

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت و تعیین خصوصیات یک حسگر نوری جدید برای
اندازه گیری یونهای پالادیوم (II) با استفاده از واکنشگر
۱- (۲- تیازولیل آزو) -۲- نفتول

صفورا کاویان

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر ناصر گودرزی

آذر ۱۳۸۹

چکیده :

هدف از کار تحقیقی حاضر طراحی و ساخت یک حسگر نوری جدید برای اندازه گیری یون پالادیوم (II) می باشد. برای ساخت این حسگر، واکنشگر ۱- (۲- تiazolil آزو) -۲- نفتول^۱ روی فیلم پلیمری تری استات سلولز تثبیت گردید. پالادیوم (II) با لیگاند تثبیت شده روی سطح فیلم در محیط اسیدی $10^{-2} \times 10^{-2}$ مولار هیدروکلریک اسید، کمپلکس تشکیل می دهد و میزان جذب در طول موج ۶۶۰ نانومتر افزایش یافته که این افزایش با غلظت یون پالادیوم (II) متناسب است. رابطه بین اختلاف جذب و غلظت پالادیوم (II) در محدوده ی غلظتی $2/6 \times 10^{-4}$ - $4/7 \times 10^{-6}$ مولار خطی است. حد تشخیص روش برابر با $10^{-6} \times 3/26$ مولار (معادل $0/35$ میلی گرم بر لیتر) با زمان پاسخ ۱۰ دقیقه است. این حسگر با قرار گرفتن داخل محلول اتیلن دی آمین به مدت ۴ ثانیه و سپس قرار گرفتن در داخل محلول TAN با غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار به مدت ۵ ثانیه تا ۱۵ مرتبه قابل بازیابی است. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری تکراری غلظت های $7/5 \times 10^{-6}$ ، $8/5 \times 10^{-5}$ و $2/2 \times 10^{-4}$ مولار پالادیوم (II)، به ترتیب $7/3\%$ ، $8/4\%$ و $5/2\%$ بدست آمد. این حسگر تکرار پذیری و تکثیر پذیری مناسبی را نشان داده و زمان عمر آن ۶ هفته می باشد. حسگر ارائه شده از گزینش پذیری خوبی برخوردار است و اکثر آنیونها و کاتیونها در اندازه گیری پالادیوم مزاحمت ندارند. همچنین حسگر ارائه شده، برای اندازه گیری پالادیم (II) در نمونه های آلیاژی سنتزی و آب شهر با موفقیت به کار برده شد.

لغات کلیدی : حسگر نوری، اسپکتروفتومتر، ۱- (۲- تiazolil آزو) -۲- نفتول، پالادیم (II)

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- اهمیت و کاربردهای پالادیوم
۲	۱-۱-۱- ویژگیها
۲	۱-۱-۲- ترکیبات پالادیوم
۳	۱-۱-۳- کاربردهای پالادیوم
۳	۱-۱-۳-۱- کاربرد پالادیوم در تکنولوژی الکتریکی و الکترونیکی
۴	۱-۱-۳-۲- کاربرد پالادیوم در دندانسازی و دندانپزشکی
۴	۱-۱-۳-۳- کاربرد پالادیوم به عنوان کاتالیست آگروز پالادیوم
۴	۱-۱-۳-۴- کاربرد پالادیوم به عنوان کاتالیست در فرآیندهای شیمیایی
۴	۱-۱-۴- نقش زیست شناختی
۵	۱-۱-۵- سطوح محیطی
۶	۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده

فصل دوم: تئوری

۸	۱-۲- انواع حسگرهای شیمیایی
۸	۱-۱-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی
۹	۱-۱-۲-۱- حسگرهای آمپرومتری
۹	۱-۱-۲-۲- حسگرهای هدایت سنجی
۱۰	۱-۱-۲-۳- حسگرهای پتانسیومتری
۱۰	۱-۱-۲-۴- حسگرهای گرمی
۱۱	۱-۱-۲-۵- حسگرهای گرمایی
۱۲	۱-۱-۲-۶- حسگرهای نوری
۱۲	۱-۲-۲- حسگرهای شیمیایی نوری
۱۳	۱-۲-۲-۱- حسگرهای نوری برگشت پذیر و برگشت نا پذیر
۱۳	۱-۱-۲-۲- حسگرهای نوری برگشت پذیر
۱۵	۱-۱-۲-۳- حسگرهای نوری برگشت ناپذیر
۱۶	۱-۲-۲-۲- حسگرهای نوری یونی
۱۶	۱-۲-۲-۲- حسگرهای نوری فیبر نوری
۱۷	۱-۲-۲-۲- حسگرهای نوری با صفحه حساس

۱۹	۳-۲-۲-۲- حسگرهای نوری جریان پیوسته
۱۹	۴-۲-۲-۲- حسگرهای نوری هادی موج
۱۹	۳-۲- قانون بیر در حسگرهای نوری
۲۰	۴-۲- پلیمرها و کاربرد آنها در حسگر نوری
۲۰	۱-۴-۲- مزایا و اهمیت پلیمرها
۲۱	۲-۴-۲- انواع پلیمرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری
۲۱	۱-۲-۴-۲- پلیمرهای چربی دوست
۲۱	۲-۲-۴-۲- پلیمرهای یونی
۲۱	۳-۲-۴-۲- پلیمرهای آب دوست
۲۲	۵-۲- روش های تثبیت واکنشگر
۲۲	۱-۵-۲- تثبیت فیزیکی
۲۳	۲-۵-۲- تثبیت کووالانسی
۲۳	۳-۵-۲- تثبیت الکترو استاتیکی
۲۴	۶-۲- حسگرهای توده ای و سطحی
۲۴	۷-۲- بررسی مشخصه های حسگر
۲۴	۱-۷-۲- بازیابی و برگشت پذیری حسگر
۲۵	۲-۷-۲- پایداری حسگر
۲۵	۳-۷-۲- زمان عمر حسگر
۲۵	۴-۷-۲- تکرارپذیری و تکثیرپذیری حسگر

فصل سوم: نتایج و بحث

۲۷	۱-۳- دستگاه های مورد استفاده
۲۷	۱-۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده
۲۷	۲-۱-۳- محلولهای بکاررفته و طرز تهیه آنها
۲۸	۳-۱-۳- تهیه غشاء
۲۹	۴-۱-۳- تعیین طول موج ماکزیمم
۳۲	۵-۱-۳- روش کار در بهینه سازی و اندازه گیری پالادیوم (II) توسط حسگر
۳۲	۶-۱-۳- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر در اندازه گیری پالادیوم (II)
۳۳	۷-۱-۳- بررسی اثر pH
۳۵	۸-۱-۳- بررسی اثر نوع اسید
۳۶	۹-۱-۳- بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN

- ۳۸-۱-۳-۱۰ بررسی اثر زمان تثبیت.....
- ۴۰-۱-۳-۱۱ بررسی اثر زمان هیدرولیز.....
- ۴۱-۱-۳-۱۲ بررسی زمان پاسخ حسگر.....
- ۴۳-۱-۳-۱۳ بررسی اثر قدرت یونی.....
- ۴۵-۱-۳-۱۴ نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
- ۴۵-۱-۳-۱۵ رسم منحنی کالیبراسیون.....
- ۴۸-۱-۳-۱۶ دقت و صحت روش.....
- ۴۹-۱-۳-۱۷ حد تشخیص روش.....
- ۵۰-۱-۳-۱۸ بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر پالادیوم (II).....
- ۵۲-۱-۳-۱۹ بررسی پایداری حسگر پالادیوم (II).....
- ۵۶-۱-۳-۲۰ بررسی زمان عمر حسگر پالادیوم (II).....
- ۶۰-۱-۳-۲۱ بررسی تکرارپذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگر.....
- ۶۳-۱-۳-۲۲ بررسی اثر مزاحمتها.....
- ۶۴-۱-۳-۲۳ کاربرد روش در نمونه های حقیقی.....

فصل چهارم: نتیجه گیری و آینده نگری

- ۶۹-۴-۱-۱ حسگر پیشنهادی برای اندازه گیری پالادیوم (II).....
- ۷۲-۴-۱-۱-۱ ارقام شایستگی روش.....
- ۷۳-۴-۱-۲ تجزیه نمونه های حقیقی.....
- ۷۳-۴-۱-۳ بازیابی حسگرهای ساخته شده.....
- ۷۳-۴-۱-۴ پایداری حسگر.....
- ۷۴-۴-۱-۵ زمان عمر حسگر.....
- ۲-۴-۲ مقایسه روش پیشنهادی با روش حسگر شیمیایی نوری موجود
- ۷۴-۴-۱-۳ برای اندازه گیری پالادیوم.....
- ۷۵-۴-۳ نتیجه گیری.....
- ۷۵-۴-۴ آینده نگری.....
- ۷۶- منابع و مراجع.....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
	فصل دوم: تئوری
۱۷-۱-۲	چهار نوع اپتود یون گزین.....
۱۸-۲-۲	شمای اپتود با صفحه حساس به یون.....
	فصل سوم: نتایج و بحث
۳-۱-۱-۳	a- طیف جذبی ترکیب TAN تثبیت شده بر روی غشاء. b- طیف جذبی
۳۰	کمپلکس Pd-TAN در روی غشاء.....
۳۱-۲-۳	طیف جذبی حسگرهای ساخته شده.....
۳۳-۳-۳	اثر تغییرات غلظت اسید بر حساسیت حسگر.....
۳۴-۴-۳	اثر نوع اسید بر حساسیت حسگر.....
۳۸-۵-۳	بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN بر حساسیت حسگر.....
۳۹-۶-۳	بررسی اثر زمان تثبیت بر حساسیت حسگر.....
۴۰-۷-۳	بررسی اثر زمان هیدرولیز بر حساسیت حسگر.....
۴۲-۸-۳	بررسی اثر زمان پاسخ حسگر.....
۴۳-۹-۳	بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت حسگر.....
۳-۱۰-۳	طیف جذبی حسگرهای ساخته شده و سپس قرار گرفتن در معرض
۴۶	محلولهای (g, f, e, d, c, b, a).....
۴۸-۱۱-۳	ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون.....
۳-۱۲-۳	طیف جذب- زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول $4/7 \times 10^{-5}$
۵۲	مولار پالادیم (II) محلول واکنشگر با غلظت $1/0 \times 10^{-3}$ مولار قرار گرفته است.....
۳-۱۳-۳	سیگنالهای حاصل از اندازه گیری تکراری حسگر در محلول شاهد جهت بررسی
۵۶	پایداری حسگر در ۵۴ روز متوالی.....

