



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران مرکزی
دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)
گرایش: شیمی تجزیه

عنوان:

طراحی و ساخت الکترود یون گزین لوتسیم بر اساس یونوفر خنثی
3,4- Diamino – benzoic acid pyridin – 2- ylmethylen- hydrazide

استاد راهنمای:

دکتر عاطفه تمدن

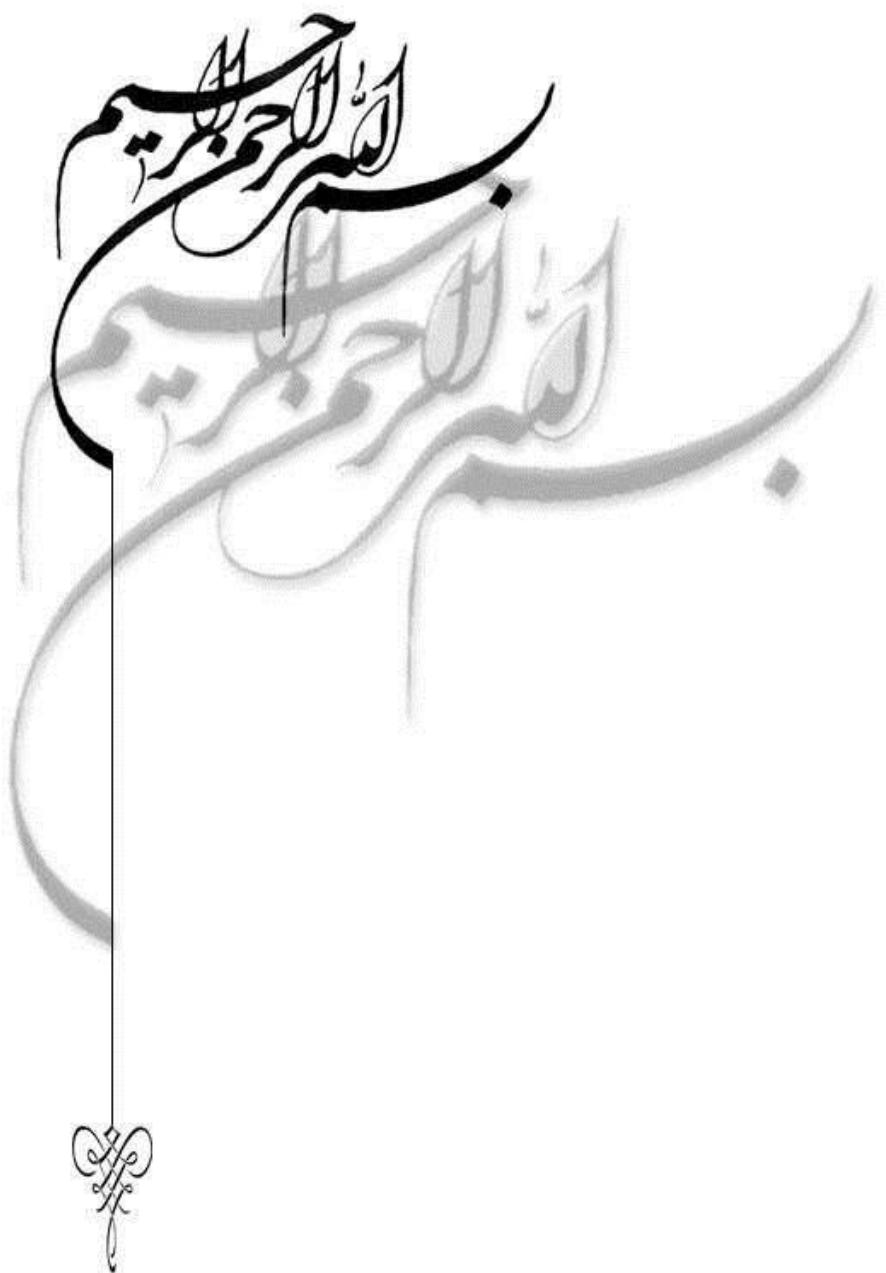
استاد مشاور:

دکتر هایده باقری صادقی

پژوهشگر:

