



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**ساخت حسگر نوری بر پایه تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن روی غشاء سلولز  
تری استات جهت اندازه گیری یونهای جیوه (II) و سرب (II)**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

علی کتیرایی فر

استاد راهنما

دکتر علی اصغر انصافی

شهریورماه ۱۳۸۶

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هفت	فهرست مطالب
ده	فهرست شکل‌ها
یازده	فهرست جدول‌ها
۱	چکیده
	<b>فصل اول: مقدمه</b>
۲	۱-۱- سرب
۲	۱-۱-۱- تاریخچه سرب
۲	۱-۱-۳- خصوصیات قابل توجه سرب
۳	۱-۱-۴- تاثیرات سرب روی انسان
۴	۱-۱-۵- تاثیر سرب در محیط زیست
۴	۱-۲- جیوه
۴	۱-۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی
۵	۱-۲-۲- اثرات فیزیولوژیکی جیوه
۶	۱-۲-۳- مسمومیت مزمن
۷	۱-۲-۴- جذب و دفع جیوه
۷	۱-۲-۵- جذب از راه پوست
۸	۱-۲-۶- عوارض مسمومیت
۸	۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده
	<b>فصل دوم: مفاهیم نظری</b>
۱۱	۱-۲- مقدمه
۱۲	۲-۲- انواع حسگرهای شیمیایی
۱۳	۲-۲-۱- حسگرهای گرمایی
۱۳	۲-۲-۲- حسگرهای جرمی
۱۴	۲-۲-۳- حسگرهای الکترو شیمیایی
۱۴	۲-۲-۴- حسگرهای نوری شیمیایی
۱۵	۲-۳- حسگرهای نوری یونی
۱۵	۲-۴- دستگاه هوری و انواع حسگرهای نوری یونی
۱۶	۲-۴-۱- حسگرهای نوری جریان پیوسته
۱۷	۲-۴-۲- حسگرهای نوری موج بر
۱۸	۲-۴-۳- حسگرهای نوری صفحه‌ای

۱۸	.....۴-۴-۲- حسگرهای نوری بر پایه فیبر نوری.....
۱۹	.....۵-۲- حسگرهای نوری برگشت پذیر و برگشت ناپذیر.....
۱۹	.....۱-۵-۲- حسگرهای برگشت پذیر.....
۲۰	.....۲-۵-۲- حسگرهای برگشت ناپذیر.....
۲۱	.....۶-۲- قانون بیر و حسگرهای نوری.....
۲۱	.....۷-۲- مواد مورد استفاده در ساخت حسگرها.....
۲۱	.....۱-۷-۲- پلیمرها.....
۲۲	.....۲-۷-۲- مواد کلاسیک.....
۲۲	.....۸-۲- انواع پلیمرهای که به کار رفته در حسگرهای نوری.....
۲۲	.....۱-۸-۲- پلیمرهای چربی دوست.....
۲۳	.....۲-۸-۲- پلیمرهای آبدوست.....
۲۴	.....۳-۸-۲- پلیمرهای یونی.....
۲۴	.....۴-۸-۲- پلیمرهای سل-ژل شیشه‌ای.....
۲۴	.....۵-۸-۲- پلیمرهای مولکولی حکک شده (MIP).....
۲۷	.....۹-۲- روشهای تثبیت شناساگر روی پلیمرها.....
۲۷	.....۱-۹-۲- تثبیت فیزیکی.....
۲۸	.....۲-۹-۲- تثبیت کووالانسی.....
۳۰	.....۱۰-۲- تاثیر تثبیت شناساگر روی پلیمر در خواص شناساگر.....
۳۰	.....۱۱-۲- مکانیسم پاسخ در حسگرهای نوری.....
۳۲	.....۱۲-۲- هدف و ویژگی‌های ساختاری حسگر ساخته شده در این پروژه.....

### فصل سوم: بخش تجربی

۳۳	.....۱-۳- دستگاههای مورد استفاده.....
۳۳	.....۲-۳- مواد شیمیایی و تهیه محلول‌های مورد نیاز.....
۳۵	.....۳-۳- بررسی و بهینه سازی پارامترها.....
۳۵	.....۱-۳-۳- بهینه سازی پارامترهای مربوط به آماده سازی غشاء و ساخت حسگر.....
۴۵	.....۲-۳-۳- بهینه سازی پارامترهای موثر در اندازه گیری جیوه (II) و سرب (II).....
۵۰	.....۴-۳- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
۵۰	.....۵-۳- منحنی درجه بندی.....
۵۲	.....۶-۳- حد تشخیص روش.....
۵۳	.....۷-۳- بررسی دقت و صحت روش.....
۵۶	.....۸-۳- بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها.....
۵۶	.....۹-۳- برگشت پذیری حسگرهای ساخته شده.....
۵۷	.....۱۰-۳- بررسی اثر مزاحمت.....
۵۹	.....۱۱-۳- اندازه گیری جیوه (II) و سرب (II) در آب با استفاده از حسگر ساخته شده.....
۶۰	.....۱۲-۳- تعیین ثابت تشکیل کمپلکس.....

	.....فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری.....
۶۳	.....۴-۱- حسگر پیشنهادی برای اندازه گیری سرب و جیوه .....
۶۴	.....۴-۲- تثبیت سالوفن بر روی پلیمر سلولز و پارامترهای موثر بر آن .....
۶۵	.....۴-۳- پارامترهای موثر بر اندازه گیری سرب و جیوه توسط حسگر ساخته شده .....
۶۵	.....۴-۴- ارقام شایستگی روش .....
۶۶	.....۴-۵- برگشت پذیری حسگرهای ساخته شده.....
۶۶	.....۴-۶- زمان عمر حسگر .....
۶۶	.....۴-۷- آینده نگری .....
۶۸	.....مراجع.....
۷۲	.....چکیده انگلیسی.....