۱۴-۳- سیگنالهای حاصل از اندازه گیری تکراری حسگر در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم جهت بررسی زمان عمر حسگر پالادیوم طی ۴۲ روز متوالی ۵۷

فصل چهارم: نتیجه گیری و آینده نگری

- ۱-۴- ساختار شیمیایی سلولز ۶۹
- ۲-۴- ساختار شیمیایی لیگاند TAN ۷۰
- ۳-۴- طیف جذبی لیگاند TAN در حالت محلول ۷۱
- ۴-۴- طیف جذبی لیگاند TAN بر روی حسگر در معرض محلول شاهد ۷۱

فهرست جداول

عنوان	صفحه
فصل سوم: نتایج و بحث	
۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده	۲۸
۳-۲- نتایج حاصل از بررسی حساسیت در طول موج های ۷۲۸ و ۶۶۰ نانومتر	۳۱
۳-۳- نتایج حاصل از بررسی اثر pH	۳۴
۳-۴- نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اسید	۳۴
۳-۵- نتایج حاصل از بررسی اثر نوع اسید	۳۶
۳-۶- نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN	۳۷
۳-۷- نتایج حاصل از بررسی اثر زمان تثبیت	۳۹
۳-۸- نتایج حاصل از بررسی اثر زمان هیدرولیز	۴۰
۳-۹- نتایج حاصل از بررسی اثر زمان پاسخ حسگر	۴۲
۳-۱۰- نتایج حاصل از بررسی قدرت یونی	۴۴
۳-۱۱- داده های منحنی کالیبراسیون	۴۷
۳-۱۲- نتایج حاصل از کالیبراسیون	۴۷
۳-۱۳- نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش	۴۹
۳-۱۴- نتایج حاصل از بررسی بازیابی	۵۱
۳-۱۵- نتایج حاصل از بررسی پایداری	۵۳
۳-۱۶- نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر	۵۷
۳-۱۷- نتایج حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها	۶۰
۳-۱۸- جدول (ANOVA)	۶۱
۳-۱۹- محاسبات جدول (ANOVA) برای حسگر پالادیوم (II)	۶۱
۳-۲۰- نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت ها بر اندازه گیری پالادیوم (II)	۶۴
۳-۲۱- نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیوم (II) در آب شهر	۶۵
۳-۲۲- نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیوم (II) در آلیاژهای سنتزی	۶۶

فصل چهارم: نتیجه گیری و آینده نگری

۴-۱- مقایسه روش پیشنهادی با روش گزارش شده	۷۴
---	----

فصل اول :

مقدمه

پالادیوم چهل و ششمین عنصر جدول تناوبی، با نشانه Pd و وزن اتمی ۱۰۶/۴۲ گرم بر مول می باشد. فلز پالادیوم با درصد های خلوص ۹۹/۹۹٪ و ۹۹/۹٪ برای کاربردهای شیمیایی و پزشکی به صورت فلز ورق شده^۱، پودر، میله و سیم وجود دارد. پالادیوم به فلزات گروه پلاتین^۲ تعلق دارد. این فلزات همراه با طلا (Au) و نقره (Ag) به عنوان فلزات گرانبها و نجیب شناخته شده اند [۱].

۱-۱-۱ ویژگیها

فلز پالادیم سفید رنگ، بی بو و مفتول شدنی است و پایین ترین نقطه ذوب و دانسیته را در میان فلزات هم گروه خود دارد. پالادیوم در طبقه ی فلزات گذار قرار دارد و در حالت استاندارد به صورت جامد است. پالادیوم در آب در pH ۵ تا ۷، استیک اسید (۹۹٪)، هیدروفلوئوریک اسید (۴۰٪)، هیدروکلریک اسید (۳۶٪) و سولفوریک اسید (۹۶٪) در دمای اتاق انحلال ناپذیر است. در حالیکه در سولفوریک اسید (۹۶٪) در دمای ۱۰۰⁰C و محلول سدیم هیپوکلریت در دمای ۲۰⁰C به مقدار اندکی حل می شود [۲].

۱-۱-۲ ترکیبات پالادیوم

پالادیوم یکی از عناصر واسطه است که آرایش الکترونی آن به صورت $[kr]4d^{10}$ می باشد. پالادیوم دارای ۶ ایزوتوپ می باشد [۲] که فراوانی مهم ترین ایزوتوپ های آن به صورت (۲۲/۳٪) ۱۰۵، (۲۷/۳٪) ۱۰۶ و (۲۶/۵٪) ۱۰۸ می باشد. همچنین ساختار کریستالی پالادیوم به صورت مکعبی است.

پالادیوم به ۳ حالت Pd^0 (فلزی)، Pd^{2+} و Pd^{4+} وجود دارد و چند صد ترکیب پالادیوم در حالت های فی شده است. در این ترکیبات، معمولاً پالادیوم با حالت

1. Foil
2. PGMS

اکسایش^۲ وجود دارد. ترکیبات پالادیوم (IV) کمیاب بوده و پایداری کمتری دارند. پالادیوم تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس های کوئوردیناسیون دارد. این کمپلکس ها اغلب به شکل مسطح مربعی هستند [۱].

۱-۱-۳- کاربردهای پالادیوم

پالادیوم و آلیاژهای آن به عنوان کاتالیست در صنایع پتروشیمی، اتومبیل، تکنولوژی الکتریکی و الکترونیکی، پزشکی، دندانسازی و جواهر سازی کاربرد فراوان دارند.

۱-۱-۳-۱- کاربرد پالادیوم در تکنولوژی الکتریکی و الکترونیکی

فلز پالادیوم یا خمیر پودر پالادیم - نقره، ترکیبات مهمی در تولید بسیاری از اجزاء الکترونیکی هستند. فرآیند فلزی کردن^۱ اغلب به وسیله خمیر فیلم نازک پالادیوم - نقره، انجام می شود. این خمیرها در اجزای الکترونیکی از قبیل دیود، ترانزیستور، خازن های خیلی کوچک مورد استفاده قرار می گیرند. آلیاژهای پالادیوم - نقره برای اتصالات الکتریکی استفاده می شوند و دیگر آلیاژهای پالادیم برای رله^۲ الکتریکی (تقویت الکتریکی) سیستم های سوئیچینگ^۳ در تجهیزات ارتباطات به کار می روند.

در دندانسازی و دندانپزشکی

-
1. Metallization
 2. Relays
 3. Switching

پالادیوم یکی از اجزای مهم در ملغمه های دندانسازی است. آلیاژهای پالادیوم (طلا - نقره - مس) با تغییر کوچکی در ترکیبات آلیاژ، کاربرد زیادی در دندانسازی و دندانپزشکی (پر کردن، کاشت دندان، تاج گذاری، دندان مصنوعی) دارند.

۱-۱-۳- کاربرد پالادیوم به عنوان کاتالیست اگزوز اتومبیل

از ۲۰ سال گذشته، کاتالیزورهای اگزوز اتومبیل برای کاهش سطوح اکسیدهای نیتروژن، مونوکسید کربن و هیدروکربنها در اگزوز اتومبیل به کار رفته اند. در چند سال گذشته، کاتالیزورهای شامل فلزات گرانبها از قبیل پلاتین، پالادیم و رودیم با نسبت ۵ تا ۱ (۱/۴ تا ۱/۸ گرم بر لیتر) به طور موفقیت آمیزی مورد استفاده قرار گرفته اند.

۱-۱-۳- کاربرد پالادیوم به عنوان کاتالیست در فرآیندهای شیمیایی

پالادیوم خاصیت کاتالیزوری قوی برای واکنش های هیدروژن دار کردن، هیدروژن زدایی و اکسایش دارد. کاتالیزورهای صنعتی پالادیم به شکل پودر ریز، سیم و توری^۱ هستند یا روی یک بستر از قبیل کربن فعال قرار گرفته اند. در صنعت نفت، کاتالیزورهای PGM برای تولید بنزین به کار می روند.

۱-۱-۴- نقش زیست شناختی^۲

در بیوسفر^۳، پالادیوم بیشتر به صورت فلزی یا اکسید فلزی وجود دارد که تقریباً در آب نا محلول و نسبت به بیشتر واکنش ها در بیوسفر مقاوم می باشد. پالادیوم فلزی در مقایسه با عناصر هم گروه خود، توانایی تغییر شکل یافتن از لحاظ زیست شناختی را ندارد. داده های کمی وجود دارد که حضور

، انواع مختلفی از گوشت، ماهی، نان و گیاه نشان دهد. بسیاری از

1. Gauze
2. Biologically
3. Biosphere

گیاهان، از قبیل سنبل آبی^۱ در حضور سطوح کمی از نمکهای پالادیوم، از بین می روند. همچنین آزمایشها نشان داده است که رشد این گیاهان در سطح بالای ۳ میلی گرم بر لیتر تحت تاثیر قرار می گیرند. مصرف پالادیوم در رژیم غذایی انسان ۲ میکرو گرم در روز می باشد، انسانها معمولاً به واسطه آلیاژهای دندانسازی، جواهر سازی، خوراک و انتشار از مبدل های کاتالیست اتومبیل در معرض پالادیوم قرار می گیرند. پالادیوم باعث سوزش پوست و چشم می شود. همچنین کلیه ترکیبات پالادیوم سمی و سرطان زا هستند.

۱-۱-۵- سطوح محیطی^۲

در مقایسه با فلزات سرب و نیکل، اطلاعات کمی درباره غلظت پالادیوم در محیط زیست وجود دارد. سطوح غلظتی پالادیوم در آبهای مختلف به صورت زیر می باشند:

- آب شیرین، ۰/۴ تا ۲۲ نانو گرم بر لیتر.
- آب شور، ۱۹ تا ۷۰ پیکو گرم بر لیتر.
- آب آشامیدنی: در نمونه های آب آشامیدنی یا پالادیوم وجود ندارد یا اینکه مقدار پالادیوم آنها کمتر از ۲۴ نانو گرم بر لیتر است.

مقدار پالادیوم در خاکهایی که از مناطق نزدیک رودهای بزرگ جمع آوری شده اند در حد ۲۰/۷-۴۷ میکرو گرم بر کیلوگرم می باشد. در لجن فاضلاب، ناحیه غلظت پالادیم ۱۸-۲۶۰ میکروگرم بر کیلوگرم می باشد. البته در لجن آلوده شده با برون ریزی صنایع (جواهر سازی) غلظت پالادیم برابر با ۴۷۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم می باشد [۲].

۱-۲- موارد، بکارها، انجام شده

1. Water hyacinth
2. Environmental levels

با توجه به مطالب گفته شده در بخش (۱-۱-۳) اندازه گیری پالادیوم در مقادیر کم از اهمیت زیادی برخوردار است. به همین دلیل پالادیوم توسط روشهای زیادی از جمله روشهای اسپکتروفتومتری [۲۰-۳]، روشهای کروماتوگرافی [۲۱]، پلاسمای جفت شده القایی کوپل شده با طیف سنج جرمی (MS-ICP) [۲۲]، فلونئورسانس [۲۳]، روشهای اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای [۲۴-۲۶] و روشهای الکتروشیمیایی [۲۷-۲۹] اندازه گیری شده است. در سال های اخیر از حسگرهای شیمیایی نوری برای اندازه گیری فلزات استفاده شده است [۳۰-۳۴]. در این روش ها، یک واکنشگر روی غشاء تثبیت شده و سپس این غشاء وارد محلول حاوی فلز می شود. در اثر تشکیل کمپلکس واکنشگر با فلزات، تغییراتی در جذب یا فلونئورسانس ایجاد می شود که قابل اندازه گیری است. مطالعات کتابخانه ای در نشریات مختلف نشان می دهد که تاکنون فقط یک گزارش در زمینه ارائه حسگر شیمیایی نوری برای اندازه گیری پالادیوم وجود دارد.

در سال ۲۰۰۹ اولین حسگر نوری برگشت پذیر برای اندازه گیری یونهای پالادیوم (II) گزارش شده است. در این گزارش از غشای پلیمری تری استات سلولز و شناساگر ۱- و ۲- پیریدیل آزو ۲- نفتول^۱ استفاده شده است. زمان پاسخ ایتود^۲ متناسب با غلظت یونهای پالادیوم ۸ تا ۱۰ دقیقه است. ناحیه خطی بین ۰/۱۰ تا ۱۲/۰ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمده است. حد تشخیص روش ۶۵ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است. زمان عمر حسگر نیز حدود ۲۴ ساعت گزارش شده است. این حسگر با قرار گرفتن در محلول اتیلن دی آمین به مدت ۳ تا ۵ ثانیه و سپس قرار گرفتن داخل محلول شاهد به مدت ۱۵ دقیقه قابل بازیافت است [۳۴].