سمیه صارمی

تابستان ۹۰



فهرست مطالب

صفحه

عنوان

چکیده

فصل اول: مقدمه‌ای بر الکترودهای یون گزین

۱	۱-۱- مقدمه.....
۴	۱-۲- مباحث نظری الکترودهای یون گزین.....
۴	۱-۲-۱- الکترودهایی با غشاء شیشه.....
۵	۱-۲-۲- الکترودهایی با غشاء مایع مبادله شده.....
۶	۱-۲-۳- الکترودهایی با غشاء جامد.....
۷	۱-۴-۲- الکترودهایی با غشاء حساس به گاز.....
۸	۱-۵-۲- الکترودهای آنژیمی

فصل دوم: اجزاء سازنده الکترودهای یون گزین

۱۱	۲-۱- تاریخچه استفاده از الکترودهای یون گزین (ISE ها).....
۱۳	۲-۲- اجزای تشکیل دهنده الکترودها با غشاء مایع مبادله کننده.....
۱۳	۲-۲-۱- یونوفر یا حامل.....
۱۵	۲-۲-۲- ماتریس پلیمری.....
۱۶	۲-۳-۲- پلاستی سایزر یا حلال غشاء.....
۱۸	۲-۴-۲- افزودنی یونی.....

فصل سوم: ویژگی الکترودهای یون گزین

۱۰	۱-۳- ویژگی الکترودهای یون گزین
۲۰	۱-۱-۳- مکانیسم پاسخ دهی
۲۱	۱-۱-۱-۳- مدل سیتیکی
۲۲	۱-۱-۲- مدل پتانسیل مرز فازی
۲۲	۱-۱-۳- مدل بارهای مجزا یا مدل غشاء - سطح
۲۵	۱-۲- زمان پاسخ دهی
۲۸	۱-۳- ضرایب گزینش پذیری و روش های تعیین آن
۲۸	۱-۳-۱- گزینش پذیری نیکولسکی - آیزنمن
۳۰	۱-۳-۲- روش محلول مجزا (SSM)
۳۱	۱-۳-۳- روش محلول مختلط (MSM)
۳۲	۱-۳-۳-۱- روش مزاحم ثابت (FIM)
۳۳	۱-۳-۳-۲- روش یون اصلی ثابت (FPM)
۳۴	۱-۳-۴- روش پتانسیل همتا شده (MPM)
۳۵	۱-۳-۵- ضرایب گزینش پذیری بی انحراف
۳۷	۱-۴- حد تشخیص
۳۹	۱-۵- گستره اندازه گیری
۴۱	۲-۱- طول عمر حسگر و محدوده pH
۴۲	۳-۳- برگشت پذیری الکترودهای یون گزین

فصل چهارم: بخش تجربی و مرواری بر خصوصیات لوتسیم

۴۵	۱-۱- مقدمه
۴۵	۱-۱-۱- خصوصیات لوتسیم
۴۵	۱-۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی عنصر لوتسیم
۴۶	۱-۱-۳- کاربردهای لوتسیم
۴۶	۱-۱-۴- اثرات لوتسیم بر روی سلامتی
۴۷	۱-۱-۵- اثرات زیست محیطی لوتسیم
۴۷	۱-۲- مواد
۴۸	۱-۳- وسایل مورد استفاده
۴۸	۱-۴- اندازه‌گیری EMF
۴۹	۱-۵- روش ساخت غشاء و نحوه آماده‌سازی آن
۵۰	۱-۶- بهینه‌سازی غشاء
۵۰	۱-۶-۱- تأثیر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ الکترود
۵۲	۱-۶-۷- آزمایش‌های اولیه
۵۳	۱-۸- دست‌یابی به شرایط بهینه و بحث در مورد آن
۵۳	۱-۸-۱- منحنی کالیبراسیون
۵۴	۱-۸-۲- تأثیر pH بر پاسخ الکترود
۵۵	۱-۸-۳- زمان پاسخ‌دهی و طول عمر الکترود
۵۶	۱-۸-۴- روش تعیین ضریب گزینش پذیری
۵۶	۱-۸-۴-۱- روش پتانسیل انطباق یافته (MPM)
۵۹	۱-۹- کاربردهای تجزیه‌ای
۵۹	۱-۹-۱- تیتراسیون پتانسیومتری به کمک EDTA
۶۰	۱-۹-۲- تعیین فلوراید دهان شویه

۶۰	۴-۳-۳- اندازه‌گیری مستقیم Lu (III) در مخلوط دوتایی.....
۶۱	۴-۴- تعیین یون لوتسیم در نمونه‌های آب.....
۶۲	۴-۱۰- مقایسه و نتیجه‌گیری.....
۶۲	۴-۱۰-۱- مقایسه با الکترودهای طراحی شده اخیر.....
۶۳	۴-۱۰-۲- مقایسه دقیق و صحت روش.....
۶۴	۴-۱۰-۳- نتیجه‌گیری.....