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۲	شکل (۱-۲): شمایی از یک حسگر شیمیایی.....
۱۶	شکل (۲-۲): تقسیم بندی حسگرهای نوری یونی.....
۱۹	شکل (۳-۲): شمایی از حسگر نوری صفحه ای.....
۲۰	شکل (۴-۲): واکنش بین تترآمینواتیلن ها و اکسیژن.....
۲۳	شکل (۵-۲): ساختار چند پلیمر چربی دوست با دمای تبدیل شیشه ای بالا.....
۲۳	شکل (۶-۲): ساختار چند پلیمر چربی دوست با دمای تبدیل شیشه ای پایین.....
۲۴	شکل (۷-۲): ساختار چند پلیمر آبدوست.....
۲۶	شکل (۸-۲): مکانیسم عمل پلیمرها MIP.....
۲۸	شکل (۹-۲): اثر افزایش گروه آلکیل در چربی دوستی شناساگر.....
۲۹	شکل (۱۰-۲): اثر تشکیل جفت یون در چربی دوستی شناساگر.....
۲۹	شکل (۱۱-۲): تثبیت شیمیایی یک مولکول شناساگر روی سلولز.....
۳۱	شکل (۱۲-۲): مکانیسم پاسخ یک حسگر توده ای به کاتیون‌ها.....
۳۲	شکل (۱۳-۲): مکانیسم پاسخ یک حسگر توده ای به آنیون‌ها.....
۳۴	شکل (۱-۳): سل مورد استفاده برای ثابت نگه داشتن فیلم‌ها.....
۳۵	شکل (۲-۳): شمایی از شکل ساختاری ۴-هیدروکسی سالوفن.....
۳۶	شکل (۳-۳): طیف جذبی ترکیب ۴-هیدروکسی سالوفن تثبیت شده بر روی غشاء.....
۳۸	شکل (۴-۳): اثر pH بر تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن.....
۳۹	شکل (۵-۳): اثر زمان هیدرلیز فیلم های استات سلولزی بر واکنش تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن.....
۴۱	شکل (۶-۳): اثر زمان واکنش فیلم های استات سلولزی در مخلوط تیواوره-پلی وینیل بر واکنش تثبیت لیگاند.....
۴۲	شکل (۷-۳): اثر غلظت ۴-هیدروکسی سالوفن بر واکنش تثبیت بر روی فیلم های استات سلولزی.....
۴۳	شکل (۸-۳): اثر زمان تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن بر پاسخ حسگر.....
۴۴	شکل (۹-۳): اثر زمان تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن بر پاسخ حسگر.....
۴۵	شکل (۱۰-۳): طیف جذبی کمپلکسهای (4-OH-salophen)-Pb(II), (4-OH-salophen)-Hg(II).....
۴۷	شکل (۱۱-۳): اثر pH در اندازه گیری جیوه (II) و توسط حسگر ساخته شده.....
۴۷	شکل (۱۲-۳): اثر pH در اندازه گیری سرب (II) توسط حسگر ساخته شده.....
۴۹	شکل (۱۳-۳): اثر زمان تماس حسگر با محلول جیوه (II) بر اندازه گیری آنها.....
۴۹	شکل (۱۴-۳): اثر زمان تماس حسگر با محلول های سرب (II) بر اندازه گیری آنها.....
۵۱	شکل (۱۵-۳): طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در اندازه گیری جیوه.....
۵۱	شکل (۱۶-۳): طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در اندازه گیری سرب.....
۵۳	شکل (۱۷-۳): ناحیه خطی منحنی درجه بندی.....
۵۴	شکل (۱۸-۳): تعیین حد تشخیص روش.....
۵۵	شکل (۱۹-۳): سیگنال‌های حاصل از شش اندازه گیری تکراری.....
۶۱	شکل (۲۰-۳): روش جاب برای یون جیوه.....
۶۱	شکل (۲۱-۳): روش جاب برای یون سرب.....
۶۳	شکل (۱-۴): ساختمان شیمیایی مولکول ۴-هیدروکسی و کمپلکس با یون M(II).....
۶۵	شکل (۲-۴): طیف جذبی ۴-هیدروکسی سالوفن در محلول و روی غشاء.....

## فهرست جدولها

صفحه	عنوان
۳	جدول (۱-۱): خصوصیات کلی عنصر سرب.....
۵	جدول (۲-۱): خواص فیزیکی و شیمیائی جیوه.....
۳۷	جدول (۱-۳): داده‌های حاصل از بررسی pH در واکنش تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن بر روی فیلم فعال شده سلولزی.....
۳۹	جدول (۲-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان هیدرولیز در واکنش تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن بر روی فیلم فعال شده سلولزی.....
۴۰	جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر زمان قرار گیری در پلی‌وینیل‌الکل در واکنش تثبیت ۴-هیدروکسی سالوفن بر روی فیلم فعال شده سلولزی.....
۴۲	جدول (۴-۳): داده‌های حاصل از بررسی غلظت ۴-هیدروکسی سالوفن در واکنش تثبیت بر روی فیلم فعال شده سلولزی.....
۴۳	جدول (۵-۳): داده‌های حاصل از بررسی اثر زمان تثبیت در ساخت حسگر جیوه.....
۴۳	جدول (۶-۳): داده‌های حاصل از بررسی اثر زمان تثبیت در ساخت حسگر سرب.....
۴۶	جدول (۷-۳): بررسی اثر pH در اندازه‌گیری سرب (II).....
۴۶	جدول (۸-۳): بررسی اثر pH در اندازه‌گیری جیوه (II).....
۴۸	جدول (۹-۳): داده‌های حاصل از بررسی زمان تماس حسگر با محلول جیوه (II).....
۴۸	جدول (۱۰-۳): داده‌های حاصل از بررسی زمان تماس حسگر با محلول سرب (II).....
۵۲	جدول (۱۱-۳): داده‌های منحنی درجه بندی.....
۵۲	جدول (۱۲-۳): نتایج حاصل از درجه بندی.....
۵۵	جدول (۱۳-۳): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش برای اندازه‌گیری سرب (II) و جیوه (II).....
۵۷	جدول (۱۴-۳): داده‌های حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها.....
۵۸	جدول (۱۵-۳): نتایج حاصل از آزمون تحلیل واریانس دو جانبه.....
۵۸	جدول (۱۶-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمتها در اندازه‌گیری جیوه (II).....
۵۸	جدول (۱۷-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمتها در اندازه‌گیری سرب (II).....
۵۹	جدول (۱۸-۳): نتایج حاصل از اندازه‌گیری جیوه (II) در نمونه‌های آب.....
۶۰	جدول (۱۹-۳): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب (II) در نمونه‌های آب.....
۶۰	جدول (۲۰-۳): نتایج حاصل از بررسی ثابت تشکیل کمپلکس.....

## چکیده

حسگرهای نوری در واقع وسایلی هستند که یک خصوصیت شیمیایی را از طریق یک مبدل به علامت تبدیل می کنند. این حسگرها بر خلاف حسگرهای الکتروشیمیایی تحت تاثیر مزاحمت های الکترونیکی قرار نمی گیرند. همچنین قیمت مناسب و سهولت ساخت آنها برای اندازه گیری گونه های مختلف یونی در محلول های آبی و آلی از دیگر مزایای آنها است. در این پروژه یک حسگر نوری یونی صفحه ای برای اندازه گیری یون های سرب (II) و جیوه (II) ساخته شده است. واکنشگر ۴- هیدروکسی سالوفن به عنوان شناساگر بر روی فیلم پلیمری سلولز استات تثبیت شد. ابتدا فیلم مذکور را در محیط بازی هیدرولیز نموده تا فعال شود. سپس فیلم در محلول ۴-هیدروکسی سالوفن قرار گرفت تا تثبیت روی آن صورت گیرد. این فیلم ها در طول موج ۳۲۳ نانومتر دارای ماکزیمم جذب می باشند. ولی پس از قرار گرفتن در محلول های سرب (II) و جیوه (II) به ترتیب یک ماکزیمم جذب در طول موج های ۴۳۴ و ۴۲۹ نانومتر ایجاد می نمایند که از میزان جذب در این طول موج ها به عنوان معیار اندازه گیری استفاده شد. اثر پارامترهای مختلف مانند زمان هیدرولیز، غلظت واکنشگر، pH تثبیت، pH تشکیل کمپلکس، زمان تثبیت و زمان تماس حسگر با محلول به منظور تعیین شرایط بهینه بررسی شد. زمان پاسخ این حسگر برای رسیدن به ۹۸٪ سیگنال نهایی برای سرب (II) و جیوه (II) به ترتیب ۱۰ و ۶ دقیقه بدست آمد. در شرایط بهینه این حسگر دارای ارتباط خطی بین مقدار جذب و لگاریتم غلظت در دامنه  $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ M})$  و  $(1.0 \times 10^{-7} - 1.0 \times 10^{-5} \text{ M})$  به ترتیب برای سرب (II) و جیوه (II) می باشد. حد تشخیص اندازه گیری سرب (II) و جیوه (II) به ترتیب  $1.0 \times 10^{-7}$  مولار (۰/۰۲ قسمت در میلیون) و  $5/4 \times 10^{-7}$  مولار (۰/۱۰ قسمت در میلیون) بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی در غلظت های  $1.0 \times 10^{-6}$  مولار و  $1.0 \times 10^{-5}$  مولار جیوه (II) به ترتیب برابر ۱/۶٪ و ۲/۴٪ و با غلظت های  $1.0 \times 10^{-6}$  مولار و  $2/5 \times 10^{-5}$  مولار سرب (II) به ترتیب برابر ۲/۱٪ و ۳/۷٪ بدست آمد.