تئوری

اندازه گیری گونه های مختلف، استفاده از
اطلاعات مستقیمی را در باره محیط شیمیایی

یکی از جدیدترین تکنیکهای ش
حسگرهای شیمیایی^۱ می باشد. حس

اطراف خود فراهم می کنند. این حسگرها شامل یک مبدل^۱ فیزیکی و یک لایه ی گزینش پذیر شیمیایی هستند که براساس نوع مبدل به انواع مختلفی تقسیم بندی می شوند. مبدل فیزیکی بر هم کنش بین لایه شیمیایی و آنالیت را به سیگنال الکتریکی تبدیل می کند [۳۵ و ۳۶].

۲-۱- انواع حسگرهای شیمیایی

حسگرهای شیمیایی براساس نوع مبدل به چهار دسته تقسیم می شوند:

۲-۱-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی^۲

یکی از انواع حسگرهای شیمیایی، حسگرهای الکتروشیمیایی می باشند. این نوع حسگرها عمدتاً برای نمایش واکنش های اکسایش – کاهش به کار می روند. به عبارتی دیگر این حسگرها بر هم کنش بین شیمی و الکتروسیسته را نشان می دهند. حسگرهای الکتروشیمیایی سه نوع پارامتر مختلف را اندازه گیری می کنند که براساس نوع اندازه گیری به سه دسته ی: ۱- حسگرهای آمپرومتری (اندازه گیری جریان) ۲- حسگرهای پتانسیومتری (اندازه گیری پتانسیل) ۳- حسگرهای هدایت سنجی (اندازه گیری هدایت) تقسیم می شوند [۳۶]. حسگرهای الکتروشیمیایی به علت حساسیت بالا، هزینه کم و پاسخ سریع کاربردهای وسیعی دارند [۳۷].

متری^۳

2. Transducer
3. Electrochemical Sensors

1. Amperometric Sensors

حسگرهای آمپرومتری، پاسخ سریعی نسبت به آنالیت نشان داده و دارای تکرار پذیری خوب، حساسیت بالا و پایداری طولانی مدت هستند [۳۸]. سیگنال تولید شده در این نوع حسگرها، شدت جریان است که این جریان متناسب با غلظت آنالیت است. سیگنال تولید شده در حسگرهای آمپرومتری، زمانی از نظر تجزیه ای مفید است که مقدار آن مستقل از پتانسیل الکترود کار باشد. انتخاب پتانسیل عمل برای الکترود کار یک روش گزینش پذیر کردن این نوع حسگرها می باشد، اما این روش گزینش پذیری کمی را در این حسگرها فراهم می کند. برای افزایش گزینش پذیری باید از لایه های شیمیایی اضافه ای برای اصلاح حسگرها استفاده کرد. یکی از قدیمیترین حسگرهای آمپرومتری الکترود اکسیژن کلارک^۱ است که اولین بار توسط دانشمندی به نام لیلندر کلارک در سال ۱۹۵۶ ساخته شد [۳۶].

۲-۱-۱-۲- حسگرهای هدایت سنجی^۲

در این نوع حسگرها معیار عمل، هدایت الکتریکی است. حسگرهای هدایت سنجی براساس تغییرات هدایت لایه ی احساس کننده در اثر برهم کنش با نمونه عمل می کنند [۳۶]. در واقع عملکرد حسگرهای هدایت سنجی بر پایه ی تغییرات هدایت الکتریکی یک فیلم یا یک توده از جنس خاص استوار است که این هدایت الکتریکی با حضور آنالیت در محیط حسگر تحت تاثیر قرار گرفته و حسگر مزبور هدایت آنالیت را مستقیماً اندازه گیری می کند [۳۵].

یومتری^۳

2. Clark-oxygen Electrode
3. Conductance Sensors
1. Potentiometric Sensors

این نوع از حسگرهای الکتروشیمیایی مبتنی بر ارتباط بین نیروی الکتروموتوری سلول الکتروشیمیایی و غلظت گونه های شیمیایی در نمونه هستند. معمولاً اندازه گیری های پتانسیومتری در جریان صفر انجام می شوند. به طور کلی حسگرهای پتانسیومتری به دو دسته تقسیم می شوند: دسته ی اول دستگاه های متقارن (حسگرهای پتانسیومتری متقارن) بوده که شامل الکترودهای یون گزین سنتی می باشند و دسته ی دوم شامل دستگاههای نامتقارن است. در این دسته از حسگرهای پتانسیومتری، یک طرف از غشای حساس به گونه مورد نظر در تماس با یک فاز جامد و طرف دیگر آن در معرض محلول مورد اندازه گیری حاوی گونه مورد نظر قرار می گیرد. حسگرهای گازی حالت جامد در این دسته قرار می گیرند چون آنها همواره نامتقارن هستند [۳۹]. حسگرهای پتانسیومتری نامتقارن کوچکتر و دارای حجم کمتری نسبت به حسگرهای پتانسیومتری متقارن هستند.

۲-۱-۲- حسگرهای جرمی^۱

اندازه گیری تغییر جرم شبیه اندازه گیری گرمای حاصل از واکنش، معیار مفیدی برای استفاده در حسگرهای شیمیایی می باشد. بر مبنای این ویژگی، دسته جدیدی از حسگرهای شیمیایی به نام حسگرهای جرمی ساخته شده اند که توانایی اندازه گیری تغییرات جرم را دارند به این ترتیب که این نوع حسگرها، تغییرات جرم ایجاد شده در سطح یک مبدل را به سیگنال الکتریکی تبدیل می کنند [۳۶]. به طور تئوری هر تغییر جرم در نوسانگر دریافت کننده، سبب تغییر معینی در فرکانس می شود [۴۰].

حسگرهای جرمی به دو دسته ی کلی تقسیم می شوند:

۱. پیزوالکتریک و دسته ی دوم حسگرهایی هستند که بر پایه

وسایل امواج اکوستیک سطح^۱ ساخته می شوند [۳۶]. رابطه ی زیر ارتباط کمی بین تغییرات فرکانس

2. Mass Sensor

$$\Delta f = (-2/3 \times 10^6 \frac{f_0^2}{A}) \Delta m$$

Δf کریستال پیزوالکتریک بر حسب HZ و تغییرات جرم در سطح کریستال پیزوالکتریک را بیان

می کند:

(۱-۲)

که در این رابطه f_0 فرکانس پایه کریستال پیزوالکتریک بدون بار بر حسب مگا هرتز، A مساحت سطح الکتروود بر حسب cm^2 و Δm تغییر جرم بر حسب گرم می باشند [۴۱].

فرکانس ارتعاش یک بلور پیزوالکتریک متناسب با جرم بلور و سایر موادی است که سطح بلور را می پوشاند. در اثر جذب آنالیت در سطح بلور، فرکانس ارتعاش تغییر می کند که بر اساس رابطه ی ذکر شده تغییر در فرکانس متناسب با تغییر جرم می باشد.

۲-۱-۳- حسگرهای گرمایی^۲

حسگرهای گرمایی توانایی آشکار سازی دما را دارند. در بسیاری از واکنش ها در اثر جذب پرتو، در طی انجام واکنش تغییرات دمای ایجاد شده باعث بالارفتن دمای حسگر شده و پارامترهای خاصی از مواد احساس کننده از قبیل مقاومت ویژه الکتریکی، ولتاژ تماسی و قطبش خود به خودی تغییر می کند. این تغییرات متناسب با غلظت آنالیت مورد نظر می باشد [۳۶]. ابزار احساس کننده شامل ترموکوپل^۳، مقاومت گرمایی (بولومتر^۴)، دی الکتریک و مواد پیزوالکتریک است.

از زمانی که در ساخت حسگرهای گرمایی از آشکار ساز بولومتر استفاده شود، این حسگر تغییرات دما را در غشای منفرد (از نظر گرمایی) گرم شده با پرتو زیر قرمز^۵ اندازه گیری می کند. در

1. Surface Acoustic waves
2. Thermal Sensors
3. Thermocoupl
4. Bolometer
1. Infrared

نتیجه ی افزایش دما، مقاومت بولومتر تغییر کرده که این تغییرات مقاومت به ولتاژ یا جریان تبدیل می شود [۴۲].

۲-۱-۴ - حسگرهای نوری^۱

چهارمین دسته از حسگرهای شیمیایی، حسگرهای نوری هستند و از آنجایی که هدف اصلی در این پروژه ساخت حسگرهای نوری می باشد، لذا این دسته از حسگرها به تفصیل در این فصل مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۲-۲ - حسگرهای شیمیایی نوری

حسگرهای شیمیایی نوری از دو دهه ی پیش به عنوان یک شاخه مهم تحقیقاتی مطرح شدند. حسگرهای شیمیایی نوری فشرده بوده، برای مینیاتور سازی مناسب و در مقابل مزاحمت های الکتریکی مقاوم هستند. حسگرهای شیمیایی نوری در سطوح گوناگونی از قبیل محیطی، کلینیکی، صنعتی و تجزیه ای کاربرد دارند [۴۳]. در این نوع حسگرها از مبدل های نوری استفاده می شود. به حسگرهای شیمیایی نوری ایتود نیز گفته می شود. در این نوع حسگرها معمولاً از یک شناساگر رنگینه و غشای پلیمری استفاده می شود. حسگرهای نوری شبیه به الکترودها هستند ولی از لحاظ اصول کاری با الکترودها متفاوت بوده و مزایایی از قبیل عدم مزاحمت الکتریکی، عدم نیاز به الکتروود مرجع، ارزان قیمت بودن و سهولت تهیه را نسبت به الکترودها دارند. در عین حال این حسگرها معایبی نیز نسبت به الکترودها دارند که این معایب شامل زمان پاسخ طولانی تر و مزاحمت نور

[۴۳]

حسگرهای نوری در چندین دسته متنوع و برای مقاصد مختلف ساخته شده اند که می توان به حسگرهای نوری یونی^۱، زیست حسگرهای نوری، حسگرهای نوری pH، حسگرهای گازی نوری و

حسگرهای رطوبت سنجی^۲ نوری اشاره نمود. در این پروژه از حسگرهای نوری یونی برای اندازه گیری استفاده شده است، لذا در ادامه این فصل به بحث و بررسی در مورد این حسگرها خواهیم پرداخت. قبل از آن تقسیم بندی دیگری براساس برگشت پذیری و برگشت ناپذیری حسگرهای نوری ذکر می-شود.

۲-۲-۱ حسگرهای نوری برگشت پذیر^۳ و برگشت ناپذیر^۴

۲-۲-۱-۱ حسگرهای نوری برگشت پذیر

اگر در یک حسگر، فاز واکنشگر در اثر بر هم کنش با آنالیت مصرف نشود به آن حسگر برگشت پذیر گفته می شود. ویژگی این نوع حسگرها امکان احیاء^۵ و تولید مجدد آنها است. بنابراین امکان استفاده تکراری و مجدد از یک حسگر وجود دارد. حسگرهای برگشت پذیر شامل دو دسته حسگرهای مستقیم و حسگرهای مبتنی بر پیوند رقابتی است. در حسگرهای مستقیم، یک تعادل بین آنالیت و واکنش گر وجود دارد و اگر استوکیومتری واکنش آنالیت و واکنش گر یک به یک باشد در این صورت واکنش را می توان به صورت زیر نشان داد:



AP نیز ترکیب آنالیت - واکنشگر است. عبارت ثابت تعادل K به

صورت زیر است:

$$K = \frac{\overline{AR}}{\overline{R}[A]} \quad (3-2)$$

-
1. Ionic Optical Sensors
 2. Humidity Sensors
 3. Reversible Sensors
 4. Irreversible Sensors
 5. Regeneration

که در این معادله $[A]$ غلظت آنالیت، \bar{R} و \bar{RA} به ترتیب تعداد مولکول های واکنشگر ترکیب شده و آزاد در فاز تثبیت شده است. رابطه ی بین \bar{R} و \bar{RA} باغلظت آنالیت به صورت زیر است:

$$\bar{AR} = \frac{K[A]}{1 + K[A]} C_R \quad (۴-۲)$$

$$\bar{R} = \frac{1}{1 + K[A]} C_R \quad (۵-۲)$$

که C_R مجموع مولکولهای واکنشگر آزاد و ترکیب شده و غلظت آنالیت نیز متناسب با \bar{AR} است. در غلظتهای پایین $\left([A] \ll \frac{1}{K}\right)$ ، پاسخ متناسب با $[A]$ است. با افزایش غلظت، پاسخ به صورت منحنی است تا اینکه وقتی غلظت آنالیت خیلی بزرگتر از $\frac{1}{K}$ $\left([A] \gg \frac{1}{K}\right)$ شود پاسخ به مقدار نهایی خود می رسد، که این حالت به اشباع شدن واکنشگر با آنالیت مربوط می شود. در مواردی که اندازه گیری های نوری متناسب با \bar{R} باشد افزایش غلظت آنالیت منجر به کاهش پارامتر اندازه گیری شده می شود و در عمل معادله ی مرجع به صورت زیر بیان می گردد:

$$\frac{\bar{AR}}{\bar{R}} = K[A] \quad (۶-۲)$$

این بحث اهمیت ثابت تعادل را در تعیین پاسخ حسگر بیان می کند.