فهرست منابع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲- الکترودهای ساخته شده اخیر برای برخی کاتیون‌های قلیایی - قلیایی خاکی و عناصر واسطه.....	۱۲.....
جدول ۳-۱- مقایسه ضرایب گزینش پذیری پتانسیومتری به دست آمده به وسیله FIM و MSSM و SSM و MPM برای الکترود یون گزین C_s^+	۳۷.....
جدول ۴-۱- بهینه کردن اجزاء مختلف غشاء.....	۵۱.....
جدول ۴-۲- ضرایب گزینش پذیری الکترود طراحی شده.....	۵۸.....
جدول ۴-۳- نتایج تعیین فلوراید در دهان شویه.....	۶۰.....
جدول ۴-۴- تعیین یون لوتسیم در مخلوط‌های دوتایی.....	۶۱.....
جدول ۴-۵- تعیین یون لوتسیم در نمونه‌های آب.....	۶۱.....
جدول ۴-۶- الکترودهای ساخته شده اخیر برای برخی از لانتانیدها.....	۶۲.....
جدول ۴-۷- مقایسه الکترودهای ساخته شده با الکترود لوتسیم.....	۶۳.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- الکترود با غشاء شبیشه ۵	
شکل ۲-۱- الکترود غشایی مبادله کننده مایع ۶	
شکل ۱-۳- الکترود با غشاء جامد ۷	
شکل ۱-۴- حسگر با غشای حساس به گاز CO_2 ۸	
شکل ۱-۵- الکترود آنزیمی حساس به اوره ۹	
شکل ۳-۱- نمایش طرح گونه‌ای از یک سیستم اندازه‌گیری پتانسیومتری با بهره‌گیری از یک الکترود یون گزین ۲۱	
شکل ۳-۲- منحنی اندازه‌گیری زمان پاسخ‌دهی به روش ایستا ۲۷	
شکل ۳-۳- منحنی اندازه‌گیری زمان پاسخ‌دهی به روش پویا ۲۷	
شکل ۳-۴- اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری به روش SSM ۳۱	
شکل ۳-۵- اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری به روش FIM ۳۳	
شکل ۳-۶- اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری به روش MPM ۳۴	
شکل ۳-۷- تعریف حد تشخیص پایینی و بالایی ISE ها به روش آیوپاک ۳۸	
شکل ۳-۸- گستره اندازه‌گیری یک الکترود یون گزین ۴۰	
شکل ۳-۹- منحنی برگشت‌پذیری رفتار یک الکترود یون گزین به روش High to Low – Low to High ۴۲	
شکل ۴-۱- ساختار بلوری عنصر Lu ۴۶	
شکل ۴-۲- عنصر Lu در طبیعت ۴۷	

۴۷ شکل ۴-۳-۴- ساختار یونوفر (DBPM)
۴۹ شکل ۴-۴- ساختار سل مورد استفاده.
۵۰ شکل ۴-۵- ساختار الکترود غشایی تهیه شده.
۵۳ شکل ۴-۶- طیف منطبق شده در طول موج های (۲۵۰-۴۰۰ nm)
۵۴ شکل ۴-۷- نمودار کالیبراسیون یون لوتسیم.
۵۵ شکل ۴-۸- منحنی تغییرات پاسخ الکترود بر حسب تغییرات pH
۵۶ شکل ۴-۹- منحنی پاسخ دینامیکی الکترود به تغییرات غلظتی.
۵۷ شکل ۴-۱۰- نمایش تغییرات ضریب گزینش پذیری به روش MPM در حضور و یا عدم حضور یون های مزاحم
۵۹ شکل ۴-۱۱- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری محلول لوتسیم با محلول ۰.۰۱ مولار EDTA