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱- سرب

#### ۱-۱-۲- تاریخچه سرب

سرب به علت فراوانی، تهیه آسان، انعطاف پذیری و چکش خواری بالا و پالایش راحت، حداقل از ۷۰۰۰ سال پیش مورد استفاده بشر قرار گرفته است. کیمیاگران می پنداشتند سرب قدیمی ترین فلز بوده و به سیاره زحل مربوط می شود. نشان Pb برای سرب از نام لاتین آن plumbum گرفته شده است. در اواسط دهه ۸۰ تغییر مهمی در الگوهای استفاده از سرب بوجود آمد. بیشتر این تغییر ناشی از پیروی مصرف کنندگان سرب آمریکا از قوانین زیست محیطی بود که به طرز قابل ملاحظه ای استفاده از سرب را در محصولاتی به جز باتری از جمله گازوئیل، رنگ، اتصالات و سیستمهای آبی کاهش داده یا حتی حذف کرد.

#### ۱-۱-۳- خصوصیات قابل توجه

سرب عنصر شیمیایی است که در جدول تناوبی با نشان Pb و عدد اتمی ۸۲ وجود دارد. سرب عنصری سنگین، سمی و چکش خوار است که دارای رنگ خاکستری کدری می باشد. هنگامی که تازه تراشیده شده باشد سفید مایل به آبی است اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می شود. سرب سنگین ترین عنصر پایدار است.

سرب فلزی است براق، انعطاف پذیر و بسیار نرم که از خاصیت هدایت الکتریکی پائینی برخوردار می باشد. این فلز به شدت در برابر پوسیدگی مقاومت می کند و به همین علت از آن برای نگهداری مایعات خورنده (مثل

سولفوریک اسید) استفاده می‌شود. با افزودن مقادیر خیلی کمی آنتیموان یا عناصر دیگر به سرب می‌توان آنرا سخت نمود. جدول (۱-۱)، خصوصیات کلی عنصر سرب را نشان می‌دهد [۱].

جدول (۱-۱) خصوصیات کلی عنصر سرب

عمومی	
نام، علامت اختصاری، شماره	82 , Pb, Lead
گروه شیمیایی	فلز ضعیف
گروه، تناوب	P, 6
جرم حجمی، سختی	1.5, 11340 kg/m <sup>3</sup>
رنگ	سفید متمایل به آبی
خواص اتمی	
وزن اتمی	207.2 amu
شعاع اتمی (calc.)	180 (154) pm
شعاع کووالانسی	147 pm
شعاع واندروالس	202 pm
ساختار الکترونی	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
e <sup>-</sup> بازی هر سطح انرژی	2, 8, 18, 32, 18, 4
درجه اکسیداسیون	4, 2
ساختار کریستالی	face centered مکعبی
خواص فیزیکی	
حالت ماده	جامد
نقطه ذوب	600.61 K
نقطه جوش	2022 K
حجم مولی	18.26 × 10 <sup>-6</sup> متر مکعب بر مول
گرمای تبخیر	177.7 kJ/mol
گرمای هم جوشی	4.799 kJ/mol
فشار بخار	at 600 KPa 4.21 E-07
سرعت صوت	1260 m/s at 293.15 K
خصوصیات دیگر	
الکترونگاتیویته	2.33 درجه پائولینگ
ظرفیت گرمایی ویژه	129 J/(kg K)
رسانایی الکتریکی	4.81 10 <sup>6</sup> /m اهم
رسانایی گرمایی	35.3 W/(m K)
1 <sup>st</sup> پتانسیل یونیزاسیون	715.6 kJ/mol
2 <sup>nd</sup> پتانسیل یونیزاسیون	1450.5 kJ/mol
3 <sup>rd</sup> پتانسیل یونیزاسیون	3081.5 kJ/mol
4 <sup>th</sup> پتانسیل یونیزاسیون	4083 kJ/mol
5 <sup>th</sup> پتانسیل یونیزاسیون	6640 kJ/mol

#### ۱-۱-۴- تأثیرات سرب روی انسان

ترکیبات سرب بیشتر از طریق استنشاق وارد بدن می‌شوند. تقریباً ۴۰ درصد اکسید سرب استنشاق شده از راه مجاری تنفسی جذب می‌شوند. میزان جذب گرد و غبار حاوی سرب به اندازه ذره و حلالیت آن بستگی دارد. تقریباً ۵ تا ۱۰ درصد ترکیبات سرب وارد شده از طریق مجاری گوارشی جذب می‌شوند. کمبود آهن، کلسیم،

غذاهای پرچربی باعث افزایش جذب گوارشی سرب می‌گردد. جالب این است که جذب گوارشی سرب در نوزادان و کودکان بیشتر از افراد بالغ است. سرب وارد شده به خون به گلبول‌های قرمز متصل می‌شود و بخشی که آزادانه در پلاسما منتشر می‌شود در مغز، کلیه، پوست و عضلات اسکلتی توزیع می‌شود. استخوان محل اصلی رسوب ترکیبات سرب است. سرب خیلی آهسته از طریق کلیه، مدفوع، عرق، مو، ناخن، دندانها و شیر از بدن دفع می‌شود. نیمه عمر سرب طولانی و حدود ۵ تا ۱۰ سال است [۲].

سرب بر تمام سیستم‌های بدن اثرگذار است. سرب بر مغز و سیستم عصبی کودکان و نوزادان اثر می‌کند و مانع از رشد آنها می‌شود. مطالعات سازمان‌یافته طولانی بر کودکان و بزرگسالان اطلاعات با ارزشی در مورد پاسخ بدن به حد مجاز سرب را نشان می‌دهد [۳-۵].

سرب از فعالیت آنزیم‌های بدن جلوگیری می‌کند برای مثال حین سنتز گلبول‌های قرمز از فعالیت آنزیم‌هایی که مسئول سنتز هموگلوبین است جلوگیری می‌کند بنابراین کسانی که در معرض سرب و ترکیبات آن قرار دارند دچار کم‌خونی می‌شوند [۶، ۷].

