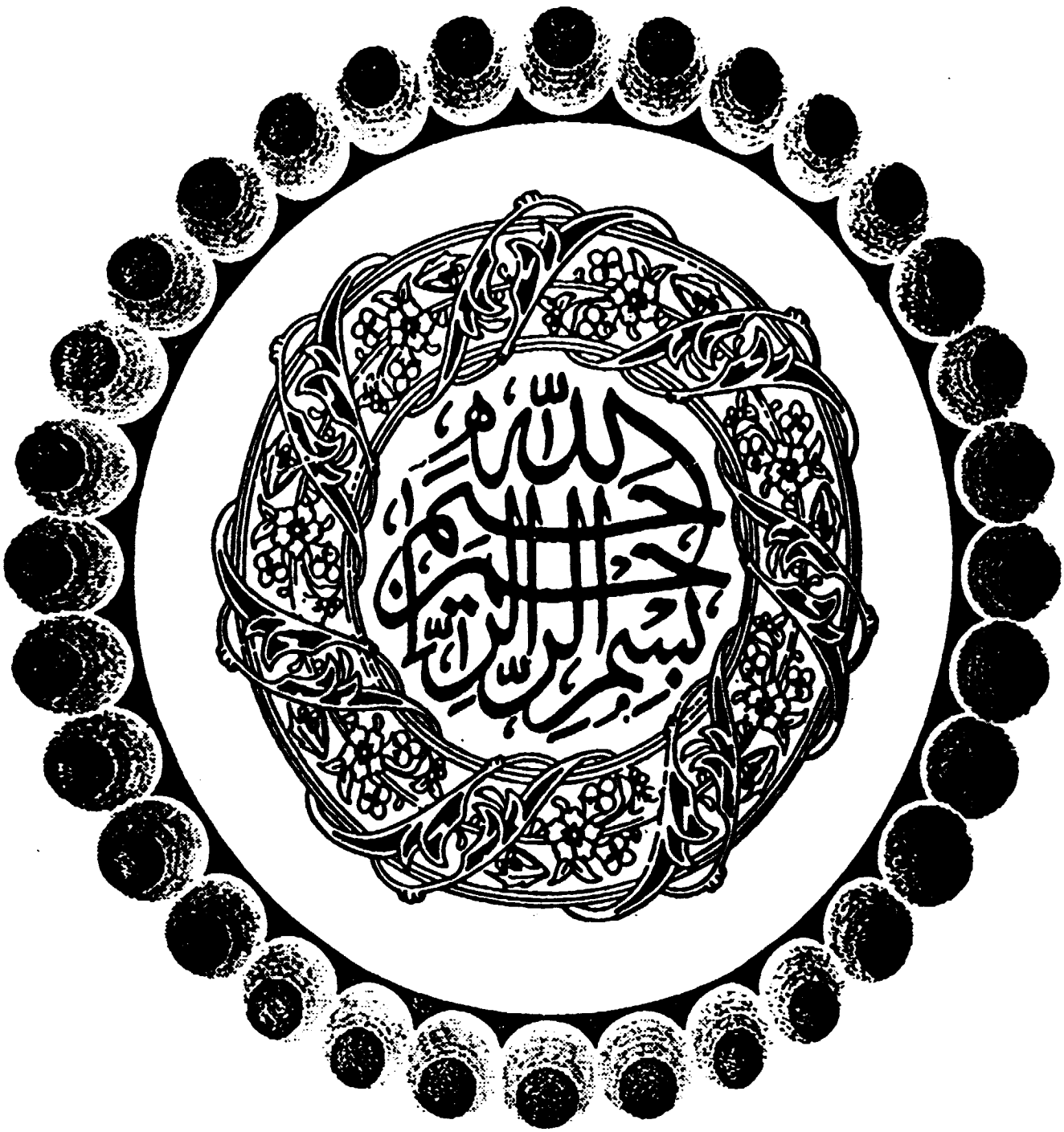

٢٧٨٩١

۱۳۸۰ /۸/ ۱۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه شده در مرکز

دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم-گروه شیمی

پایان نامه

کارشناسی ارشد-شیمی تجزیه

عنوان:

تهیهٔ الکترودهای غشائی:

I) حساس به یون روی بر اساس ترکیب تترا (۲-آمینوفنیل) پورفیرین

II) حساس به یون آلومینیم بر اساس ترکیب فسفران

استاد راهنما:

دکتر علیرضا فخاری زواره

استاد مشاور:

دکتر مجتبی شمسی پور

014334

۳/۸۹۱

نگارش:

خدیجه قنبری

زمستان ۱۳۷۹

۳/۸۹۱

بسمه تعالی

تاریخ .....
شماره .....
پیوست.....

صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

****

با تائیدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم خدیجه قنبری رشته شیمی تحت عنوان :

« تهیه الکترودهـــای غشائی : ۱- روی براساس ترکیب تترا (2- آمینو فنیل) پور فیرین ۲- آلومینیم براساس ترکیب فسفران . »

کـه در تاریخ ۷۹/۱۱/۱۲ با حضور هیات محترم داوران دردانشگاه شهید بهشتی برگزار گردید به شرح زیراست ./ب

☑ قبول (با درجه : عالی امتیاز: ۱۹/۴) ☐ دفاع مجدد ☐ مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸) ۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶)

۳- خوب (۱۵/۹۹-۱٤) ٤- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

۵- غیر قابل قبول (کمتر از ۱۲)

هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء

****

۱- استاد راهنما	دکترعلیرضا فخاری زواره	استادیار	
۲- استاد مشاور	دکترمجتبی شمسی پور	استاد	
۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	دکتر ناهید مشکوری نجفی	استادیار	
٤- استاد ممتحن	دکتر احمد روح الهی	استادیار	
۵- استاد ممتحن	دکتر سید مجتبی قدیری	استاد	

محمد مهدی طهرانچی

معاون تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم

تقدیم به

پدر بزرگوار و مادر فداکارم، به پاس زحماتی که در طول تحصیل و زندگی برایـم متحمل شدند و به من هستی و توانایی پای نهادن در راه علم را بخشیدند.

همسر عزیز و مهربانم که وجودش پشتوانه ای بود بر تلاشم و موفقیت امروزم به پشتگرمی و محبت بی پایان اوست.

خانواده ام که قلبم مالامال از عشق و محبت ایشان است.

قدردانی و سپاس:

با سپاس بی حد به درگاه ایزد منان و درود بی پایان به پیامبر عظیم الشان و خاندان پاکش که همگی چراغ هدایت بر افروختند تا انسان را از تاریکیهای جهل و گمراهی برهانند و به شاهراه سعادت و نیکبختی رهنمون شوند.

بر خود لازم میدانم که از خانواده خوب وعزیزم که در تمام مراحل زندگی بخصوص در راه تحصیل علم همواره از الطاف بی دریغشان بهره مند بوده ام تشکر و قدردانی نمایم چرا که کوچکترین موفقیت خود را مرهون محیط گرم و صمیمی خانوادهٔ مهربانم میدانم.

از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر فخاری که دلسوزیها و راهنماییهای ارزنده شان همواره راهگشای من بوده کمال تشکر را دارم و از پروردگار یکتا طول عمر ، سعادت و موفقیت روزافزون را برای ایشان آرزو دارم.

از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر شمسی پور که علیرغم مشغلهٔ فراوان قبول زحمت کرده و مشاورهٔ این پایان نامه را بر عهده گرفتند کمال تشکر را دارم و همچنین از سایر اعضای هیات داوران : جناب آقای دکتر قدیری، دکتر روح الهی و سر کار خانم دکتر مشکوری نهایت تشکر را دارم.