دومین دسته از حسگرهای برگشت پذیر، حسگرهای مبتنی بر پیوند رقابتی می باشد. این حسگرها شامل واکنشگر تثبیت شده ی R است که به طور ویژه با آنالیت A پیوند برقرار می کند. همچنین فاز واکنشگر شامل یک لیگاند (L) است که با A برای مکان های پیوندی روی R رقابت می کند. واکنش تعادلی به صورت زیر است:



$$K_A = \frac{[AR]}{[R][A]} \quad (7-2)$$



$$K_L = \frac{[LR]}{[R][L]} \quad (8-2)$$

از این نوع حسگرها وقتی استفاده می شود که یک واکنش تجزیه ای نتواند به طور مستقیم یک تغییر نوری را ایجاد کند. از آنجایی که در این فرآیند از مولکولهای بزرگ (R و L) استفاده می شود، زمان پاسخ نسبتاً آهسته است [۴۴].

۲-۱-۲-۲ - حسگرهای برگشت ناپذیر

اگر در یک حسگر فاز واکنشگر در اثر برهم کنش با آنالیت مصرف شود به این حسگر، حسگر برگشت ناپذیر گفته می شود. اگر چه این حسگرها زمان عمر محدودی دارند اما اگر سرعت مصرف واکنشگر نسبت به مقدار واکنشگر موجود کم باشد زمان عمر طولانی می شود. در این حسگرها در صورت کاربرد یک عامل تجدید کننده مثل محلول اسیدی برای بازیافت مجدد غشاء، در استفاده های بعدی امکان تخریب و تجزیه مولکولهای واکنشگر نیز وجود دارد. علاوه بر این، عامل مذکور می تواند سبب جدایی واکنش گر تثبیت شده از فاز جامد و ورود آن به محیط آبی اطراف شود [۴۴].

۲-۲-۲ - حسگرهای نوری یونی

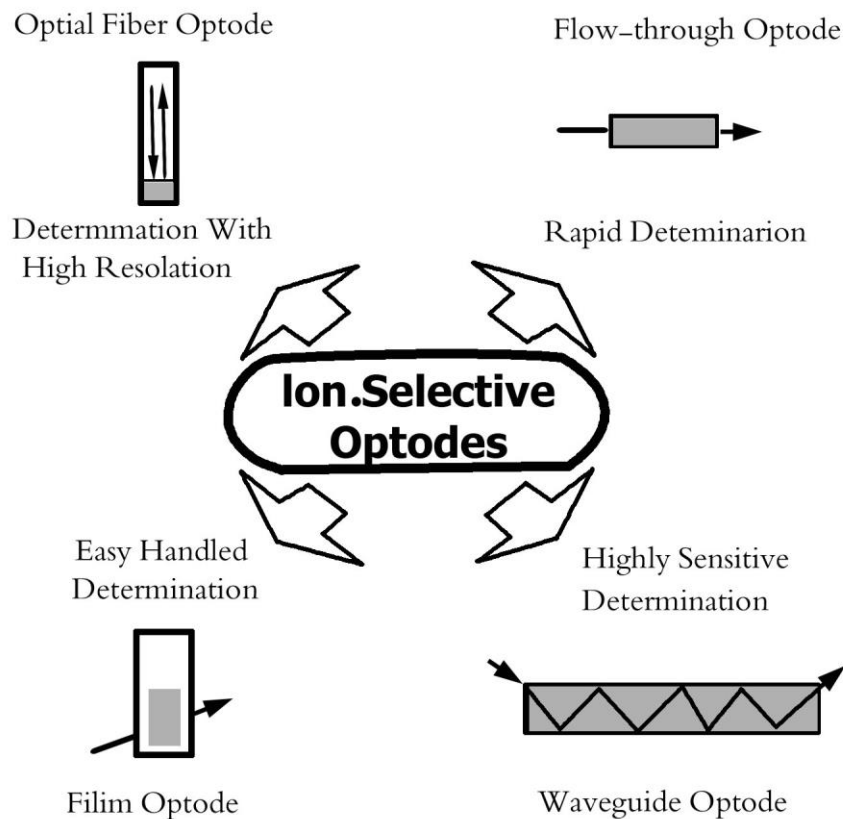
حسگرهای یونی زیر مجموعه ای از حسگرهای نوری هستند که برای اندازه گیری همه ی یونهای معدنی شامل پروتون، کاتیون و آنیون کاربرد دارند. حسگرهای یونی براساس اهداف تجزیه ای شامل چهار دسته ی حسگر فیبر نوری^۱، حسگر نوری با صفحه حساس^۲، حسگر نوری جریان پیوسته^۳ و حسگر نوری هادی موج^۴ می باشند [۴۳].

۲-۲-۱- حسگرهای فیبر نوری

در این حسگر فاز واکنشگر روی انتهای فیبر نوری قرار گرفته و در بر هم کنش با آنالیت موجب تغییراتی در خواص نوری (جذب، فلئورسانس و غیره) می شود. یک مثال از این قبیل دستگاهها، سنسور pH مبتنی بر یک شناساگر رنگینه تثبیت شده است که شدت فلئورسانس با pH تغییر می کند [۴۴]. برای قرار دادن غشاء در انتهای فیبر از روش غوطه ور شدن استفاده می شود. در این روش انتهای فیبر به داخل غشاء PVC فرو برده می شود ولی با این روش نمی توان غشاء را کنترل کرد [۴۵]. برای رفع این مشکل غشاء را به وسیله ی میکروسکوپ نوری ناحیه نزدیک پوششی^۵ (SNOM) روی نوک فیبر نوری قرار می دهند. دستگاه ها برای سنسورهای شیمیایی مبتنی بر فیبر نوری براساس کاربرد آن ساده یا پیچیده است. خصوصیات خود فیبر نوری در تعیین توانایی دستگاه مهم است و مواد فیبر نوری محدوده ی قابل استفاده طول موج را تعیین می کنند. به طور ه مرئی مناسب است. فیبرهای پلاستیکی کم هزینه ترند اما

در طول موج بالای ۴۵۰ نانومتر قابل استفاده نیستند [۴۴].

-
1. Fiber Optic Sensor
 2. Ion Sensing Film
 3. Flow-through Optode
 4. Waveguide Optical Sensor
 5. Scanning Near- field Microscopy

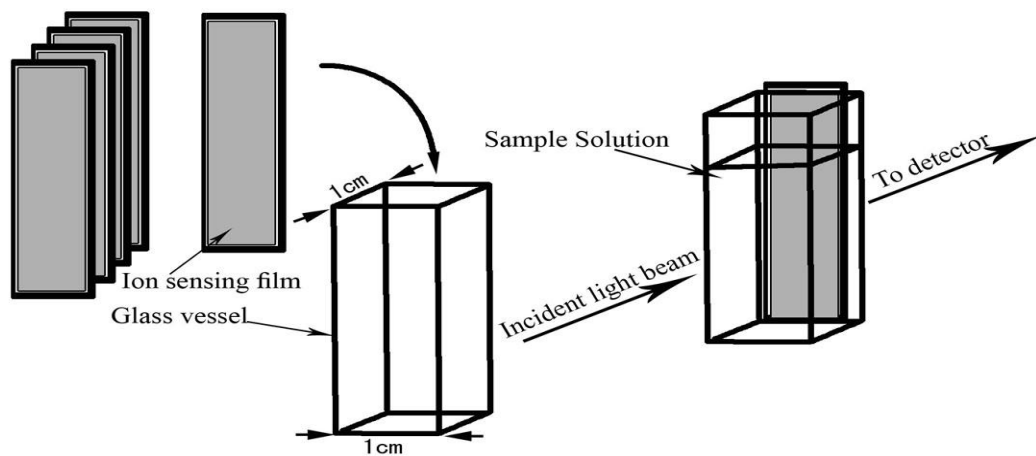


شکل (۱-۲) - چهار نوع اپتود یون-گزین [۴۳]

۲-۲-۲-۲ حسگرهای نوری با صفحه حساس

در این روش یک فیلم احساس کننده ی یون به صورت یک وسیله احساسگر دستی مورد استفاده قرار می گیرد. برای استفاده ساده و راحت از این فیلم احساسگر یون، می توان آن را بر روی یک بستر پلاستیکی یا شیشه ای پوشش داده و سپس آن را به همراه این بستر در داخل سل اسپکتروفوتومتر حاوی محلول یون مورد اندازه گیری قرار داد (شکل (۲-۲)). در صورتیکه خود فیلم پلیمری به کار برده شده، به گونه ای باشد که بتوان آن را به تنهایی در داخل سل قرار داد، هیچ احتیاجی به کاربرد بستر اضافه نیست. در غشای پلیمری حسگرهای نوری با صفحه حساس یک انتقال جرم برگشت پذیر آنالیت از نمونه به داخل لایه ی احساس کننده صورت می گیرد. غشای پلیمری دارای

یک یونوفر^۱ می باشد که به طور ویژه با یون آنالیت برهم کنش داده و تشکیل کمپلکس می دهد و نهایتاً سبب تغییرات در خواص نوری غشاء از قبیل جذب یا فلورسانس می شود که به این یونوفرها، کرمیونوفر^۲ گفته می شود [۴۶].



شکل (۲-۲) - شمای اپتود با صفحه حساس

جریان پیوسته

-
1. Ionophore
 2. Chromoionophore

اپتودهای جریان پیوسته برای اندازه گیریهای آسان و سریع نمونه های کلینیکی به کار می روند. توسعه و پیشرفت آنالیزهای جریان پیوسته (FIA) برای بسیاری از روشهای تجزیه ای امکان توسعه این روش را فراهم نموده است. در روشهای جریان پیوسته، پاسخ غیر تعادلی می تواند به عنوان یک سیگنال تجزیه ای استفاده شده و اندازه گیری سریع آنالیت با کاهش حجم تزریق نمونه فراهم شود. از این رو، ترکیب روشهای جریانی پیوسته و اپتود، اندازه گیری آنالیت را در زمان کوتاه میسر می سازد. به طور معمول، کاهش حجم تزریق، موجب کاهش حساسیت روش می شود. آب گریزی اجزای غشاء در روشهای جریانی پیوسته از اهمیت بسزایی برخوردار بوده و کاهش آب گریزی اجزای غشاء باعث کاهش تکرارپذیری می شود [۴۷].

۲-۲-۴- حسگرهای نوری هادی موج

در متون علمی انواع اپتودهای موجبر^۱ مطرح گزارش شده است. بیشتر اپتودها از موجبرهایی استفاده می کنند که براساس تکثیر نور عمل نموده و باعث افزایش حساسیت سیگنال می شوند [۴۸]. در سالهای اخیر، از موجبرهای اصلاح شده استفاده شده، بطوریکه حفره های موجبر را با یون دوستها و مولکولهای رنگی قابل تغییر اصلاح می کنند [۴۹]. به هر حال لازمه ی تکثیر نور موجبر تغییر رنگ مولکولهای رنگی و بر هم کنش یون دوست با آنالیت می باشد.

