده قرارگرفته است. حسگر مذکور به عنوان یک الکترود شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری یون روی به کار رفته است. همچنین از آن در اندازه‌گیری مستقیم روی در یک نمونهٔ دارویی استفاده شده و نتایج آن با نتایج روش جذب اتمی تطابق خوبی داشته است.

همچنین الکترود غشایی از جنس PVC حاوی ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ تتراکیس(پنتا فلوئورو فنیل) پورفیرین برای یون آهن (III) تهیه شده است که در محدودهٔ غلظتی ($1\times10^{-6}M$-$1\times10^{-4}M$) پاسخ خطی نشان می‌دهد. الکترود دارای زمان پاسخ ۱۰ ثانیه می‌باشد و بدون تغییر قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل برای مدت یک ماه مورد استفاده قرار گرفته است. حسگر پیشنهادی گزینش‌پذیری خوبی برای یون آهن (III) نسبت به سایر یون‌ها داشته و می‌تواند در محدودهٔ pH (۴-۳) مورد استفاده قرار بگیرد. حسگر مذکور به عنوان یک الکترود شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری یون آهن (III) به کار رفته است. همچنین از آن در اندازه‌گیری مستقیم آهن (III) در یک نمونهٔ حقیقی استفاده شده و نتایج آن با نتایج حاصل از روش جذب اتمی تطابق خوبی داشته است.

# فهرست

عنوان صفحه

فهرست جداول ..... د
فهرست شکل‌ها ..... ه
کلمات اختصاری ..... و
**مقدمه** ..... ۱
تاریخچه الکترودهای انتخابگر یون ..... ۲
طبقه‌بندی الکترودهای انتخابگر یون ..... ۳
۱- الکترودهای با غشاء بلورین ..... ۴
۲- الکترودهای با غشاء غیر بلورین ..... ۵
۳- گیرنده‌های واجد ترانزیستور با اثر میدانی (ISFETs) ..... ۶
۴- الکترودهای حساس به ترکیبات ..... ۶
**فصل اول: الکترود انتخابگر یون بر اساس غشاء PVC** ..... ۸
۱-۱- خصوصیات الکترود ..... ۹
۱-۱-۱- مکانیزم پاسخ الکترود ..... ۹
۱-۱-۲- گزینش‌پذیری و روش‌های تعیین ضرایب آن ..... ۱۱
۱) روش محلول مجزا ..... ۱۲
۲) روش مزاحمت ثابت ..... ۱۴
۳- روش محلول مخلوط ..... ۱۵
۴) روش پتانسیل هماهنگ ..... ۱۶
۱-۱-۳- حد تشخیص ..... ۱۷
۱-۱-۴- محدودهٔ پاسخ ..... ۲۰
۱-۱-۵- زمان پاسخ ..... ۲۰
۱-۲- ترکیبات غشاء ..... ۲۱
۱-۲-۱- یون‌دوست ..... ۲۱
۱-۲-۲- نرم‌کننده ..... ۲۴
۱-۲-۳- بافت پلیمری ..... ۲۵

**عنوان** **صفحه**

۱-۲-۴- افزودنی ..... ۲۷
مراجع ..... ۲۹
**فصل دوم: الکترود انتخابگر یون روی (II) بر اساس غشاء PVC حاوی**
**دی‌بنزو دی‌آزا - ۱۵ - کراون -۴ ..... ۳۷**
۲-۱- مقدمه ..... ۳۸
۲-۲- آزمایش‌ها ..... ۳۹
۲-۲-۱- مواد ..... ۳۹
۲-۲-۲- تهیهٔ غشاء الکترود ..... ۳۹
۲-۲-۳- اندازه‌گیری پتانسیل (emf) ..... ۴۱
۲-۳- بحث و نتیجه‌گیری ..... ۴۱
۲-۳-۱- تأثیر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ الکترود ..... ۴۱
۲-۳-۲- تأثیر غلظت محلول داخلی بر پاسخ الکترود ..... ۴۲
۲-۳-۳- منحنی کالیبراسیون ..... ۴۲
۲-۳-۴- آماده‌سازی، زمان پاسخ و طول عمر الکترود ..... ۴۳
۲-۳-۵- تأثیر pH بر پاسخ الکترود ..... ۴۳
۲-۳-۶- گزینش پذیری الکترود ..... ۴۳
۲-۴- کاربردهای عملی الکترود ..... ۴۴
۲-۴-۱- کاربرد الکترود در آزمایشگاه ..... ۴۴
۲-۴-۲- کاربرد الکترود در اندازه‌گیری روی دریک نمونه دارویی ..... ۴۵
جداول و نمودارها ..... ۴۶
مراجع ..... ۶۰