سرب بر عملکرد هورمون تیروئید و متابولیسم ویتامین D نیز اثر می‌گذارد و باعث ایجاد عوارض گوارشی از قبیل دردهای شکمی، یبوست، انقباض ماهیچه‌ای، تهوع، بی‌اشتهایی و از دست رفتن وزن می‌گردد. سرب در بالغین نیز عوارض شدیدی بر سیستم اعصاب مرکزی می‌گذارد و باعث ضعف، فراموشی، سردرد، ناتوانی، خستگی و دردهای کمری می‌گردد. اما در کودکان غلظت بالای سرب باعث عقب‌افتادگی، ناتوانی پیشرفته ماهیچه‌ای تشنج، گیجی، کما و نهایتاً مرگ می‌گردد [۳، ۷].

سرب از رشد بدن نیز جلوگیری می‌کند. افزایش سرب در خون باعث افزایش فشار خون و عوارض شدید قلبی در پستانداران گشته و در انسان ایجاد سرطان سینه می‌نماید [۸-۱۰].

مطالعات گسترده بر روی موش‌ها، خوکچه‌های هندی، میمون‌ها و سگ‌ها تأثیرات مشابه انسان‌ها را نشان داده است و ایجاد تومورهایی در کلیه‌ها و کبد دلیلی بر این موضوع است. این نتایج در آزمایشگاه‌های دیگر نیز به اثبات رسیده است، پس سرب بر عوامل وراثتی نیز اثر می‌گذارد [۷].

مقدار کل سرب خون در افرادی که در معرض تماس نیستند حدود ۵ تا ۱۵ میکروگرم بر دسی‌لیتر است، اما کسانی که به تازگی با سرب در تماس بوده‌اند این مقدار تا ۵۰ الی ۶۰ میکروگرم بر دسی‌لیتر افزایش می‌یابد [۲].

### ۱-۱-۵- تأثیر سرب بر محیط زیست

بخش اعظم سرب در محیط زیست ناشی از سرب انتشار یافته از وسایل نقلیه می‌باشد. منشأ تمام تترا آلکیلهای سرب در فضا، تقریباً از تبخیر بنزین می‌باشد. این ترکیبها در آب حل نمی‌شوند، اما از راه پوست جذب بدن می‌شوند. سرب اکسید معلق در هوا در نهایت روی زمین، آب، میوه‌ها یا سبزیجات برگ‌دار می‌نشیند و از آن طریق، وارد زنجیره غذایی می‌شود. امروزه در کشورهای صنعتی از بنزین سرب‌دار استفاده نمی‌شود، اما در بسیاری از کشورهای دنیا استفاده از بنزین سرب‌دار همچنان ادامه دارد.

### ۱-۲-۲- جیوه

#### ۱-۲-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی

خواص فیزیکی و شیمیایی جیوه و برخی از ترکیبات آن در جدول (۱-۲) داده شده است. جیوه تنها فلزی است که در حرارت‌های متعارف مایع است. موقعی که جیوه به صورت جامد درآید منقبض و نرم می‌شود. جیوه

منجمد در بعضی از صنایع مصرف می‌شود. به علت بالا بودن فشار سطحی آن در لوله‌ها بر خلاف آب ایجاد تحدب<sup>۱</sup> می‌نماید. از نظر شیمیائی جیوه خالص در حرارت معمولی پایدار است و با هوا و اکسیژن - گاز کربنیک اکسیدازت و آمونیاک فعل و انفعالی ایجاد نمی‌کند. در هوای کمی مرطوب ممکن است جیوه اکسیده شده و قشری از اکسید مرکور و (Hg<sub>2</sub>O) روی آن ایجاد گردد. اگر جیوه تحت اثر حرارت مداوم قرار گیرد تولید اکسید قرمز رنگ جیوه (HgO) می‌نماید که در بیش از ۵۰۰ درجه حرارت به جیوه فلزی تجزیه خواهد شد.

جیوه با گوگرد و هالوژنها به آسانی ترکیب می‌شود و در مقابل اسیدها غیر از نیتریک اسید تقریباً بی‌اثر است. محلول ید و پتاسیم مرکورات در پتاس ایجاد معرف نسلر می‌کند که در حضور آمونیاک فوری زرد رنگ می‌شود و معرف با ارزشی برای جستجو و اندازه‌گیری مقادیر بسیار جزئی آمونیاک است. ترکیبات آلی جیوه از سری آلکیل و آریل و عده‌ای از کمپلکس‌ها و مشتقات دیگر این فلز در پزشکی و دفع آفات و غیره مصرف دارند [۱۱].

جدول (۱-۲) خواص فیزیکی و شیمیائی جیوه [۱۱]

عدد اتمی	۸۰	فشار بخار	۰/۰۰۰۲ Pa در K ۲۳۴/۳۲
وزن اتمی	۲۰۰/۵۹ amu	بازتاب نوری	۰/۷۳
نقطه ذوب	۲۳۴/۳۲ K	هدایت الکتریکی	۰/۰۱۰۴ ۱۰ <sup>-۶</sup> /cm
نقطه جوش	۶۲۹/۸۸ K	هدایت گرمایی	۰/۰۸۳۴ W/cm K
دمای بحرانی	۱۴۷۷	الکترون‌گاتیوی (پائولی)	۲
دمای ابر رسانی	-۲۶۹/۲° C	شعاع کووالانی	۱۴۹ pm
دانسیته	۱۳/۵۳۴ g/ml در ۲۵° C	شعاع اتمی	۱۵۰ pm
گرمای ویژه	۰/۱۳۹ J/g K	پتانسیل الکترون لایه آخر	۲۸/۲ eV
معیار سختی	۱/۵ Mohs	تابع کار الکترون	۴/۴۹ eV
الکترون لایه آخر	۶ S <sup>۲</sup>	ضریب شکست نور	۱/۰۰۰۹۳
تعداد الکترون	۸۰	آرایش الکترونی	[Xe] 4f <sup>۱۴</sup> 5d <sup>۱۰</sup> 6s <sup>۲</sup>

#### ۱-۲-۲- اثرات فیزیولوژیکی جیوه

جیوه و املاح آن از زمان‌های قدیم به عنوان سموم عمومی معمولی رسوب دهنده پروتئین شناخته شده‌اند. دوز کشنده سوبلیمه<sup>۲</sup> از راه خوراکی برای سگ ۱۰-۱۵ میلی‌گرم در کیلوگرم و از راه تزریق داخل وریدی ۴ تا ۵ میلی‌گرم در کیلوگرم وزن است. مسمومیت جیوه ممکن است از راه پوست اتفاق افتد و بعضی از املاح آن که مانند

1 - Convex meniscus

2- Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Mercuric chloride)

مرکوریک کلرید به سرعت یونیزه نمی‌شوند مثل مرکوریک سیانید<sup>۱</sup> و مرکوریک یدید<sup>۲</sup> و جیوه سالیسیلات برای نسوج کمتر دارای خاصیت التهاب‌آور هستند و از سولیمه کمتر سمی می‌باشند.

به‌طور کلی املاح آلی جیوه از راه وریدی کمتر محرک بوده و از ترکیبات معدنی آن خاصیت سمی کمتری دارند. مسمومیت حاد جیوه که در اثر خوردن املاح قابل یونیزه آن اتفاق می‌افتد از ایجاد فارنژیت<sup>۳</sup> «دیسفاژی»<sup>۴</sup> یا سختی بلع، دردهای شکم، تهوع و استفراغ، اسهال خونی و شوک تشخیص داده می‌شوند و سپس تورم غدد بزاقی شل شدن دندان‌ها، نفریت، آنوری و هیپاتیت و غیره اتفاق می‌افتد.