از دوستان و همکاران گرامی و ارجمندم خانمها: مریم بردبار، شبنم سلیمی، منیژه ایمنی، نسترن منوچهری، مریم کمالی پور. پریسا رجبعلی جماعت وسایر دوستان که همواره از الطاف و کمکهای بی دریغشان برخوردار بوده ام و همچنین از سرکار خانم کهن خاکی که در این مدت از هیچ لطفی در حق اینجانب دریغ ننموده اند صمیمانه تشکر و قدردانی میکنم.

چکیده

امروزه الکترودهای انتخابگر یون به طور گسترده به عنوان وسایلی ساده و ارزان در اندازه گیریهای سریع، دقیق و گزینشی بسیاری از کاتیونها و آنیونها بکار برده می شوند. علی رغم نیاز به حسگر برای اندازه گیری یون Al^{3+}, Zn^{2+} در نمونه های صنعتی، کلینیکی و محیط زیستی تعداد انگشت شماری از آنها گزارش شده است.

در کار حاضر الکترود غشایی از جنس PVC حاوی تترا (۲- آمینوفنیل) پورفیرین برای یون روی (II) تهیه شده است که در یک محدودهٔ وسیعی از غلظت(۵×۱۰^{-۵}- ۱×۱۰^{-۱}) پاسخ خطی با شیب ۲/ ۰ ± ۲۶/۵(mv/decade) را نشان می دهد. حسگر مذکور گزینش پذیری خوبی برای یون روی نسبت به سایر یونها داشته و می تواند در محدودهٔ pH (۶-۳) مورد استفاده قرار بگیرد. الکترود دارای زمان پاسخ ۱۰ ثانیه برای غلظتهای بیشتر از $۱۰^{-۳}$ مولار می باشد و بدون تغییر قابل ملاحظه ای در پتانسیل برای مدت حداقل ۸ ماه مورد استفاده قرار گرفته است. حسگر پیشنهادی به عنوان یک الکترود شناسگر در تیتراسیون پتانسیومتری یون روی با EDTA بکار رفته است. همچنین از آن در اندازه گیری مستقیم روی در یک نمونهٔ دارویی استفاده شده و نتایج آن با نتایج حاصل از روش جذب اتمی تطابق خوبی داشته است.

هچنین الکترود غشایی از جنس PVC حاوی N - [(Z)- ۲-کلرو -۲- (۱- هیدروکسی -۱ و ۱و ۱- تری فنیل فسفورانیل) -۱- اتنیل] -٤- ایزوپروپیل -۱- بنزن سولفونامید برای یون آلومینیم (III) تهیه شده است که در محدودهٔ غلظتی ۱×۱۰^{-۱} - ۷×۱۰^{-۵} M پاسخ خطی باشیب ۰/ ۵ ± ۲۰/٤(mv/decade) را نشان می دهد. الکترود دارای زمان پاسخ کمتر از ۱۰ ثانیه می باشد و بدون تغییر قابل ملاحظه ای در پتانسیل برای مدت ۵ ماه مورد استفاده قرار گرفته است. حسگر پیشنهادی گزینش پذیری خوبی برای یون آلومینیم (III) نسبت به سایر یونها داشته و می تواند در محدودهٔ pH (۵/۰-۳/۵) مورد استفاده قرار بگیرد. حسگر مذکور به عنوان یک الکترود شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری یون آلومینیم (III) با NaF بکار رفته است. همچنین از آن در اندازه گیری مستقیم آلومینیم (III) در چند نمونهٔ حقیقی استفاده شد و نتایج حاصل از آن با نتایج روش جذب اتمی تطابق خوبی داشته است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فهرست جداول ..... د