۲-۳- قانون بیر^۲ در حسگرهای نوری

اصول حسگرهای نوری براساس جذب طبق قانون بیر می باشد. تفاوت بین قانون بیر برای حسگرهای نوری و روش های اسپکترو فتومتری، فاصله پیموده شده نوری در فاز جامد می باشد. در

1. Wave guide
2. Beerlaw

حسگرهای نوری این فاصله ضخامت غشای حساس به آنالیت بوده، درحالیکه در روشهای اسپکتروفتومتری این فاصله همان پهنای سل دستگاه است [۵۰].

۴-۲- پلیمرها و کاربرد آنها در حسگرهای نوری

۴-۲-۱- مزایا و اهمیت پلیمرها

مواد پلیمری در دهه گذشته به میزان بسیار وسیعی در زمینه تکنولوژی ساخت حسگرها به کار برده شده اند. این مواد مزایای زیادی را برای کاربرد در ساخت حسگرها دارا می باشند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- پلیمرها مواد ارزان قیمتی هستند و تکنیک های ساخت آنها ساده و راحت می باشد.
- ۲- پلیمرها پایداری مکانیکی بالایی دارند که این ویژگی امکان استفاده درازمدت از حسگر و ایجاد دوام^۱ بالای آن را سبب می شود [۵۱].
- ۳- امکان انجام تثبیت شناساگر مورد نظر در بافت پلیمرهای مختلف بدون شسته شدن^۲ شناساگر در محلول نمونه، وجود دارد و بعلاوه شناساگر شیمیایی به طور کاملاً یکنواخت در بافت پلیمر پراکنده می شود.

برای استفاده از پلیمرها در ساخت حسگرهای نوری، توجه به یک سری از خصوصیات و شرایط مورد نیاز در آنها، لازم و ضروری می باشد. از جمله این خصوصیات می توان شفافیت نوری^۳، پایداری در برابر تابش نور، عدم وجود رنگ ذاتی و یا هر گونه فعالیت نوری دیگر و پایداری در برابر مواد شیمیایی مثل اسیدها، بازها و اکسنده ها را نام برد [۵۲].

1. Stability
2. Leaching
3. Transparency

۲-۴-۲ انواع پلیمرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری

۲-۴-۲-۱ پلیمرهای چربی دوست^۱

پلیمرهای چربی دوست، پلیمرهایی هستند که آب به داخل بافت آنها نفوذ نمی کند و دارای دمای تبدیل شیشه ای^۲ بالایی هستند. برای استفاده از این پلیمرها در ساخت حسگرهای نوری، معمولاً از نرم کننده به همراه آنها استفاده می شود تا بافت پلیمری آنها قابل انعطاف و نرم شود. دی بوتیل سبکیت (DBS)، تری اکتیل فسفات (TOP) مثالهایی از این نوع نرم کننده می باشند [۵۲].

۲-۴-۲-۲ پلیمرهای یونی^۳

پلیمرهای یونی یا پلی الکترولیت ها^۴ اغلب در کروماتوگرافی تبادل یون استفاده می شوند. این دسته از پلیمرها همچنین در ساخت حسگرهای نوری استفاده شده اند. فرآیند تثبیت در این دسته از پلیمرها از طریق تبادل یون همراه پلیمر با یک شناساگر یونی انجام می شود. بر این مبنا، پلیمرهای یونی به دو دسته ی پلیمرهای تبادلگر کاتیونی و آنیونی تقسیم می شوند [۵۳].

۲-۴-۲-۳ پلیمرهای آب دوست^۵

پلیمرهای آبدوست با محیط آبی تطابق زیادی دارند و آب می تواند به داخل بافت آنها نفوذ کند و سبب تورم آنها شود. پلیمرهای آبدوست که در ساخت حسگرهای نوری استفاده می شود به ۲ دسته تقسیم می شوند. دسته ی اول شامل پلیمرهایی هستند که دارای گروه های عاملی $-OH$ یا $-NH_2$ می باشند. دسته ی دوم پلیمرهایی با گروههای عاملی نظیر $-COO^-$ یا $-SO_3^-$ بر روی زنجیره پلیمری هستند. که از جمله ی این پلیمرها می توان به مشتقات سلولز اشاره نمود [۵۴]. سلولز به

-
1. Lipophilic Polymers
 2. Glass Transition Temperature
 3. Ionic Polymers
 4. Polyelectrolytes
 5. Hydrophilic Polymers

علت وجود پیوند هیدروژنی قوی بین زنجیرهای سلولز، ذوب نمی شود و در حلالهای متداول نیز انحلال پذیر نیست [۵۵]. از طرفی سلولز استات^۱ و سلولز نیترات^۲ پلیمرها یا پلاستیک گرما نرم^۳ و روان بوده و در محلولهای آبی انحلال پذیر هستند [۵۶]. در تبدیل سلولز به پلیمر گرما نرم، تعدادی از گروه های هیدروکسیل سطح سلولز با گروه های عاملی استری (استات یا نیترات) جایگزینی شده تا نیروهای بین مولکولی در آن کاهش یابند. سلولز تری استات از واکنش کرک پنبه با اسید استیک یا انیدریک استیک تولید می شود. سلولز تری استات را هیدرولیز کرده و آن را به سلولز استات نوع دوم تبدیل نموده که در آن تعدادی از گروههای استات با گروههای هیدروکسیل جایگزین شده است [۵۷]. سلولز استات نوع دوم همان سلولز استات تجارتي است که در زمینه های مختلفی از جمله تهیه فیلم های عکاسی مورد استفاده قرار می گیرد [۵۸]. در ساخت حسگرهای نوری، سلولز استات پس از قرار گرفتن در معرض هیدرولیز بازی، به سلولز تبدیل شده و سپس مورد استفاده قرار می گیرد.

۲-۵- روش های تثبیت^۴ واکنشگر

یکی از مهمترین مراحل در ساخت حسگرهای نوری، مرحله تثبیت واکنشگر است. تثبیت واکنشگر در بستر پلیمری به روشهای فیزیکی، الکتروستاتیکی و کوالانسی انجام می شود.

۲-۵-۱ تثبیت فیزیکی

تثبیت فیزیکی ساده ترین روش تثبیت شناساگرهای رنگی روی بافت پلیمری است. مزیت این روش تثبیت، هزینه ی کم است ولی دوام لایه ی احساس کننده ایجاد شده با این روش نسبتاً ضعیف بوده و شناساگرهای رنگی به سهولت از بافت پلیمری نشت^۵ می کنند [۵۲]. این نوع تثبیت به دو

-
1. Cellulose Acetate
 2. Cellulose Nitrate
 3. Thermoplastic
 4. Immobilization
 5. Leaked out

روش جذب سطحی و محبوس سازی در غشاء^۱ صورت می گیرد. در روش جذب سطحی واکنشگر بر روی سطح بستر پلیمری جذب سطحی می شود. در روش محبوس سازی، واکنشگر چربی دوست از ابتدای ساخت غشاء در مخلوط اولیه قرار گرفته و در طی ساخت غشاء در داخل آن محبوس می گردد [۵۹].

۲-۵-۲ تثبیت کوالانسی

در تثبیت کوالانسی یا شیمیایی شناساگر بر روی بافت پلیمری، پیوند های کوالانسی بین گروه های عاملی فعال در شناساگر و سطح پلیمر برقرار می شود. مزیت تثبیت کوالانسی نسبت به تثبیت فیزیکی در این است که از نشت کردن شناساگر جلوگیری شده و این امر باعث افزایش زمان عمر حسگر می شود [۶۰]. گاهی اوقات برای تثبیت شیمیایی انجام یک اصلاح شیمیایی^۲ در ساختار شناساگر یا پلیمر لازم است. اگر پلیمر و شناساگر گروههای عاملی لازم برای انجام واکنش را داشته باشند، اصلاح شیمیایی کمتری مورد نیاز است [۵۲].

۳-۵-۲ تثبیت الکترو استاتیکی

در تثبیت الکترواستاتیکی از پلیمرهای یونی استفاده می شود. فرآیند تثبیت از طریق برهم کنش الکترواستاتیک بین گروه های باردار پلیمر و شناساگر انجام می شود. این روش تثبیت به سادگی انجام می شود به این طریق که سوسپانسیون پلیمر با یک محلول شناساگر مخلوط شده یا اینکه صفحه پلیمری به داخل محلول شناساگر فرو برده می شود [۵۲].

1. Membrane Entrapment
2. Chemical Modification

۲-۶- حسگرهای توده ای و سطحی

حسگرها بر اساس نوع پلیمر و روش تثبیت به دو دسته ی حسگرهای توده ای و سطحی تقسیم می شوند. در حسگرهای سطحی، اجزای فعال روی سطح لایه ی احساس کننده یا به طور مستقیم روی عنصر نوری به روش الکترواستاتیکی یا کووالانسی تثبیت می شود. اما در اپتوهای توده ای اجزاء چربی دوست به طور فیزیکی در لایه ی احساس کننده ی آلی^۱ قرار داده می شوند. در اپتوهای توده ای یک انتقال آنالیت به داخل توده مورد نیاز است و از آنجایی که غشاء در تعادل ترمودینامیکی با نمونه است یک سیگنال پایدار تولید می کند. یک حسگر ایده آل باید پاسخ سریع و زمان عمر نامحدود داشته باشد. یکی از مشکلات اپتوهای توده ای زمان پاسخ طولانی است که برای رفع این مشکل باید ضخامت غشاء کم باشد. به عبارتی دیگر باید از فیلم پلیمری نازک با ضخامت میکرومتر استفاده شود [۶۱].

۲-۷- بررسی مشخصه های حسگر

در ساخت حسگرها مشخصات زیر باید مورد بررسی قرار گیرد:

(۱) بازیابی و برگشت پذیری حسگر، (۲) پایداری حسگر، (۳) زمان عمر حسگر و (۴) تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگر.

۲-۷-۱- بازیابی و برگشت پذیری حسگر

مفهوم بازیابی برای حسگر این است که تغییر رنگ حسگر برگشت پذیر باشد و بتوان حسگر استفاده شده را مجدداً جهت اندازه گیری عنصر مورد نظر به کار برد بدون اینکه تغییری در سیگنال مشاهده شود.

۲-۷-۲- پایداری حسگر

منظور از پایداری یک حسگر این است که سیگنال ایجاد شده به وسیله حسگر در حضور محلول پالادیوم (II) با زمان تغییر نکند. پایداری حسگر یک پارامتر مهم در استفاده از حسگر در آزمایشهای میدانی^۱ است.

۲-۷-۳- زمان عمر حسگر

منظور از زمان عمر حسگر، مدت زمانی است که می توان حسگر ساخته شده را نگهداری کرد بدون اینکه تغییری در پاسخ آن ایجاد شود.

۲-۷-۴- تکرار پذیری و تکثیرپذیری حسگر

منظور از تکرارپذیری حسگر وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در یک دفعه^۱ به همراه همدیگر ساخته می شوند و منظور از تکرارپذیری وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در دفعات جداگانه^۲ ساخته می شوند [۵۹].

1. Field Experiments
1. Within-run
2. Between-run

فصل سوم :

نتایج و بحث

با توجه به اهمیت اندازه گیری پالادیوم همانطور که در فصل اول اشاره شد، یک حسگر نوری جدید بر پایه تثبیت یک واکنشگر جدید بر روی فیلم پلیمری سلولز تهیه شده و کارآیی آن در اندازه گیری پالادیوم مورد بررسی قرار گرفته است. حسگرهای تهیه شده در این پروژه از نوع حسگرهای نوری با صفحه حساس، برگشت پذیر و از نوع سطحی بوده که برای اندازه گیری یونهای پالادیوم (II) بکار برده شدند.