در حیوانات آزمایشگاهی که با بخارات جیوه به مقدار ۲۸/۸ میلی‌گرم در مترمکعب تماس داده شده‌اند زیانهای عمده‌ای به کلیه‌ها، کبد، مغز قلب و ریه‌ها دیده شده است.

در اشخاصی که در استخراج جیوه از سنگ‌های معدنی اشتغال دارند مسمومیت حاد در اثر استنشاق بخارات جیوه دیده می‌شود و در این موارد می‌توان مسموم را از داشتن حالت تهوع احساس طعم فلزی در دهان، درد شکم، استفراغ، اسهال و سردرد و گاهی پیدایش آلومین در ادرار تشخیص داد و پس از چند روز غدد بزاقی تورم پیدا کرده استوماتیت<sup>۵</sup> و ژنزویت<sup>۶</sup> ظاهر می‌شود و خطوط سیاه رنگ سولفور جیوه روی لته‌های متورم نمایان می‌شود. دندانها استحکام خود را از دست داده و حالت اولسر<sup>۷</sup> روی لبها و گونه‌ها ظاهر خواهد شد. در موارد خفیف بهبودی بین ۱۰ تا ۱۴ روز ممکن است اتفاق افتد ولی در حالات مزمن مسمومیت ادامه داشته و لرزش عضلانی و عوارض روانی و غیره ظاهر می‌گردد. عوارض حاد در بعضی موارد ممکن است با در معرض قرار گرفتن ۱/۲ تا ۸/۵ میلی‌گرم جیوه در مترمکعب اتفاق افتد [۱۱].

### ۱-۲-۳- مسمومیت مزمن

در مطالعاتی که در حیوانات مخصوصاً خرگوش با بخارات جیوه به مدتهای طولانی به عمل آمده صدمات شدیدتر در کلیه‌ها، قلب، ریه و مغز دیده شده است.

در انسان مسمومیت بی‌سر و صدا و مزمن جیوه از ترکیبات آلی و معدنی این فلز اغلب اتفاق می‌افتد و این مسمومیت‌ها ممکن است پس از چند هفته و یا پس از مدتهای بسیار طولانی ایجاد شود. عوارض روانی و روحی از وی‌ژگی‌های این مسمومیت است و مسموم اغلب دارای احساساتی تند و تحریک‌پذیر است و خصوصاً موقعی که مورد انتقاد قرارگیرد این عوارض ظاهر می‌شود. معمولاً اینگونه اشخاص نمی‌توانند افکار خود را متمرکز کنند و اغلب ترسناک، مشکوک و بی‌تصمیم و غمناک و گرفته بوده و از سردرد، خستگی و ضعف و کمی حافظه گیجی و

1- Hg(CN)<sub>2</sub> (Mercuric Cyanide)

2 - HgI<sub>2</sub> (Mercuric Iodide)

3 - Farengit

4- Dysphagia

5- Stomatite

6- Gengoit

7- Olser

بی‌خوابی شکایت دارند. شخص حالت لرزش خفیفی در یکی از اعضاء بدن خود مانند دست، سر، لبها زبان و یا فک دارد و نمی‌تواند جلو آنرا بگیرد. در موقع نوشتن این لرزش در نوشته‌های او پیداست و گاهی حروف را از قلم می‌اندازد و یا خطوط او ناخوانا است. سایر عوارض عصبی مسموم عبارت است از Paresthesias، تمایل داشتن به بو و یا مزه خاص، نورالژی و Dermographism و غیره. علائم بیماری کلیوی اغلب دیده شده و نزله حاد بینی و همچنین Epistaxis غیرعادی نیست. جاری شدن بزاق، ژنویت، ناراحتی‌های معدی اغلب وجود دارد. در بعضی موارد استوماتیت شدید دیده می‌شود و لزیون‌های چشمی مانند Scotomas Amblyopia و خصوصاً محدود شدن میدان دید<sup>۱</sup> گاهی از اثر ترکیبات آلی جیوه پیش می‌آید. به‌طور کلی عوارض حاصل از تماس با ترکیبات آلی جیوه خصوصاً بیشتر متوجه سلسله اعصاب می‌گردد و در اغلب بیماران و مسمومین در اثر ماده زیان‌آور بهبودی مختصر دیده می‌شود.

#### ۱-۲-۴- جذب و دفع جیوه

به تجربه دیده شده است که سهم اعظم بخارات جیوه که به ریه‌ها می‌رسد جذب می‌شود و با توجه به نامحلول بودن جیوه فلزی در مایعات بدن و مقاومت آن نسبت به اکسیداسیون سهولت جذب آن از راه دستگاه تنفس تا حدودی تعجب‌آور است. از طرفی کلیه‌ها می‌توانند مقدار بیشتری از جیوه را با مقایسه با سایر فلزات مانند سرب دفع کنند. جیوه ممکن است پس از تجمع به تدریج از راه ادرار و در ظرف مدت چند ماه دفع شود و کارگرانی که ماهها تماسشان با جیوه قطع شده است باز هم در ادرار خود این ماده را بتدریج دفع می‌کنند. مقایسه غلظت جیوه در هوا و در ادرار افرادی که با این فلز سرو کار دارند نشان داده است که نسبت  $\frac{U}{A}$  معادل عدد ۳ می‌باشد. (U عبارت است از میلی‌گرم جیوه در لیتر ادرار و A میلی‌گرم جیوه در مترمکعب هوا). از آنجایی که معمولاً هر فرد عادی کارگر تقریباً ۵ مترمکعب هوا را در یک روز کار استنشاق می‌کند و ۱۲۰۰ تا ۱۵۰۰ سانتیمتر مکعب در ۲۴ ساعت ادرار دفع می‌نماید بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که نصف تا ۳/۴ مقدار جیوه جذب شده از راه کلیه‌ها دفع می‌گردد [۱۱].

#### ۱-۲-۵- جذب از راه پوست

ترکیبات جیوه مخصوصاً ترکیبات غیر یونیزه و یا کم یونیزه و خود جیوه فلزی ممکن است از راه پوست بمقادیر جزئی جذب شوند به طوری که جذب از راه پوست با استعمال داروهای آنتی‌سپتیک جیوه‌ای و دفع آن از راه ادرار ثابت شده است. یک گرم از پماد ۱۰٪ آمونیاکال جیوه  $HgNH_2Cl$  اگر هر روز برای مدت یک‌ماه به پوست مالیده شود دفع این ماده را به مقدار ۵۰۰ میکروگرم در این مدت افزایش خواهد داد. بدین ترتیب ملاحظه خواهد شد که متابولیسم و اثرات فیزیولوژی بخارات جیوه، املاح معدنی جیوه، املاح آلی جیوه و ترکیبات حقیقی آلی آن به فرمول شیمیائی و قابلیت یونیزاسیون آن مواد بستگی دارد و به‌خوبی نمی‌توان جذب، انتشار، بازداری<sup>۲</sup> و بالاخره دفع جیوه را در ترکیبات مختلف به یک نحو خلاصه نمود.