فهرست شکل ها ..... ه

کلمات اختصاری ..... و

مقدمه ۱

فصل اول: الکترود انتخابگر یون بر اساس غشاء PVC ۷

۱-۱- ویژگیهای الکترودهای انتخابگر یون ۸

۱-۱-۱- مکانیسم پاسخ الکترود ۸

۱-۱-۲- گزینش پذیری و روش های تعیین ضرایب آن ۱٤

۱) روش محلول مجزا ۱۷

۲) روش مزاحمت ثابت ۱۸

۳) روش یون اولیه ثابت ۱۹

٤) روش دو محلول ۲۰

۵) روش پتانسیل همتا شده ۲۰

۱-۱-۳- حد تشخیص ۲۲

۱) حد تشخیص پایین ۲۳

۲) حد تشخیص بالا ۲٤

۱-۱-٤- گسترهٔ اندازه گیری ۲٦

۱-۱-۵- زمان پاسخ دهی ۲۸

۱-۲- اجزاءغشاء ۳۰

۱-۲-۱- یون دوست ۳۰

۱-۲-۲- پلاستی سایزر ۳۳

۱-۲-۳- افزودنیهای یونی ۳۵

عنوان | صفحه

۱-۲-٤-شبکه پلیمری... ..... ۳۷

فصل دوم: الکترود انتخابگر روی (II) بر اساس غشاء PVC حاوی

ترا (۲- آمینوفنیل) پورفیرین ۳۹

۲-۱- مقدمه ٤۰

۲-۲- آزمایشها ٤۱

۲-۲-۱- مواد ٤۱

۲-۲-۲-وسایل ٤۲

۲-۲-۳- تهیهٔ غشاء الکترود ٤۲

۲-۳- بحث و نتیجه گیری..... ٤۳

۲-۳-۱- تأثیر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ الکترود ٤۳

۲-۳-۲- تأثیر غلظت محلول داخلی بر پاسخ الکترود..... ٤٥

۲-۳-۳- منحنی کالیبراسیون..... ٤٥

۲-۳-٤- آماده سازی، زمان پاسخ و طول عمر الکترود..... ٤٦

۲-۳-٥- تأثیرpH بر پاسخ الکترود ٤٦

۲-۳-٦- گزینش پذیری الکترود ٤۷

۲-۳-۷- تکرار پذیری الکترود..... ٤۸

۲-۳-۸- تأثیر محلول غیر آبی بر پاسخ الکترود..... ..... ٤۸

۲-٤- کاربردهای عملی الکترود..... ..... ٤۸

۲-٤-۱- کاربرد الکترود در آزمایشگاه ٤۸

۲-٤-۲- کاربرد الکترود در اندازه گیری روی در یک نمونه حقیقی..... ٤۹

جداول و نمودارها ٥۰

فصل سوم: الکترود انتخابگر یون آلومینیم (III) بر اساس غشاء PVC حاوی

N-[(z) -۲- کلرو-۲-(۱- هیدروکسی- ۱و ۱و ۱- تری فنیل فسفورانیل)

-۱- اتینل] ٤- ایزوپروپیل -۱- بنزاین سولفونامید ٦٦

عنوان **صفحه**

۳-۱- مقدمه ٦٧
۳-۲- آزمایشها..... ٦٩
۳-۲-۱- مواد..... ٦٩
۳-۲-۲- وسایل..... ۷۰
۳-۲-۳- تهیه غشاء الکترود..... ۷۰
۳-۳- بحث و نتیجه گیری..... ۷۱
۳-۳-۱- تأثیر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ الکترود..... ۷۱
۳-۳-۲- تأثیر غلظت محلول داخلی بر پاسخ الکترود..... ۷۲
۳-۳-۳- منحنی کالیبراسیون ۷۳
۳-۳-٤- آماده سازی، زمان پاسخ و طول عمر الکترود..... ۷۳
۳-۳-٥- تأثیر pH بر پاسخ الکترود..... ۷٤
۳-۳-٦- گزینش پذیری الکترود ۷٤
۳-۳-۷- تکرار پذیری الکترود..... ۷٥
۳-۳-۸- تأثیر محلولهای غیر آبی ۷٦
۳-٤- کاربردهای عملی الکترود ۷٦
۳-٤-۱- کاربرد الکترود در آزمایشگاه ۷٦
۳-٤-۲- کاربرد الکترود برای اندازه گیری آلومینیم در چند نمونهٔ حقیقی..... ۷۷
جداول و نمودارها..... ۷۸
مراجع..... ۹٤