چکیده:

این پایان نامه بر مبنای طراحی و ساخت حسگرهای یون گزین پتانسیومتری، برای اندازه‌گیری یون

Lu^{+3} بر پایه یونوفر خنثی زیر ارائه شده است:

3,4- Diamino – benzoic acid pyridin – 2- ylmethylen- hydrazide

این الکترود غشایی از پلی‌وینیل کلراید (PVC) و یک شیف باز (DBPM) به عنوان حامل خنثی،

اورتو - نیتروفنیل اکتیل اتر (o-NPOE) به عنوان پلاستی سایزر و سدیم تترا فنیل بورات

(NaTPB) به عنوان افزودنی یونی طراحی و ساخته شد. غشای الکترود پاسخ خطی نسبت به

Lu(III) در محدوده غلظت $(10^{-6} - 10^{-2}) \text{ مولار}$ با شبیه نرنستی برابر mv/decode

$19/9 \pm 0/4$ از خود نشان می‌دهد و دارای حد تشخیص $7 \times 10^{-7} \text{ مولار}$ می‌باشد، تاثیرات ترکیب

غشاء و pH روی پاسخ پتانسیومتری حسگر بررسی شده است. این پاسخ در محدوده pH ۵-۸ تقریباً

ثبت است. زمان پاسخ‌دهی الکترود در حدود ۱۵ ثانیه می‌باشد. حسگر مورد نظر می‌تواند بدون تغییر

قابل توجه در پتانسیل به مدت ۴ هفته مورد استفاده قرار گیرد.

ضرایب گزینش‌پذیری با استفاده از روش پتانسیل همتا شده بدست آمده است و نتایج بدست آمده از

این روش نشان می‌دهد مزاحمت ناچیز است. در حضور چندین یون فلزی حسگر، گزینش‌پذیری

خوبی نسبت به یون لوتسیم (III) نشان می‌دهد.

از این الکترود می‌توان به عنوان الکترود شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری با EDTA استفاده کرد،

همچنین سنسور مورد نظر به منظور اندازه‌گیری فلوئوراید در یک نمونه دهان‌شویه نیز مورد استفاده

قرار گرفته و نتایج قابل قبولی ارائه داده است. حسگر Lu(III) مورد نظر در شرایط آزمایشگاهی به

خوبی قابل استفاده است.

فصل اول

مقدمه‌ای بر الکترودهای یون گزین

۱ - ۱ - مقدمه:

فنون الکتروشیمیایی تجزیه، تأثیر متقابل شیمی و الکتریسیته یعنی اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شوند.

برخلاف بسیاری از اندازه‌گیری‌های شیمیایی، که در درون محلول‌های همگن انجام می‌گیرد فرآیندهای الکتروشیمیایی در حد فاصل الکترود - محلول قرار دارند. تمایز بین انواع مختلف فنون الکتروشیمیایی تجزیه، ناشی از نوع محرک به کار رفته برای کمی‌سازی است دو نوع اساسی از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تجزیه، شامل روش‌های پتانسیومتری و پتانسیوستائی است.

پتانسیومتری یکی از ساده‌ترین روش‌های دستگاهی است. سادگی بنیادین آن به این معنا نیست که کاربرد این روش محدود می‌باشد. حسگرهای پتانسیومتری فرصت بسیار خوبی را برای انجام آنالیزهای صنعتی، زیست محیطی و زیست پزشکی فراهم می‌کنند.

در پتانسیومتری، اطلاعات درباره ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکترود ظاهر می‌شود بدست می‌آید. پتانسیومتری یک روش تجزیه‌ای کلاسیک است با جریانی در حدود صفر (10^{-12} آمپر) که در آن اطلاعات لازم درباره ترکیب نمونه از اندازه‌گیری پتانسیل به وجود آمده در طول یک غشا حاصل می‌شود با این حال گسترش سریع الکترودهای انتخابی جدید و اجزای الکترونیکی بسیار حساس و پایدار در طول چند سال گذشته، گستردۀ کاربردی تجزیه‌ای اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری را به طرز عجیبی توسعه بخشیده است. سرعتی که با آن این زمینه پیشرفت کرده، معیاری از نیاز شیمیدانان

تجزیه‌ای به اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری به عنوان تجزیه‌های سریع، ارزان قیمت و صحیح است در این کار اصول اندازه‌گیری پتانسیومتری، مبتنی بر الکترودهای انتخابی یون، توصیف خواهد شد [۱].