**عنوان** **صفحه**

**فصل سوم: الکترود انتخابگر یون آهن (III) بر اساس غشاء PVC حاوی**
**۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ تتراکیس (پنتا فلوئورو فنیل) پورفیرین** ..... ۶۲
۳-۱- مقدمه ..... ۶۳
۳-۲- آزمایش‌ها ..... ۶۴
۳-۲-۱- مواد ..... ۶۴
۳-۲-۲- تهیهٔ غشاء الکترود ..... ۶۵
۳-۲-۳- اندازه‌گیری پتانسیل (emf) ..... ۶۶
۳-۳- بحث و نتیجه‌گیری ..... ۶۶
۳-۳-۱- تأثیر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ الکترود ..... ۶۷
۳-۳-۲- تأثیر غلظت محلول داخلی بر پاسخ الکترود ..... ۶۸
۳-۳-۳- منحنی کالیبراسیون ..... ۶۸
۳-۳-۴- آماده‌سازی، زمان پاسخ و طول عمر الکترود ..... ۶۸
۳-۳-۵- تأثیر pH بر پاسخ الکترود ..... ۶۹
۳-۳-۶- گزینش‌پذیری ..... ۶۹
۳-۴- کاربردهای عملی الکترود ..... ۷۰
۳-۴-۱- کاربرد الکترود در آزمایشگاه ..... ۷۰
۳-۴-۲- کاربرد الکترود غشایی برای اندازه‌گیری آهن در نمونهٔ حقیقی ..... ۷۰
۳-۴-۳- اندازه‌گیری مقدار $Fe^{3+}$ در حضور $Fe^{2+}$ (گونه‌سنجی) ..... ۷۱
جداول و نمودارها ..... ۷۳
مراجع ..... ۸۷

# فهرست جداول

جدول (۱-۱) ..... ۲۸
جدول (۲-۱) بهینه کردن اجزای مختلف غشاء ..... ۴۷
جدول (۲-۲) تأثیر غلظت‌های مختلف محلول‌های داخلی بر پاسخ الکترود ..... ۴۸
جدول (۲-۳) پتانسیل برای محلول $10^{-3}$ مولار $Zn^{2+}$ در طی یازده ماه بعد از ساخت آن ..... ۵۱
جدول (۲-۴) تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون $Zn^{2+}$ ..... ۵۲
جدول (۲-۵) پتانسیل الکترود در حضور محلول $10^{-3}$ مولار یون روی و غلظت‌های مختلف از یون‌های دیگر ..... ۵۳
جدول (۲-۶) ضریب گزینش‌پذیری $K_{ij}$ مربوط به یون‌های مزاحم ..... ۵۷
جدول (۲-۷) پتانسیل الکترود در حضور محلول $10^{-3}$ مولار روی نیترات و غلظت‌های مختلف از نمک‌های پتاسیم آنیون‌های دیگر ..... ۵۸
جدول (۲-۸) نتایج اندازه‌گیری $Zn^{2+}$ در نمونهٔ دارویی ..... ۴۵
جدول (۳-۱) بهینه کردن اجزای مختلف غشاء ..... ۷۴
جدول (۳-۲) تأثیر غلظت‌های مختلف محلول‌های داخلی بر پاسخ الکترود ..... ۷۵
جدول (۳-۳) پتانسیل برای محلول $10^{-5}$ مولار $Fe^{3+}$ در طی یک ماه بعد از ساخت آن ..... ۷۸
جدول (۳-۴) تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون $Fe^{3+}$ ..... ۷۹
جدول (۳-۵) پتانسیل الکترود در حضور محلول $10^{-4}$ مولار یون آهن (III) و غلظت‌های مختلف از یون‌های دیگر ..... ۸۰
جدول (۳-۶) ضریب گزینش‌پذیری $K_{ij}$ مربوط به یون‌های مزاحم ..... ۸۴
جدول (۳-۷) پتانسیل الکترود در حضور محلول $10^{-4}$ مولار آهن (III) نیترات و غلظت‌های مختلف از نمک‌های پتاسیم آنیون‌های دیگر ..... ۸۵
جدول (۳-۸) نتایج اندازه‌گیری $Fe^{3+}$ در نمونهٔ حقیقی ..... ۷۱
جدول (۳-۹) نتایج اندازه‌گیری $Fe^{3+}$ در حضور $Fe^{2+}$ (گونه‌سنجی) ..... ۷۲