1 - Narrow Vision

2 - Retention

## ۱-۲-۶- عوارض مسمومیت

برخلاف تاریخچه قدیمی و طولانی مسمومیت جیوه، در عوارض اولیه مسمومیت هنوز توافق بسیار زیادی به چشم نمی‌خورد [۱۱]. بعضی از محققین تخریب آلئولها را به عنوان علائم اولیه مرکوریالیسم<sup>۱</sup> می‌دانند ولی مطالعاتی که با اشعه ایکس بعمل آمده نشان داده است که این پدیده تنها مخصوص مسمومیت جیوه نمی‌باشد. میتوان مسمومیت را در موقعی که لرزش عضلانی، از دست رفتن اشتها، حالت تهوع و اسهال وجود دارد درک نمود و باید گفت که لرزش یکی از علائم بسیار خوب تشخیص است. عوارض روحی و احساسی، علائم بعدی هستند و همچنین در تقریباً یک سوم از موارد عوارض کلیوی و تعداد بیشتری عوارض قلبی و عروقی دیده می‌شود. بعلاوه احساس کم شدن وزن و عوارض بینائی اغلب اتفاق می‌افتد.

عارضه‌ای که توسط «هانتر و لیستر»<sup>۲</sup> بنام «مرکوریالنتیس»<sup>۳</sup> خوانده می‌شود عارضه‌ای است که مربوط به رفلکس رنگی کپسول داخلی عدسی چشم است و در اثر ته‌نشین شدن جیوه در آن محل در شخص حاصل می‌گردد. عوارض شدید دیگر مانند Mania و Paralytic dementia و پارالیزی و نوروپاتی سطح در گذشته بسیار رایج بوده‌اند و اکنون به علت بهبود شرایط کار کمتر دیده می‌شوند. کاهش تعداد گلبولهای قرمز، بزرگ شدن اندازه گلبولها و بالا رفتن ارزش هموگلوبین و منوسیتوز<sup>۴</sup> مطلق توسط عده‌ای از محققین نیز گزارش گردیده است [۱۱].

## ۱-۲-۷- مروری بر کارهای انجام شده

روشهای گوناگونی از قبیل روشهای الکتروشیمیایی، اسپکتروسکوپی، وزن سنجی و... برای اندازه‌گیری جیوه (II) و سرب (II) استفاده شده است. ولی در این قسمت سعی می‌شود مروری کلی بر اندازه‌گیری جیوه (II) و سرب (II) توسط حسگرهای نوری ارائه شود.

در سال ۱۹۹۲ کلایمانت<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۲] یک حسگر فیبرنوری برای اندازه‌گیری سرب ارائه کردند. در ساخت این حسگر از زایلنول نارنجی که به صورت الکتروستاتیکی بر روی یک رزین تبادل گر آنیونی تثبیت شده بود، استفاده گردید. محدوده پاسخ خطی این حسگر  $3/0 \times 10^{-6}$  -  $3/0 \times 10^{-5}$  مولار و زمان پاسخ آن ۲-۱/۵ دقیقه بود. در سال ۱۹۹۲ یک حسگر جریان پیوسته بر پایه تثبیت دی‌تیزون بر روی رزین برای اندازه‌گیری سرب توسط الیویرا<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۳] ساخته شد. محدوده خطی این حسگر  $3/0 \times 10^{-7}$  -  $1/0 \times 10^{-5}$  مولار و حد تشخیص آن  $1/0 \times 10^{-8}$  مولار بود. انحراف استاندارد برای غلظت  $1/0 \times 10^{-6}$  مولار سرب ۷٪ بود در ضمن حسگر پاسخ تکرارپذیر داشت.

در سال ۱۹۹۲، سیمون<sup>۷</sup> و همکارانش یک حسگر نوری حساس به سرب ارائه کردند. اساس کار این حسگر بر پایه استفاده از یک غشا پلیمری از جنس پلی وینیل کلرید (PVC) بود. یون دوست حساس به یون سرب یون دوست رنگی انتخابگر پروتون و محلهای آنیونی چربی دوست (به عنوان زوج یون) اجزا به کار رفته در ساخت این غشا

1 - Mercurialism

2 - Hunter and Lister

3 - Mercurialentis

4 - Monocutosis

5 - Klimant

6- Oliveira

7- Simon

می‌باشند. محدوده پاسخ خطی آن،  $5.0 \times 10^{-9}$  -  $5.0 \times 10^{-3}$  مولار و حد تشخیص  $3/2 \times 10^{-12}$  مولار در محیطی با  $pH=6/5$  گزارش شده است [۱۴].

در سال ۱۹۹۳، سزولک<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۵] یک حسگر شیمیایی نوری برای اندازه‌گیری یونهای کادمیوم و جیوه به وسیله تثبیت الکتروستاتیکی  $5.0 \times 10^{-9}$ ،  $1.5 \times 10^{-9}$ ،  $2.0 \times 10^{-9}$ ،  $4.0 \times 10^{-9}$  (N-4 میتل پیریدیل) پورفیرین در لایه نازکی از نافیون ساخته شد. در سال ۱۹۹۴، یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری نقره و جیوه توسط سیمون و همکارانش گزارش شد. در ساخت غشای مذبور از پلیمر پلی‌وینیل کلرید، یک نرم کننده، یک یون دوست گزینشگر برای یون فلزی و یک یون دوست رنگی حساس به  $H^+$  استفاده شد. در ساخت این حسگر توده‌ای، مشتقات دی تیوکارباماتها به عنوان یون دوست به کار برده شده است. حد تشخیص  $2/5 \times 10^{-9}$  مولار در محیط بافری  $4/7$  برای یون نقره گزارش شده است [۱۶].

در سال ۱۹۹۹ حسگر نوری جریان پیوسته بر پایه تثبیت ۸- هیدروکسی ۷- کوینولین سولفونیک اسید بر روی زرین تبادل گر آنیونی برای اندازه‌گیری سرب توسط ریوا<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۷] ارائه کردند. انحراف استاندارد نسبی ۳٪ برای سرب با غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر بدست آمد و حد تشخیص ۰/۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر نیز گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۰ سانچز-پدرینو<sup>۳</sup> و همکارانش [۱۸] یک حسگر فیبر نوری از نوع اپتود توده‌ای در یک سل جریانی برای اندازه‌گیری جیوه ارائه کردند. این حسگر فیبر نوری از یک اپتود توده‌ای بر پایه ۱-۲ (پیریدیل آزو)-۲-نفتول محبوس شده در غشا PVC میباشد. غشاء اپتود برای تعیین غلظت جیوه بهینه شده و در طول موج ۵۶۰ نانومتر در ناحیه ۲۰۰-۲ میلی‌گرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۱۱ میلی‌گرم بر لیتر جیوه (II) دارای پاسخ خطی می‌باشد.