به طور ویژه الکترودهای یون گزین، دامنه کاربرد پتانسیومتری را به شدت گسترش داده‌اند. بر اساس تعریف آیوپاک^۱، الکترودهای یون گزین (ISE)^۲، حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه فیلم‌های نازک یا غشاهای یون گزین هستند که به طور انتخابی به فعالیت الکتروشیمیایی گونه یونی موجود در نمونه پاسخ می‌دهند [۲]. استفاده از ISE‌ها در اندازه‌گیریها نسبت به دیگر روش‌های تجزیه‌ای از مزایای زیادی برخوردار است، نخست اینکه نسبت به سایر روش‌ها از جمله اسپکتروسکوپی جذب اتمی و یا کروماتوگرافی یونی، ساده‌تر و ارزان‌تر بوده، معمولاً دارای گستره غلظتی وسیع می‌باشند و نیز عملکرد آنها تحت تأثیر مزاحمت‌هایی همچون رنگی بودن نمونه قرار نمی‌گیرد همچنین الکترود یون گزین (ISE) به عنوان الکترود یون خالص (SIE)^۳ نیز شناخته می‌شود که مبدل یا حسگری می‌باشد که فعالیت یون خاصی در محلول را تبدیل به پتانسیل الکتریکی می‌کند که می‌تواند توسط ولت‌متر یا pH‌متر اندازه‌گیری شود [۳].

از سوی دیگر ISE‌ها زمان پاسخ‌دهی بسیار کوتاهی دارند و در ابعادی کوچک طراحی می‌شوند با توجه به محدودیت استفاده از این الکترودها، آنها از گستره پاسخ دینامیکی، حساسیت و حد تشخیص مناسبی برخوردارند. الکترودهای یون گزین ابزارهای قابل اعتماد در آنالیزهای شیمیایی (کاتیون‌ها و آئیون‌ها)، دارویی و بیوپزشکی بوده و گزارش شده است که از یک میلیون اندازه‌گیری در روز با الکترودهای یون گزین در دنیا در آزمایشگاههای پزشکی انجام می‌شود [۳].

این الکترودها شامل یک پروپ می‌باشند که یون‌های خاص و گازهای موجود در محلول‌ها را اندازه‌گیری می‌کند.

در کل سنسورهای الکتروشیمیایی رشد بسیار وسیعی در شیمی تجزیه داشته‌اند. یک سنسور مناسب وسیله‌ای است که بتواند پاسخ گزینش‌پذیری نسبت به تغییر غلظت گونه خاص از خود نشان دهد.

^۱- IUPAC

^۲- Ion Selective electrode

^۳- Selective Ion electrode

۱ - ۲ - مباحث نظری الکترودهای یون گزین

طبقه‌بندی الکترودهای یون گزین:

الکترودهای غشایی را با توجه به ساختار غشاء به کار رفته در ساختمانشان می‌توان به پنج گروه زیر تقسیم‌بندی کرد: [۴]

۱ - الکترودهایی با غشاء شیشه

۲ - الکترودهایی با غشاء مایع مبادله‌کننده

۳ - الکترودهایی با غشاء جامد یا الکترودهایی با غشای مت Shank از رسوب

۴ - الکترودهایی با غشاء حساس به گاز

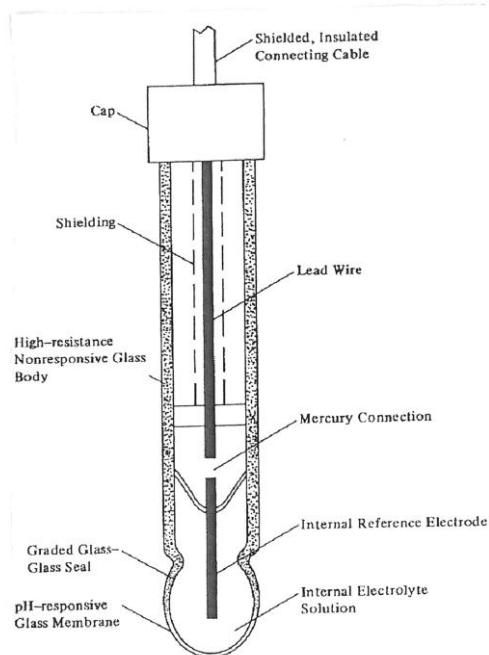
۵ - الکترودهای آنژریمی

۱ - ۲ - ۱ - الکترودهایی با غشاء شیشه^۱:

این نوع الکترود متداول‌ترین نوع الکترودهای غشایی است که اغلب برای تعیین و اندازه‌گیری pH از آن استفاده می‌شود.