۳-۱-۱- دستگاه های مورد استفاده

برای ثبت طیف های جذب نوری محلولها از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتوی شیما دزو^۱ مدل UV-160 استفاده شد. اندازه گیری pH محلولها با استفاده از یک دستگاه pH متر، مترام^۲ مدل ۷۴۴ مجهز به الکتروود مرکب شیشه - کالومل صورت گرفت. عمل توزین برای ساخت محلولهای متفاوت، توسط ترازوی سارتریوس^۳ مدل A۲۰۰S با دقت ۰/۱ میلی گرم انجام شد.

۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

کلیه مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده آن ها در جدول (۳-۱) آورده شده است.

۳-۱-۲- محلولهای بکار رفته و طرز تهیه آنها

محلول پالادیوم (II) $10^{-4} \times 4/7$ مولار، از رقیق سازی محلول $10^{-3} \times 2/35$ مولار پالادیوم در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول های با غلظت کمتر از رقیق سازی محلول فوق تهیه شدند.

1. Shimadzu
2. Metrohm
3. Sartorius

برای تهیه محلول اتانولی ۰/۰۱۰ مولار از واکنشگر ۱- (۲- تiazolیل آزو) -۲- نفتول (TAN)، ۰/۰۶۳۸ گرم از این ماده در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری به کمک حلال اتانول حل شد.

برای تنظیم pH، محلول ۰/۰۱۰ مولار از هیدروکلریک اسید استفاده شد. این محلول از رقیق سازی محلول ۱۲/۰۷ نرمال هیدروکلریک اسید تهیه شد. سپس در مقابل سدیم کربنات به عنوان استاندارد اولیه، استاندارد شد.

مواد شیمیایی استفاده شده برای تهیه محلول ها جهت بررسی مزاحمتها، همگی محصولاتی از شرکتهای مرک و فلوکا بوده و دارای خلوص تجزیه ای بودند.

جدول (۳-۱) - مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول شیمیایی	ماده
مرک ^۱	HCl	هیدرو کلریک اسید
مرک	C ₂ H ₆ O	اتانول
مرک	C ₂ H ₈ N ₂	اتیلن دی آمین
فلوکا ^۲	C ₁₃ H ₉ N ₃ SO	۱- (۲- تiazolیل آزو) -۲- نفتول (TAN)
مرک	Pd(NO ₃) ₂	محلول پالادیوم استاندارد ۱۰/۰۰۰ μg/ml
فوجی ^۳	-	فیلمهای عکاسی رنگی
-	NaOCl	آب ژاول تجارتي

۳-۱-۳- تهیه غشاء

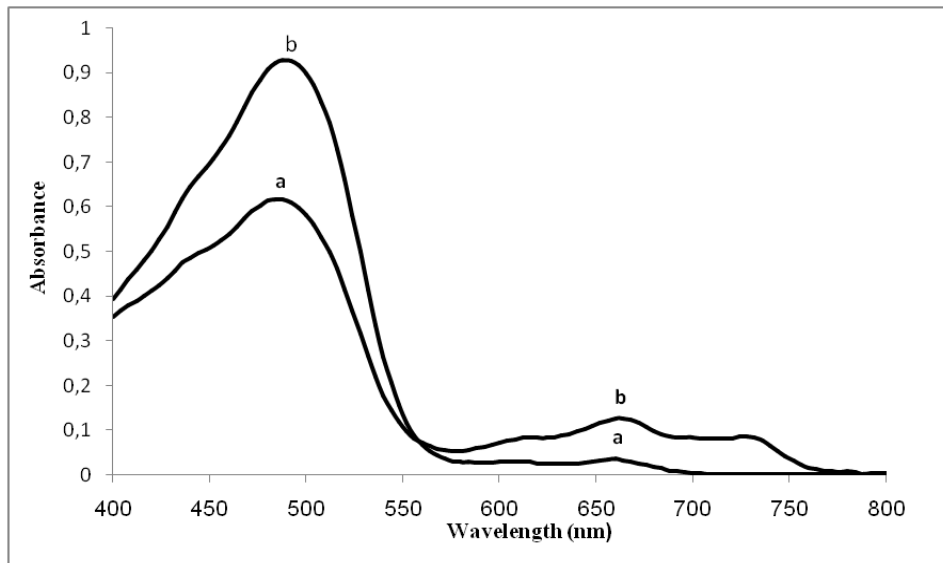
برای تهیه غشاء فیلم های عکاسی به ابعاد ۴۳×۹ میلی متر برش داده شدند و به مدت چند ثانیه در محلول تجاری آب ژاول قرار گرفتند تا لایه ژلاتینی روی سطح آن حذف گردد. سپس فیلمهای

1. Merck
2. Fluka
3. Fuji

مذکور با استفاده از مایع ظرفشویی و آب کاملاً شسته شدند. سپس هرکدام از فیلمهای شسته شده به طور جداگانه ابتدا به مدت ۵ دقیقه در داخل محلول اتیلن دی آمین قرار گرفته و پس از آن با آب مقطر شسته شده و سپس در داخل یک بشر حاوی ۱۰ میلی لیتر محلول TAN با غلظت 4×10^{-3} مولار به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند. پس از گذشت زمان مذکور، غشای تهیه شده با آب مقطر و مایع ظرفشویی کاملاً شسته شد تا واکنشگر تثبیت نشده از روی سطح فیلم کاملاً حذف شود. کلیه فیلمهای رنگ بری شده و غشاهای تهیه شده داخل آب مقطر نگهداری شدند.

۳-۱-۴- تعیین طول موج ماکزیمم

برای تعیین طول موج ماکزیمم جذب ترکیب TAN تثبیت شده بر روی غشاء و کمپلکس تشکیل شده در حضور پالادیوم (II)، غشای تهیه شده درون سل اسپکترومتر حاوی آب مقطر قرار گرفت و طیف جذبی آن در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر ثبت گردید. سپس غشای تهیه شده در سل اسپکترومتر حاوی محلول $8/5 \times 10^{-5}$ مولار پالادیم (II) و بافر با $\text{pH}=3/0$ قرار گرفت و طیف جذبی آنها پس از گذشت ۱۰ دقیقه در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر ثبت گردید. طیفهای بدست آمده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است .



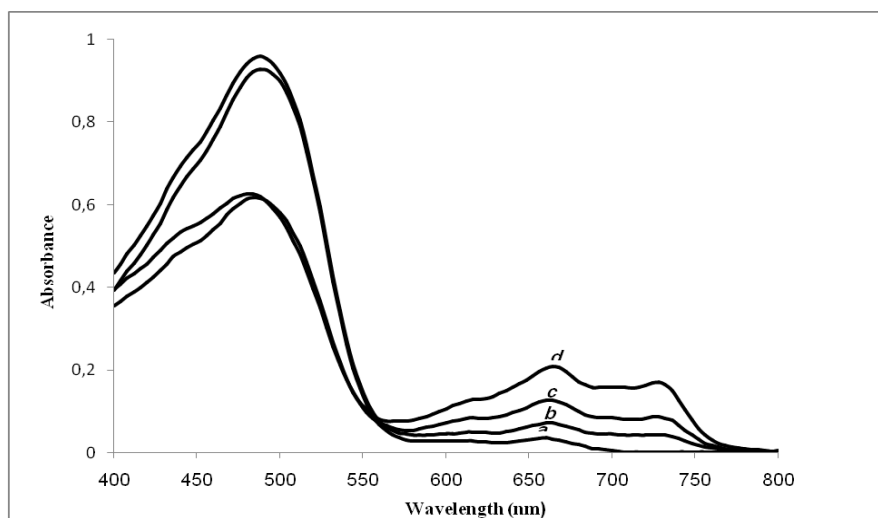
شکل (۳-۱) - a - طیف جذبی ترکیب TAN تثبیت شده بر روی غشاء. شرایط: ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $4/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN. b - طیف جذبی کمپلکس Pd-TAN بر روی غشاء. شرایط: ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $4/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و اندازه گیری تغییرات جذب در محلول $8/5 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم و بافر با $pH=3/0$ پس از ۱۰ دقیقه.

همانگونه که در شکل (۳-۱-a) ملاحظه می شود لیگاند TAN تثبیت شده بر روی فیلم ماکزیمم جذبی را در طول موج ۴۹۰ نانومتر نشان می دهد. در حضور محلول پالادیوم (II) به علت تشکیل کمپلکس با یونهای پالادیوم (II) باند جذبی در طول موج ۶۶۰ و ۷۲۸ نانومتر افزایش و باند جذبی در طول موج ۴۹۰ نانومتر کاهش می یابد (شکل ۳-۱-b). نتایج تجربی در جدول (۳-۲) نشان می دهند که حساسیت در طول موج ۶۶۰ نانومتر نسبت به طول موج ۷۲۸ نانومتر بیشتر است. بنابراین می توان از تغییرات جذب طول موج های ۶۶۰ و ۴۹۰ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه ای استفاده کرد. برای مشخص کردن تکرارپذیری روش در این دو طول موج ۵ اندازه گیری تکراری بر روی محلول پالادیوم (II) با غلظت $8/5 \times 10^{-5}$ مولار انجام شد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه گیری تکراری در طول موج های ۶۶۰ و ۴۹۰ نانومتر به ترتیب ۳/۶٪ و ۱۰/۴٪ بدست آمد. این نتایج نشان می دهند که تکرارپذیری در طول موج ۶۶۰ نانومتر بهتر است. بنابراین از این طول موج به عنوان طول موج بهینه سازی و حسگری پالادیوم (II) استفاده شد.

بررسی های انجام شده نشان دادند که افزایش غلظت پالادیم (II) در محلول سبب افزایش تشکیل کمپلکس در سطح حسگر شده و باعث افزایش سیگنال تجزیه ای می گردد. شکل (۲-۳) طیفهای جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظتهای مختلف پالادیم (II) نشان می دهد. همان طوری که از روی شکل مشهود است، سیگنال جذب متناسب با افزایش غلظت پالادیم (II) افزایش می یابد.

جدول (۲-۳)-بررسی حساسیت در طول موج های ۷۲۸ و ۶۶۰ نانومتر

غلظت پالادیوم (مولار)	ΔA در ۷۲۸ نانومتر	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
$7/5 \times 10^{-6}$	۰/۰۰۸	۰/۰۱۳
$2/8 \times 10^{-5}$	۰/۰۴۱	۰/۰۴۹
$2/6 \times 10^{-4}$	۰/۳۲۴	۰/۳۵۴



شکل (۲-۳)-طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $4/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و پس از قرارگرفتن در معرض محلول شاهد (a) و محلول پالادیوم با غلظت های: (b) $2/8 \times 10^{-5}$ ، (c) $8/5 \times 10^{-5}$ ، (d) $1/4 \times 10^{-4}$ مولار و اسید با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ M پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۵- روش کار در بهینه سازی و اندازه گیری پالادیوم (II) توسط حسگر

به منظور اندازه گیری پالادیوم (II) توسط حسگر ابتدا غشاء تهیه شده داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد قرار گرفته و جذب آن (جذب پایه) در طول موج ماکزیمم ۶۶۰ نانومتر اندازه گیری شد. پس از اندازه گیری جذب پایه غشاء، سل نمونه با محلول پالادیوم (II) با غلظت مورد نظر پر شده و غشایی که جذب پایه آن مشخص شده بود، داخل سل نمونه قرار گرفت. پس از گذشت ۱۰ دقیقه و تشکیل کمپلکس پالادیوم (II) با واکنشگر TAN در روی سطح حسگر، جذب در طول موج ۶۶۰ نانومتر اندازه گیری شد. برای بدست آوردن سیگنالهای تجزیه ای، جذب پایه (جذب غشاء در محلول شاهد) از جذب غشاء در حضور پالادیوم (II) (جذب نمونه) کسر گردید ($\Delta A = A_s - A_b$). سیگنال بدست آمده مربوط به تشکیل کمپلکس پالادیوم (II) با واکنشگر TAN بوده و در کلیه مراحل بهینه سازی و اندازه گیری به عنوان سیگنال تجزیه ای استفاده گردید.