در سال ۲۰۰۱، نارایاناسوامی<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۹] یک حسگر نوری گزینش پذیر را برای اندازه‌گیری جیوه (II) ارائه کردند. در ساخت این حسگر از یک محلول سافرانین-یدید محبوس شده در پشت غشای نافیون استفاده گردید. گزینش‌پذیری کاتیون به وسیله واکنش بین یدید و سافرانین صورت می‌گیرد. در این واکنش، یون جیوه به عنوان کاتالیزور عمل می‌کند و در غیاب یون جیوه هیچ واکنشی بین یدید و سافرانین صورت نگرفته ولی با حضور مقادیر کم جیوه، این واکنش پیشرفت خوبی داشته و رنگ محلول از قرمز به سمت بی رنگ تغییر می‌کند و با اندازه‌گیری این تغییر رنگ، غلظت جیوه بدست می‌آید. ناحیه خطی پاسخ بدست آمده با این حسگر  $5.0 \times 10^{-5}$  -  $1.0 \times 10^{-4}$  میکرو مولار و حد تشخیص ۵/۰ برای آن گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۲ یک حسگر نوری جریان پیوسته بر پایه تثبیت گالوسینین بر روی غشای چیتوستان برای اندازه‌گیری سرب توسط یوسف<sup>۵</sup> و همکارانش [۲۰] ساخته شد. محدوده پاسخ خطی این حسگر  $1.0 \times 10^{-3}$  -  $1.0 \times 10^{-1}$  میلی‌گرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۷۵ میلی‌گرم بر لیتر و انحراف استاندارد ۲/۱٪ برای غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است.

1- Czolk

3- Riva

3- Sanchez-Pederino

4- Narayanaswamy

5- Yusof



## فصل دوم مفاهیم نظری

### ۱-۲- مقدمه

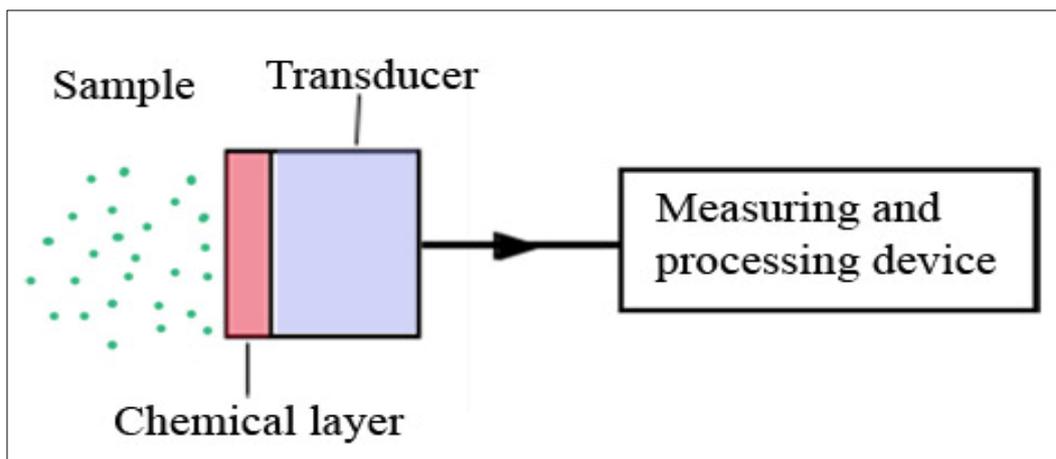
در شیمی تجزیه اندازه‌گیری گونه‌های مختلف یونی آلی و معدنی با استفاده از روشهای ساده اهمیت زیادی دارد. پیشرفت‌های اخیر در زمینه فن آوری ابزارهای الکترونیکی و تلفیق آن با دانش شیمی تجزیه منجر به تولید ابزارهای تجزیه‌ای هوشمندی شده است که از آن جمله می‌توان به حسگرها<sup>۱</sup> اشاره کرد. امروزه استفاده از این گونه وسایل یکی از تکنیک‌های مدرن و پیشرفته شیمی تجزیه به حساب می‌آید. حسگرها در واقع مبدل‌هایی هستند که اطلاعات را از جهان خارج به سیستم مورد نظر ما وارد می‌نمایند حسگرها را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی طبقه‌بندی نمود. حسگرهای فیزیکی براساس اندازه‌گیری یک پدیده فیزیکی عمل می‌کنند ولی حسگرهای شیمیایی<sup>۲</sup> که از زمان پیدایش آنها حدود ۴۰ سال می‌گذرد، در واقع مبدلهایی هستند که اطلاعات مستقیمی را درباره ترکیب درصد محیط شیمیایی اطراف خود ارائه می‌دهند. همان‌گونه که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است، حسگرهای شیمیایی شامل لایه حس‌کننده‌ای هستند که در اثر برهمکنش گونه شیمیایی (آنالیت)، با این لایه، سیگنال مورد نظر ایجاد شده و سپس این

---

1 - Sensors

2 - Chemical sensors

سیگنال تقویت و پردازش می‌شود [۲۴]. حسگر شیمیایی اطلاعات مربوط به ترکیب شیمیایی محیط عمل خود را جمع آوری و به صورت سیگنال نوری یا الکتریکی به پردازشگر منتقل می‌کند [۲۵ و ۲۶]. در حالت ایده آل یک حسگر مستقیماً در تماس با نمونه قرار گرفته و نتایج تجزیه‌ای مناسبی را در زمان اندک با دقت و گزینش پذیری<sup>۱</sup> بالا ارائه می‌دهد و به مراحل آماده سازی نمونه از قبیل نمونه برداری، رقیق سازی و یا افزایش شناساگر و غیره نیازی ندارد. این موارد از جمله مهمترین مشخصه‌های حسگرها به شمار می‌آیند زیرا انجام چنین مراحل ضمن وقت گیر بودن باعث پیدایش خطا در سنجش‌های تجزیه‌ای می‌گردد. با توجه به اهمیت تشخیص و اندازه‌گیری گازهای مختلف در نمونه‌های شیمیایی بیولوژیکی و محیطی حسگرهای مختلفی برای اندازه‌گیری گازهای مختلف در نمونه‌های شیمیایی بیولوژیکی و محیطی حسگرهای مختلفی برای اندازه‌گیری نمونه‌های طراحی شده است. از جمله کاربردهای حسگرها میتوان به شیمی کلینیکی [۲۶-۲۸]، کنترل دیابت [۲۹]، ردیابی گازهای خاص مثل اکسیژن و دی اکسید کربن [۳۰-۳۲]، بوها [۳۳] و اشاره کرد. همچنین برای تعیین آلاینده‌های مختلف محیط زیست [۳۴] و کنترل فرآیند صنایع غذایی و تخمیر [۲۶ و ۲۵] نیز از حسگرها استفاده می‌شود.



شکل (۲-۱) - شمایی از یک حسگر شیمیایی [۲۴].

## ۲-۲- انواع حسگرهای شیمیایی:

بر اساس نوع مبدل<sup>۲</sup> مورد استفاده حسگرهای شیمیایی دارای عملکرد متفاوتی هستند و به چهار دسته تقسیم بندی می‌شوند [۲۶ و ۳۶ و ۳۷]: حسگرهای گرمایی<sup>۳</sup>، حسگرهای جرمی<sup>۴</sup>، حسگرهای الکتروشیمیایی<sup>۵</sup> و حسگرهای نوری<sup>۶</sup>، حسگرهای الکترو شیمیایی خود به سه دسته پتانسومتری، آمپرومتری و هدایت سنجی طبقه بندی می‌شوند.