اصلی‌ترین قسمت این الکترودها لایه نازکی از شیشه با ساختار ویژه است. این لایه نازک دارای گروه‌های آنیونی ثابت (سیلیکات) و کاتیون‌های متحرک قابل تعویض (کاتیون‌های قلیایی) بوده و می‌تواند به عنوان یک غشاء مبادله‌کننده یون عمل نماید. هنگامی که این غشاء بین دو محلول حاوی کاتیون M^+ (که غشاء نسبت به آن حساس است) با غلظت متفاوت قرار می‌گیرد به دلیل اختلاف نفوذ کاتیون M^+ در درون غشاء و محلول مجاور آن، اختلاف پتانسیلی بین هر یک از دو طرف غشاء و محلول مجاور آنها ایجاد می‌شود مقدار این اختلاف پتانسیل را می‌توان با قرار دادن دو الکترود مرجع در محلول‌های قرار گرفته شده در دو طرف غشاء اندازه‌گیری کرد. مهمترین و اصلی‌ترین مورد استفاده از الکترودهای غشایی شیشه اندازه‌گیری یون هیدرونیوم (H_3O^+) است.

¹ - Glass electrodes



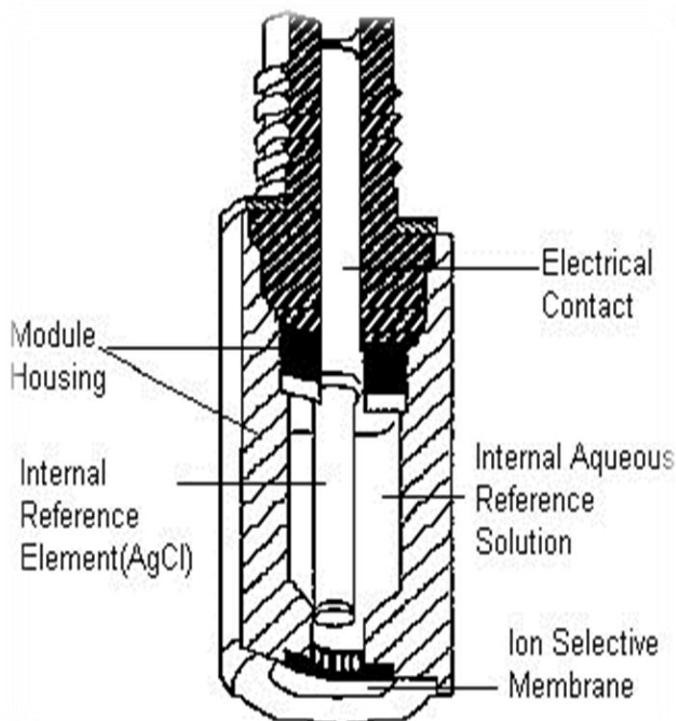
شکل (۱ - ۱) - الکترود با غشاء شیشه

۱ - ۲ - الکترودهایی با غشاء مایع مبادله‌کننده^۱:

در ساختمان غشاء این دسته از الکترودها از یک مبادله‌کننده مایع غیرقابل امتزاج با آب استفاده می‌شود که این مبادله‌کننده یونی می‌تواند به طور انتخابی یون‌های موجود در محلول را مبادله کند این الکترودها از نظر ساختار شباهت زیادی به الکترودهای غشاء شیشه دارند با این تفاوت که در آنها به جای یک لایه نازک شیشه‌ای از یک لایه پلیمری آب گریز حاوی مبادله‌کننده مایع غشاء استفاده شده است. این مبادله‌کننده یونی (یونوفر) به طور معمول به دلیل وجود گروه‌های عاملی دهنده الکترون و یا داشتن حفره با اندازه‌های معین برهمکنش خاص و انتخابی با آنالیت خواهد داشت در این الکترودها، مبادله‌کننده مایع، درون غشاء نازکی از یک پلیمر آبگریز (به طور معمول پلی‌وینیل کلراید) قرار داده شده است. غشاء در انتهای یک سل شیشه‌ای قرار می‌گیرد و در اطراف این غشاء