۳-۱-۶- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر در اندازه گیری پالادیوم (II)

به منظور فراهم نمودن بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای موثر بر میزان جذب کمپلکس پالادیوم (II) با TAN در طول موج ۶۶۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند. در بررسی متغیرهای موثر از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می شود.

پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند به ترتیب عبارتند از:

pH-۱

۲- غلظت واکنشگر TAN

1. One-at-a-time

۳- زمان تثبیت

۴- زمان هیدرولیز

۵- زمان پاسخ

۶- قدرت یونی

۳-۱-۷- بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH در تعیین پالادیوم (II)، محلولهای $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم بافری شده در ناحیه pH ۳/۰-۸/۰ تهیه شدند. برای بررسی pH در ناحیه ۳/۰-۶/۰ و ۷/۰-۸/۰ به ترتیب از بافر استاتی و فسفاتی استفاده شد. پس از تهیه محلولهای پالادیوم (II)، اندازه گیری هر کدام از آنها به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) انجام شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۳) نشان داده شده است. همان طوری که داده های تجربی بدست آمده نشان می دهند با کاهش pH، سیگنال تجزیه ای افزایش می یابد. در نتیجه سیگنال تجزیه ای در محیط اسیدی بیشتر و بهتر است. بنابراین اثر pH بر محبوهی $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم اسیدی شده با استفاده از هیدروکلریک اسید در ناحیه غلظتی $2/5 \times 10^{-2}$ - $1/0 \times 10^{-3}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. پس از تهیه محلولها، اندازه گیری هر کدام از آنها به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) انجام شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همانطور که داده های تجربی بدست آمده نشان می دهند در غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار از هیدروکلریک اسید بیشترین سیگنال تجزیه ای بدست می آید. در pH های پایین تر از ۲ ($pH < 2$) واکنشگر TAN پروتونه می شود و تمایل برای تشکیل کمپلکس کاهش می یابد. در pH های بالاتر ($pH > 2$) در فاز محلول یونهای هیدروکسید با لیگاند برای تشکیل کمپلکس با پالادیوم رقابت می کنند و نهایتاً امکان تشکیل کمپلکس پالادیوم (II) - TAN کاهش یافته در نتیجه سیگنال تجزیه ای و حساسیت کاهش

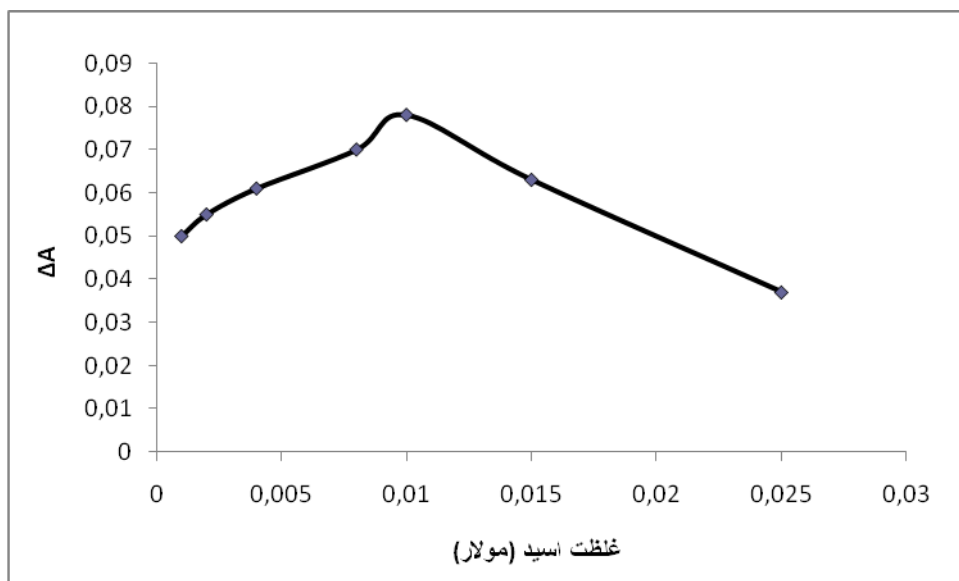
می یابد [۳۴]. بنابراین در اندازه گیریهای بعدی، از هیدروکلریک اسید با غلظت 1.0×10^{-2} مولار استفاده شده است.

جدول (۳-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر pH

ΔA در ۶۶۰ نانومتر	pH محلول پالادیوم (II)
۰/۰۵۱	۳/۰
۰/۰۴۵	۴/۰
۰/۰۴۱	۵/۰
۰/۰۳۵	۶/۰
۰/۰۲۹	۷/۰
۰/۰۲۱	۸/۰

جدول (۴-۳) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت اسید

ΔA در ۶۶۰ نانومتر	غلظت HCl (M)
۰/۰۵۰	1.0×10^{-3}
۰/۰۵۵	2.0×10^{-3}
۰/۰۶۱	4.0×10^{-3}
۰/۰۷۰	8.0×10^{-3}
۰/۰۷۸	1.0×10^{-2}
۰/۰۶۳	1.5×10^{-2}
۰/۰۳۷	2.5×10^{-2}



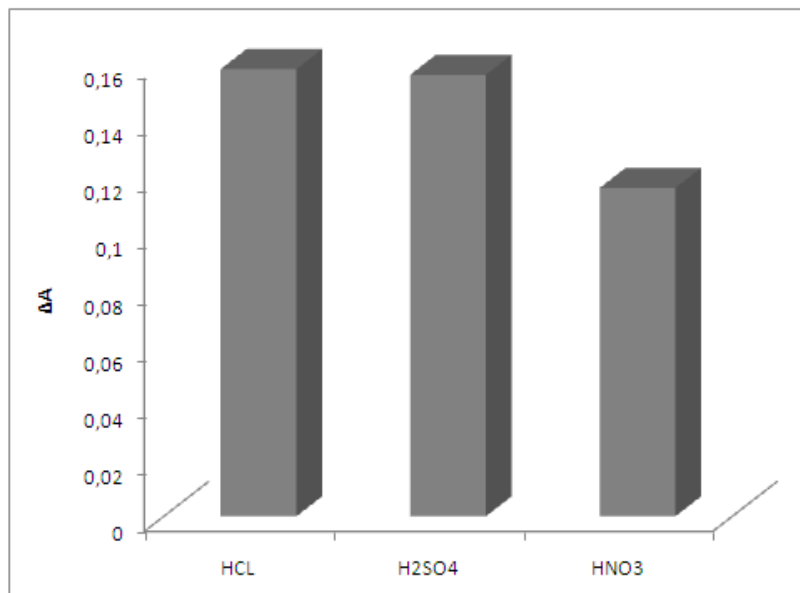
شکل (۳-۳) - اثر تغییرات غلظت اسید بر حساسیت حسگر در ناحیه ی غلظت اسید $4/5 \times 10^{-2}$ - $1/0 \times 10^{-3}$ مولار. شرایط : ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $4/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و اندازه گیری تغییرات جذب در طول موج ۶۶۰ نانومتر در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیم پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۸- بررسی اثر نوع اسید

برای بررسی اثر نوع اسید بر میزان تغییرات جذب، هیدروکلریک اسید، نیتریک اسید و سولفوریک اسید با اسیدیتته یکسان و برابر با $1/0 \times 10^{-2}$ مولار مطابق روش به کار گرفته شده در بخش (۳-۱-۵) مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۴) آمده است. نتایج حاصل نشان می دهند که سیگنال تجزیه ای حاصل از محلول حاوی هیدروکلریک اسید و سولفوریک اسید تقریباً برابر است. از آنجایی که آنیون حاصل از هیدروکلریک اسید (Cl^-) در محلول، دارای مزاحمت کمتری نسبت به آنیون حاصل از سولفوریک اسید (SO_4^{2-}) در محلول می باشد. بنابراین هیدروکلریک اسید با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار برای آزمایش های بعدی انتخاب شد.

جدول (۵-۳) نتایج حاصل از بررسی نوع اسید

نوع اسید	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
HCl	۰/۰۷۹
H ₂ SO ₄	۰/۰۷۸
HNO ₃	۰/۰۵۸



شکل (۳-۴) - اثر نوع اسید بر حساسیت حسگر. شرایط : ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $4/0 \times 10^{-3}$ مولار و اندازه گیری در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیم (II) و اسید با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ M پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۹- بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN

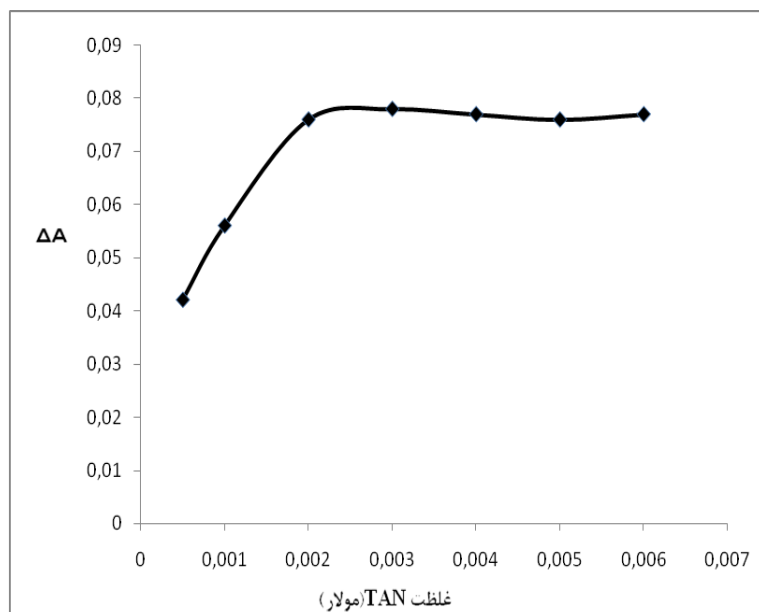
اثر غلظت واکنشگر TAN بر روی سیگنال تجزیه ای در ناحیه غلظتی $6/0 \times 10^{-3}$ - $5/0 \times 10^{-4}$ مولار از محلول واکنشگر مورد بررسی قرار گرفت. محلولهای واکنشگر با غلظت مورد نظر از رقیق

کردن محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار واکنشگر به وسیله ی حلال اتانول در بالن ۱۰ میلی لیتری تهیه شدند. سپس فیلم های رنگ بری شده ابتدا به مدت ۵ دقیقه در محلول اتیلن دی آمین قرار گرفتند. پس از هیدرولیز، فیلم ها در محلول واکنشگر با غلظت مورد نظر به مدت ۵ دقیقه قرار داده شدند. پس از شستشوی غشاهای تهیه شده، هر کدام به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) در محلول $10^{-5} \times 4/7$ مولار از پالادیم (II) که نسبت به HCl $10^{-2} \times 1/0$ بود، قرار گرفتند و سیگنال های تجزیه ای ثبت شد. نتایج تجربی در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۵) نشان داده شده است.