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول (۲-۱)- بهینه کردن اجزای مختلف غشاء..... ۵۱

جدول (۲-۲)- تأثیر غلظتهای مختلف محلولهای داخلی بر پاسخ الکترود..... ۵۲

جدول (۲-۳)- پتانسیل برای محلول 10^{-3} مولار Zn^{2+} در طی هشت ماه بعد از ساخت.....۵۵

جدول (۲-٤)- تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون Zn^{2+} ٥٦

جدول (۲-۵)- پتانسیل الکترود در حضور محلول 10^{-3} مولار یون روی و غلظت های مختلف از یونهای دیگر..... ۵۷

جدول (۲-٦)- ضریب گزینش پذیری K_{ij} مربوط به یون های مزاحم ٦۲

جدول (۲-۷)- پتانسیل الکترود در حضور محلول 10^{-3} مولار روی نیترات و غلظتهای مختلف از نمکهای پتاسیم آنیون های دیگر..... ٦۳

جدول (۲-۸)- تکرارپذیری الکترود حساس به یون روی(II)..... ٦۳

جدول (۲-۹)- نتایج اندازه گیری Zn^{2+} در نمونهٔ دارویی..... ٤۹

جدول (۳-۱)- بهینه کردن اجزای مختلف غشاء..... ۷۹

جدول (۳-۲)- تأثیر غلظتهای مختلف محلولهای داخلی بر پاسخ الکترود..... ۸۰

جدول (۳-۳)- پتانسیل برای محلول 10^{-3} مولار Al^{3-} در طی پنج ماه بعد از ساخت ۸۳

جدول (۳-٤)- تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون Al^{3+} ۸٤

جدول (۳-۵)- پتانسیل الکترود در حضور محلول 10^{-3} مولار یون آلومینیم (III) و غلظتهای مختلف از یونهای دیگر..... ۸۵

جدول (۳-٦)- ضریب گزینش پذیری K_{ij} مربوط به یونهای مزاحم..... ۹۰

جدول (۳-۷)- پتانسیل الکترود در حضور محلول 10^{-3} مولار آلومینیم نیترات و غلظتهای مختلف از نمکهای پتاسیم آنیون های دیگر.....۹۱

جدول (۳-۸)- تکرارپذیری الکترود حساس به یون آلومینیم(III).....۹۱

جدول (۳-۹)- نتایج اندازه گیری یون آلومینیم در چند نمونهٔ حقیقی.....۷۸

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل (۱-۱)- شمایی از تعادل بین نمونه، غشاء انتخابگر یون و محلول داخلی ٤

شکل (۱-۲)- شکل الکترود غشایی و مجموعهٔ پیل.....٥

شکل (۱-۳)- دسته بندی غشاء های انتخابگر یون بر اساس نوع بار آنها.....۱۳

شکل (۱-٤)- تعیین ضرایب نیکولسکی با روش محلول مجزا (SSM) ۱۸

شکل (۱-٥)- تعیین ضرایب نیکولسکی با روش مزاحمت ثابت (FIM) ۱۹

شکل (۱-٦)- تعیین ضرایب گزینش پذیری با روش پتانسیل همتا شده (MPM) ۲۲

شکل (۱-۷)- اندازه گیری حد بالا و پایین تشخیص به روش آیوپاک..... ۲۳

شکل (۱-۸)- نشت جزء C در لایهٔ نرنستی..... ۳۳

شکل (۱-۹)- مثالهایی از افزودنیهای آنیونی و کاتیونی و ضرایب توزیع آنها بین آب و غشاء ۳٦

شکل (۲-۱)- تأثیر غلظت های مختلف محلولهای داخلی بر پاسخ الکترود..... ۵۲

شکل (۲-۲)- منحنی کالیبراسیون برای الکترود حساس به روی (II) ۵۳

شکل (۲-۳)- روند تغییر پتانسیل با زمان محلول 10^{-3} مولار Zn^{2+} ٥٤

شکل (۲-٤)- تأثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون Zn^{2+} ٥٦

شکل (۲-٥)- پاسخ الکترود در حضور محلول 10^{-3} مولار یون روی و غلظتهای مختلف از یونهای دیگر..... ٦١-٥٨