- 
- 1- Selectivity
  - 2- Transducer
  - 3 - Termal sensors
  - 4 - Mass sensors
  - 5 - Electrochemical sensors
  - 6 - Optical sensors

## ۲-۲-۱- حسگرهای گرمایی

گرما یک فاکتور فیزیکی مناسب برای حسگری، تشخیص و اندازه‌گیری تغییرات دمایی ایجاد شده در حین انجام یک واکنش می‌باشد زیرا که این تغییرات متناسب با غلظت آنالیت می‌باشد [۲۶]. در این مورد مقدار کمی از محلول، برای کنترل دما نیاز است [۳۸]. در ساخت حسگرهای گرمایی از دو نوع ردیاب گرمایی<sup>۱</sup> استفاده می‌شود، ترمیستورها<sup>۲</sup> و پیزوالکتریکها<sup>۳</sup>. ترمیستورها به علت قیمت ارزان، در دسترس بودن، پایداری و حساسیت بالا کاربرد بیشتری دارند [۲۶]. از جمله کاربردهای حسگرهای گرمایی میتوان موارد زیر را نام برد: تعیین گُلسترویل [۳۹] اندازه‌گیری خواص کاتالیزوری تثبیت شده [۴۰، ۴۱] کنترل فرآیندهای زیستی<sup>۴</sup> [۴۲] و اندازه‌گیری آب در مواد غذایی [۴۳].

## ۲-۲-۲- حسگرهای جرمی

تغییر جرم نیز مثل گرمای حاصل از واکنش، به عنوان معیار مفیدی برای استفاده در حسگرهای جرمی استفاده می‌شود. حسگرهای جرمی در واقع وسایلی هستند که در سطح یک مبدل تغییر جرم ایجاد شده را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند. از امتیازات این گونه حسگرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. اول این که از آنها می‌توان در فاز مایع استفاده کرد و دوم اینکه به دلیل کاربرد و گزینش‌پذیری در فاز گازی برای کاربردهای ایمنی سنجی استفاده می‌شوند [۲۶].

حسگرهای جرمی به دو دسته تقسیم می‌شوند: دسته اول حسگرهایی هستند که شامل نوسانگرهای توده‌ای پیزوالکتریک<sup>۵</sup> می‌باشند و دسته دوم که در آنها از امواج اکوستیک سطح<sup>۱</sup> (SAW) استفاده می‌شود [۲۶]. معمول ترین وسیله‌ای که در نوسانگرهای پیزوالکتریک استفاده می‌شود کریستال کوآرتز است. علاوه بر آن از مواد دیگری مثل ZnO و پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) نیز در ساختن این مبدل‌ها استفاده شده است [۲۶].

کوآرتز دارای بلورهای نامتجانسی فاقد مرکز تقارن می‌باشد و هنگامی که تحت تاثیر یک میدان الکتریکی قرار می‌گیرند از نظر مکانیکی تغییر شکل می‌دهند. بنابراین با استفاده از یک پتانسیل الکتریکی نوسان‌کننده، بلور به طور مکانیکی مرتعش می‌شود. هر بلور دارای یک فرکانس ارتعاش رزونانس است که می‌تواند تحت تاثیر محیط خود تنظیم شود. در عمل فرکانس ارتعاش یک بلور پیزوالکتریک متناسب با جرم بلور حاصل می‌شود، می‌توان با حساسیت بالا (۵۰۰-۲۵۰۰ Hz) آن را اندازه‌گیری کرد که نتیجه آن حد آشکارسازی در حد نانوگرم در این حسگرها می‌باشد. رابطه تغییر جرم در سطح بلور،  $\Delta m$  و تغییر در فرکانس ارتعاش،  $\Delta f$ ، با معادله سوربری<sup>۷</sup> (۱-۲) نشان داده می‌شود [۴۴].

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (1-2)$$

1 - Thermal probe

2 - Thermistor

3 - Pyroelectric devices

4 - Bioprocess control

5 - Piezoelectric bulk oscillators

6 - Surface acoustic wave

7 - Shearby

در این معادله،  $f_0$  فرکانس روزنانس بلور،  $\rho_q$  معمولی، دانسته بلور،  $\mu_q$  مقیاس برش<sup>۱</sup> و  $A$  سطح موثر بلور فعال می‌باشد. طبق رابطه فوق تغییر در فرکانس ارتعاش مستقیماً با تغییر در جرم بلور متناسب است.

### ۳-۲-۲- حسگرهای الکترو شیمیایی

این دسته از حسگرها قدیمی‌ترین و بزرگترین گروه حسگرهای شیمیایی می‌باشند [۲۶]. تعداد زیادی از این حسگرها به صورت تجاری ساخته شده است و تعداد زیادی هم در مراحل توسعه هستند. براساس نوع اندازه‌گیری این گونه حسگرها به سه دسته تقسیم بندی می‌شوند. حسگرهای پتانسیومتر<sup>۲</sup> (اندازه‌گیری ولتاژ) حسگرهای آمپرومتری<sup>۳</sup> (اندازه‌گیری جریان) و حسگرهای هدایت سنجی<sup>۴</sup> (اندازه‌گیری رسانایی).

#### حسگرهای نوری

روشهای نوری همواره نقش مهمی را در حوزه‌های گوناگون شیمی تجزیه دارند. در طی دو دهه گذشته، حسگرهای شیمیایی بر پایه روش‌های نوری به سرعت رشد نموده و در بسیاری از زمینه‌ها مانند کنترل فرآیندهای صنعتی [۴۵] تهیه زیست حسگرها [۴۶ و ۴۷] و نیز آنالیز محیطی [۴۸] کاربرد وسیعی پیدا نموده‌اند.

### ۴-۲-۲- حسگرهای نوری شیمیایی<sup>۵</sup>

حسگرهای نوری شیمیایی از جمله جدیدترین حسگرهای شیمیایی هستند. این دسته از حسگرها به دلایل زیر رشد و گسترش سریعی یافته‌اند:

- ۱- وسایل نوری لازم مورد استفاده در این حسگرها قبلاً توسعه یافته‌اند.
  - ۲- این دسته حسگرها قابلیت کنترل فرآیند از راه دور را دارند که کاربردشان را ایمن تر می‌کند.
  - ۳- میتوان آنها را در اندازه‌های کوچک ساخت و حتی در نوک یک فیبر نوری قرار داد.
- در حسگرهای شیمیایی نوری به طور معمول از یک غشای پلیمر یا موادی متخلخل حاوی ترکیبات فعال که نسبت به گونه مورد اندازه‌گیری پاسخ نوری و انتخاب پذیری مطلوبی داشته باشد، به عنوان لایه حسگر استفاده می‌شود و تغییر در خصوصیات نوری ترکیب فعال غشاء (لایه حسگر) است که از طریق برهمکنش با آنالیت سیگنال نوری را ایجاد می‌کند [۴۹]. حسگرهای نوری شیمیایی کاربردهای فراوانی دارند و بر این اساس به دسته‌های متعدد تقسیم بندی می‌شوند: حسگر نوری گازی [۵۰]، حسگر رطوبتی<sup>۱</sup> [۵۱]، حسگرهای مورد استفاده در شیمی نفت [۵۲] و حسگرهای pH [۵۳]. به دلیل اینکه هدف این پروژه تهیه یک حسگر نوری یونی بوده است، در ادامه فصل به بحث و بررسی این حسگرها خواهیم پرداخت.

1 - Shear modulus

2 - Potentiometric sensors

3 - Amperometric sensors

4 - Conductance sensors

5 - Optical chemical sensors

6 - Humidity sensors