^۱ - Liquide exchanger membrane electrodes

محلول‌هایی از یون آنالیت قرار می‌گیرد تا تعادل تبادل یون برقرار شود به این عمل در اصطلاح آماده‌سازی^۱ گفته می‌شود.



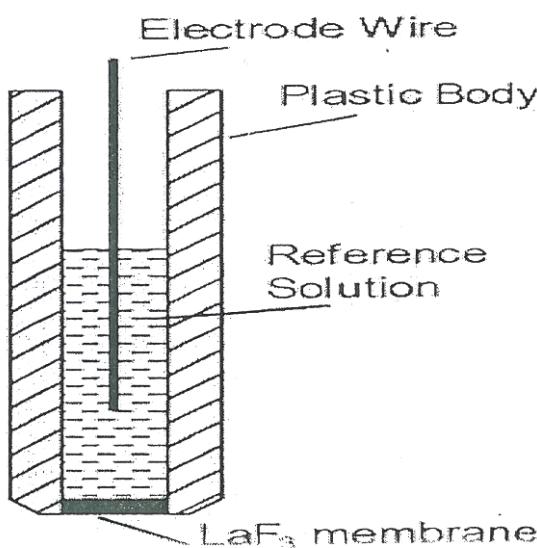
شکل (۱ - ۲) - الکترود غشایی مبادله‌کننده مایع

۱ - ۲ - ۳ - الکترودهایی با غشاء جامد:

در ساختار این الکترودها از نمک‌های کم محلول دارای محلهای آنیونی و کاتیونی مختلف استفاده شده است. یکی از نکات بسیار مهمی که در ساختن غشاها جامد باید به آن توجه شود، استفاده از روش‌های مخصوصی است که طی آن غشاء تهیه شده استحکام بالا، هدایت الکتریکی مناسب و مقاومت لازم را در برابر ساییدگی و خوردگی داشته باشد به طور مثال از ترکیب باریم برای ساختن الکترود غشایی برای یون سولفات و یا از هالوژنهای نقره برای تهیه الکترود غشایی حساس به یون‌های هالوژن استفاده شده است.

¹ - Conditioning

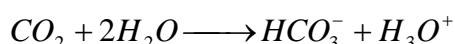
یک نمونه بسیار مهم از الکترودهای یون‌گزین با غشاء جامد، الکترود یون‌گزین فلوئورید می‌باشد که استفاده از نمونه تجاری آن در آنالیزهای کلینیکی و صنعتی و ... بسیار معمول است. در این الکترود در pH های بالا احتمال دخالت OH وجود دارد در pH های پایین نیز F به HF تبدیل می‌شود که الکترود به آن حساس می‌باشد در شکل زیر شمایی کلی از آن نشان داده شده است.



شکل (۱ - ۳) - الکترود با غشاء جامد

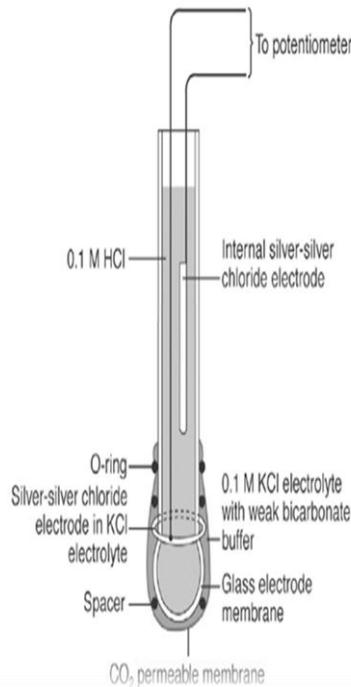
۱ - ۲ - ۴ - الکترودهایی با غشاء حساس به گاز^۱:

به این دسته از حسگرها الکترود نوع دوم هم گفته می‌شود زیرا در این حسگرها ابتدا فعالیت محصول یک واکنش شیمیایی بین گاز مورد نظر و ترکیبات دیگر اندازه‌گیری می‌شود و سپس این مقدار به فعالیت آنالیت ارتباط داده می‌شود. این الکترود در اصل برای سنجش دی‌اکسید کربن ساخته شده است. برای ساختن الکترود حساس به گاز CO₂، الکترودی از شیشه حساس به یون H₃O⁺ به کار می‌برند که در محلولی از کربنات هیدروژن سدیم قرار دارد و این محلول با گاز CO₂ مجاور می‌باشد که در اثر این مجاورت تعادل زیر جایه‌جا شده و فعالیت یون H₃O⁺ تغییر می‌کند:



^۱ - Gas sensing electrode

که میزان تغییرات فعالیت H_3O^+ هم متناسب با غلظت و فعالیت CO_2 محلول می‌باشد و از روی تغییر پتانسیلی که در الکترود حساس به H_3O^+ در اثر تغییر فعالیت H_3O^+ ایجاد می‌گردد و با توجه به وابسته بودن تغییرات مناسب H_3O^+ به غلظت CO_2 محیط، می‌توان غلظت CO_2 را اندازه‌گیری نمود.

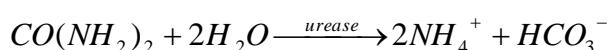


شکل (۱ - ۴) - حسگر با غشای حساس به گاز CO_2

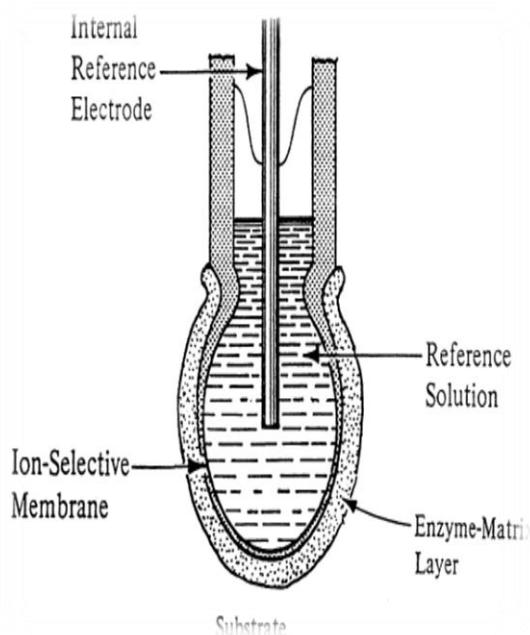
۱ - ۲ - ۵ - الکترودهای آنزیمی:

الکترودهای آنزیمی و سایلی هستند که در آنها آنالیت یا یک سوبسترا (که جزء عملکننده نامیده می‌شود) است و یا محصول واکنش آنزیمی است که به صورت پتانسیومتری و یا آمپرومتری تشخیص داده می‌شود.

از این حسگرها در تعیین مقدار سوبستراهای مربوط به آنزیم‌ها استفاده می‌شود. از نمونه‌های شاخص این حسگرها الکترود اوره است. در این الکترود مولکول‌های اوره توسط آنزیم اوره آز¹ به آمونیاک تبدیل می‌شود و پس از آن از حسگر حساس به گاز آمونیاک برای اندازه‌گیری استفاده می‌شود. الکترود شناساگر در این الکترود، در واقع الکترود شیشه حساس به یک یون یک ظرفیتی مثل NH_4^+ است که در آن یک لایه ژلی از آنزیم اوره آز قرار داده شده است و در این لایه در اثر مجاورت با محلول حاوی اوره واکنش هیدرولیز سریع نیز اتفاق می‌افتد:



در اثر تغییر غلظت NH_4^+ پتانسیل الکترود شیشه حساس به آن تغییر کرده و با توجه به متناسب بودن غلظت NH_4^+ به غلظت اوره موجود در محلول (معادله فوق) و از میزان این تغییر پتانسیل می‌توان مقدار اوره محلول را تعیین کرد. شکل زیر نمایی از یک الکترود حساس به اوره را نشان می‌دهد.



شکل (۱ - ۵) – الکترود آنزیمی حساس به اوره

¹ - Urease electrode

فصل دوم

اجزای سازنده الکتروودهای

یون گزین