# فهرست شکل‌ها

شکل (۱-۱)..... ۱۴
شکل (۱-۲)..... ۱۵
شکل (۱-۳)..... ۱۷
شکل (۱-۴)..... ۱۸
شکل (۲-۱) تأثیر غلظت‌های مختلف محلول‌های داخلی بر پاسخ الکترود..... ۴۸
شکل (۲-۲) منحنی کالیبراسیون برای الکترود حساس به روی (II)..... ۴۹
شکل (۲-۳) روند تغییر پتانسیل با زمان ..... ۵۰
شکل (۲-۴) تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون $Zn^{2+}$..... ۵۲
شکل (۲-۵) پاسخ الکترود در حضور محلول $10^{-3}$ مولار یون روی و غلظت‌های مختلف از یون‌های دیگر..... ۵۴-۵۶
شکل (۲-۶) منحنی تیتراسیون پتانسیومتری ۲۰ میلی‌لیتر محلول $1\times10^{-3}$ مولار یون روی با محلول ۰/۰۲۵ مولار EDTA..... ۵۹
شکل (۳-۱) تأثیر غلظت‌های مختلف محلول‌های داخلی بر پاسخ الکترود..... ۷۵
شکل (۳-۲) منحنی کالیبراسیون برای الکترود حساس به آهن (III) ..... ۷۶
شکل (۳-۳) روند تغییر پتانسیل با زمان ..... ۷۷
شکل (۳-۴) تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون $Fe^{3+}$.....
شکل (۳-۵) پاسخ الکترود در حضور محلول $10^{-4}$ مولار یون آهن (III) و غلظت‌های مختلف از یون‌های دیگر..... ۸۱-۸۳
شکل (۳-۶) منحنی تیتراسیون پتانسیومتری ۲۰ میلی‌لیتر محلول $1\times10^{-5}$ مولار یون آهن (III) با محلول ۰/۰۰۵ مولار اکسین ..... ۸۶

# کلمات اختصاری

| | |
|---|---|
| گیرنده‌های واجد ترانزیستور با اثر میدانی | ISFETs |
| روش محلول مجزا | SSM |
| روش مزاحمت ثابت | FIM |
| روش محلول مخلوط | MSM |
| روش پتانسیل هماهنگ | MPM |
| حد تشخیص | DL |
| حد تشخیص پایین | LDL |
| حد تشخیص بالا | UDL |
| دی‌بوتیل فتالات | DBP |
| دی‌اکتیل فتالات | DOP |
| ارتو نیتروفنیل اکتیل اتر | o-NPOE |
| بنزیل استات | BA |
| استوفنون | AP |
| تتراهیدروفوران | THF |
| سدیم تترافنیل بورات | NaTPB |
| پلی‌وینیل کلرید | PVC |
| اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید | EDTA |
| ۵ و ۶ و ۱۴ و ۱۵ دی‌بنزو - ۱ و ۴ دی‌اکسا - ۸ و ۱۲ دی‌آزا سیکلوپنتادکا - ۵ و ۱۴ دی‌ان | DBDA15C4 |

# مقدمه

## تاریخچه الکترودهای انتخابگر یون

بعد از ساخت الکترود شیشه، کار بر روی انواع دیگر الکترودهای انتخابگر یون از سال ۱۹۳۷، در زمان کارهای Kolthoff [۱] آغاز شد ولی تا هنگام نشر مقالهٔ Pungor در سال ۱۹۶۱ توجه کمی به آنها معطوف گردید. پیشرفت الکترود فلوئورید در سال ۱۹۶۶ به خواسته‌ای بزرگ در بارهٔ ارائهٔ روشی مناسب جهت اندازه‌گیری یون فلوئورید موجود در آب شرب پاسخ داد[۲]. همچنین در سال ۱۹۷۰، اولین الکترود انتخابگر یون بر اساس غشاء PVC ساخته شد که توانست یون کلسیم موجود در آب شرب را اندازه‌گیری کند [۳]. از آن پس تا سال ۱۹۹۰ بیش از ۷۰۰۰ مقاله راجع به الکترودهای انتخابگر یون منتشر گردید [۴]. امروزه الکترودهای انتخابگر یون، یکی از مهم‌ترین احساس‌گرهای شیمیایی هستند که در کارهای فیزیولوژیکی، فارماکولوژیکی [۵]، محیط زیستی [۷ و ۶] و صنعتی [۸]، برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها و آنیون‌های آلی و معدنی و نمونه‌های خنثی [۱۰ و ۹] به‌کار می‌روند. برای مثال در سال ۱۹۸۰، فقط ۲۲٪ از اندازه‌گیری‌های $Na^+$ و $K^+$ با روش پتانسیومتری انجام شد، ولی تا سال ۱۹۹۱، ۹۶٪ اندازه‌گیری‌های یون سدیم با استفاده از الکترودهای انتخابگر یون گزارش شده است [۱۲ و ۱۱].