شکل (۲-٦)- تأثیر محلول غیر آبی بر پاسخ الکترود ٦٤

شکل (۲-۷)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری ۲۰/۰ میلی لیتر محلول $1/00 \times 10^{-3}$ مولار یون روی با محلول ۰/۲۰ مولار EDTA ٦٥

عنوان **صفحه**

شکل (۳-۱)- تأثیر غلظت های مختلف محلولهای داخلی بر پاسخ الکترود..... ۸۰
شکل (۳-۲)- منحنی کالیبراسیون برای الکترود حساس به آلومینیوم (III)..... ۸۱
شکل (۳-۳)- روند تغییر پتانسیل با زمان ۸۲
شکل (۳-٤)- تاثیر pH بر پاسخ الکترود در حضور یون Al^{3+} ۸٤
شکل (۳-۵)- پاسخ الکترود در حضور محلول 10^{-3} مولار یون آلومینیوم وغلظتهای
مختلف از یونهای دیگر ۸۹-۸٦
شکل (۳-٦)- تأثیر محلول غیر آبی بر پاسخ الکترود ۹۲
شکل (۳-۷)- منحنی تیتراسیون پتانسیومتری ۱۵/۰ میلی لیتر محلول $10^{-2} \times 1/00$مولار
یون آلومینیوم (III) با محلول ۱/۰۰ مولار NaF ۹۳

کلمات اختصاری

اتیلن دی آمین تتراستیک اسید	EDTA
ارتونیتروفنیل اکتیل اتر	o-NPOE
استوفنون	AP
اسید اولئیک	OA
بنزیل استات	BA
تتراهیدروفوران	THF
پلی و ینیل کلرید	PVC
حد تشخیص	DL
حد تشخیص بالا	UDL
حد تشخیص پایین	LDL
دی اکتیل فتالات	DOP
دی بوتیل فتالات	DBP
روش پتانسیل همتا شده	MPM
روش محلول مجزا	SSM
روش محلول مخلوط	MSM
روش مزاحمت ثابت	FIM
سدیم تترافنیل بورات	NaTPB

مقدمه

مقدمه

الکترودهای انتخابگر یون، از زمان کارهای کولتوف[1] در سال ۱۹۳۷ شناخته شده اند ولی تا هنگام نشر مقاله های پونگور[2] در سال ۱۹۶۱ توجه کمی به آنها معطوف شده است. پیشرفت الکترود فلوئورید در سال ۱۹۶۶ به خواسته ای بزرگ دربارهٔ ارائهٔ روشی مناسب جهت اندازه گیری یونهای فلوئورید موجود در آبهای شرب جواب داد [۱].

در سال ۱۹٦٤ پس از اینکه Pressmann و Moore کشف کردند که برخی از آنتی بیوتیکها نقش انتقال یون[3] را در میتوکندریها[4] به عهده دارند [۳]، Stefanac و Simon در سال ۱۹٦٦ نشان دادند که این پدیده اساساً به علت تشکیل انتخابی کمپلکس بین این ترکیبات و برخی از کاتیونها می باشد [٤ و ۳]. آنها اولین الکترود انتخابگر یون متکی بر حاملهای خنثی را معرفی کردند و ثابت کردند که این آنتی بیوتیکها در محیط خارجی گزینش پذیری شبیه به محیط داخلی سلولی نشان می دهند.

در همان زمان، Pedersen [٦و٥] و Lehn [۸ و۷] پلی اترهای ماکروسیکل و ترکیبات ماکروهتروبی سیکل را سنتز کردند و نشان دادند که آنها به عنوان عوامل کمپلکس دهنده برای یونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی عمل می کنند.

1- Kolthoff
2- Pungor
3 - Ion Transport
4- Mitochondria