نتایج بدست آمده نشان می دهند که سیگنال تجزیه ای از غلظت $10^{-3} \times 2/0$ مولار به بالا تقریباً ثابت است. به نظر می رسد با افزایش غلظت واکنشگر تا $10^{-3} \times 2/0$ مولار، واکنشگر کاملاً سطح فیلم پلیمری را می پوشاند و با افزایش بیشتر غلظت واکنشگر، تثبیت بیشتری صورت نمی گیرد زیرا سطح فیلم کاملاً پوشش داده شده است. بنابراین از غلظت $10^{-3} \times 3/0$ مولار به عنوان غلظت بهینه برای تهیه حسگر استفاده شد

جدول (۳-۶) نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN

غلظت واکنشگر TAN (مولار)	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
$5/0 \times 10^{-4}$	۰/۰۴۲
$1/0 \times 10^{-3}$	۰/۰۵۶
$2/0 \times 10^{-3}$	۰/۰۷۶
$3/0 \times 10^{-3}$	۰/۰۷۸
$4/0 \times 10^{-3}$	۰/۰۷۷
$5/0 \times 10^{-3}$	۰/۰۷۶
$6/0 \times 10^{-3}$	۰/۰۷۷



شکل (۵-۳) بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN بر حساسیت حسگر. شرایط: ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر در ناحیه غلظتی $6/0 \times 10^{-3}$ - $5/0 \times 10^{-4}$ مولار و اندازه گیری در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیم (II) و غلظت HCl $1/0 \times 10^{-2}$ (مولار) پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۱-۱۰- بررسی اثر زمان تثبیت

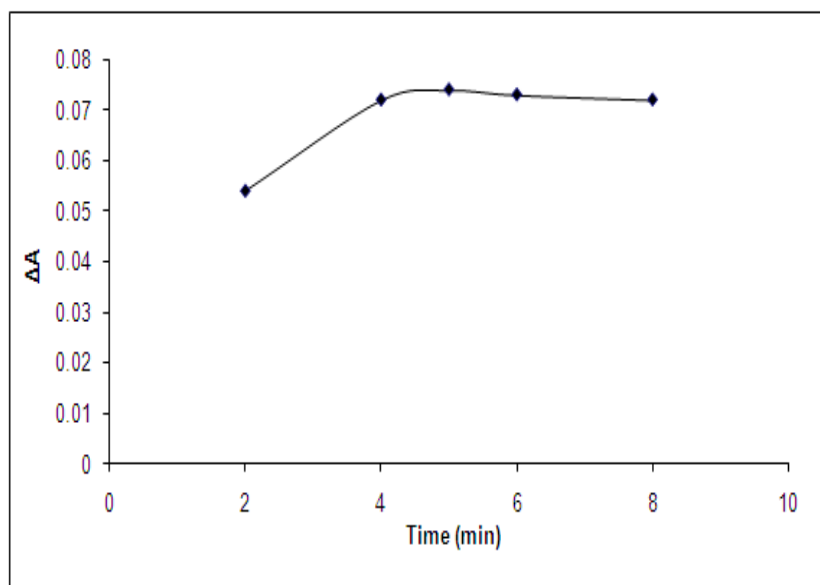
به منظور بررسی اثر زمان تثبیت، فیلم های رنگبری شده به طور جداگانه در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار در زمانهای ۲-۸ دقیقه قرار گرفتند. سپس غشاهای تهیه شده با زمانهای تثبیت متفاوت به مدت ۱۰ دقیقه و به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار از پالادیم (II) که نسبت به HCl $1/0 \times 10^{-2}$ بود، قرار گرفتند و سیگنال های تجزیه ای حاصله برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۶) نشان داده شده است.

از داده های تجربی به دست آمده مشخص است که قوی ترین سیگنال از فرآیند تثبیت به مدت ۵ دقیقه به دست می آید و در زمانهای بالاتر تغییر چشمگیری در سیگنال مشاهده نمی شود. این طور به نظر می رسد که در مدت ۵ دقیقه حداکثر مقدار واکنشگر TAN بر روی غشای پلیمری نشسته و

بعد از این مدت مکان فعال جهت ایجاد پیوند TAN با پلیمر سلولز باقی نمی ماند. بنابراین زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای تثبیت واکنشگر بر روی فیلم رنگ بری شده انتخاب شد.

جدول (۷-۳) نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت

زمان تثبیت (دقیقه)	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
۲	۰/۰۵۴
۴	۰/۰۷۲
۵	۰/۰۷۴
۶	۰/۰۷۳
۸	۰/۰۷۲



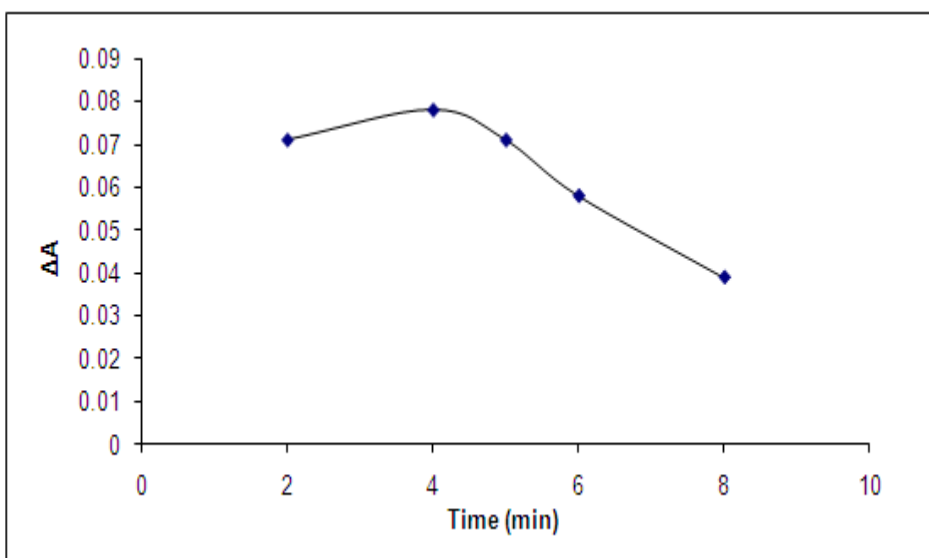
شکل (۶-۳) بررسی اثر زمان تثبیت بر حساسیت حسگر. شرایط: ۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر TAN با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار در زمان های ۲-۸ دقیقه و اندازه گیری در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم (II) و غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ HCl مولار پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۱۱- بررسی اثر زمان هیدرولیز

به منظور بررسی اثر زمان هیدرولیز، فیلمهای رنگ بری شده به طور جداگانه در محلول اتیلن دی آمین در محدوده ی زمانی ۲-۸ دقیقه قرار گرفتند. سپس به منظور تثبیت، فیلم های هیدرولیز شده به طور جداگانه در ۱۰ میلی لیتر محلول TAN با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند. غشاهای تهیه شده با زمانهای هیدرولیز متفاوت به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار از پالادیم (II) که نسبت به HCl $1/0 \times 10^{-2}$ بود، قرار گرفتند و سیگنال های تجزیه ای حاصله برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج تجربی در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۷) نشان داده شده است. همانطور که داده های تجربی به دست آمده نشان می دهند، در صورتیکه فرآیند هیدرولیز به مدت ۴ دقیقه صورت گیرد، بیشترین سیگنال بدست می آید. به نظر می رسد که هیدرولیز به مدت ۶ دقیقه و بالاتر باعث گسستگی زنجیر سلولز می شود و همچنین توانایی فیلم پلیمری را در نگهداری شناساگر تثبیت شده بر روی فیلم کاهش می دهد. بنابراین زمان ۴ دقیقه برای هیدرولیز به عنوان زمان بهینه انتخاب شد و در کلیه مراحل بعدی برای تهیه غشاء از این مدت زمان برای هیدرولیز استفاده گردید.

جدول (۳-۸) نتایج حاصل از بررسی زمان هیدرولیز

زمان هیدرولیز (دقیقه)	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
۲	۰/۰۷۱
۴	۰/۰۷۸
۵	۰/۰۷۱
۶	۰/۰۵۸
۸	۰/۰۳۹



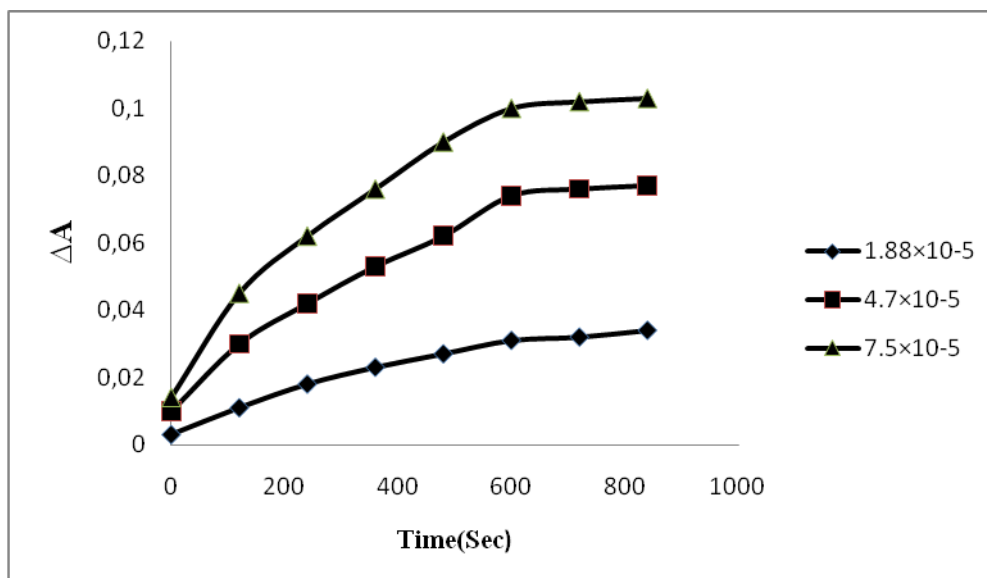
شکل (۷-۳) بررسی اثر زمان هیدرولیز بر حساسیت حسگر. شرایط: هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین در محدوده زمانی ۲-۸ دقیقه، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار و اندازه گیری در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم (II) و غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ HCl مولار پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۱۲- بررسی زمان پاسخ حسگر

جهت بررسی زمان پاسخ حسگر، حسگر تهیه شده در شرایط بهینه، در دامنه زمانی ۲۰-۸۴۰ ثانیه در تماس با محلول پالادیوم (II) با غلظت های $1/88 \times 10^{-5}$ ، $4/7 \times 10^{-5}$ و $7/5 \times 10^{-5}$ مولار قرار داده شدند و طیف زمانی آن در طی این مدت ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. با توجه به نتایج تجربی، با افزایش مدت زمان تماس حسگر با محلول پالادیوم (II) تا زمان ۱۰ دقیقه، سیگنال تجزیه ای افزایش و از ۱۰ دقیقه به بعد سیگنال تجزیه ای تقریباً ثابت می شود که نشان دهنده برقراری تعادل بین محلول و واکنشگر موجود در حسگر است. بنابراین در کلیه اندازه گیری های بعدی زمان پاسخ حسگر، ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۹) نتایج حاصل از بررسی زمان پاسخ حسگر

ΔA در ۶۶۰ نانومتر در محلول پالادیوم با غلظت های			زمان پاسخ (ثانیه)
$7/5 \times 10^{-5}$ مولار	$4/7 \times 10^{-5}$ مولار	$1/88 \times 10^{-5}$ مولار	
۰/۰۱۴	۰/۰۱۰	۰/۰۰۳	۲۰
۰/۰۴۵	۰/۰۳۰	۰/۰۱۱	۱۲۰
۰/۰۶۲	۰/۰۴۲	۰/۰۱۸	۲۴۰
۰/۰۷۶	۰/۰۵۳	۰/۰۲۳	۳۶۰
۰/۰۹۰	۰/۰۶۳	۰/۰۲۷	۴۸۰
۰/۱۰۰	۰/۰۷۴	۰/۰۳۱	۶۰۰
۰/۱۰۲	۰/۰۷۶	۰/۰۳۲	۷۲۰
۰/۱۰۳	۰/۰۷۷	۰/۰۳۴	۸۴۰



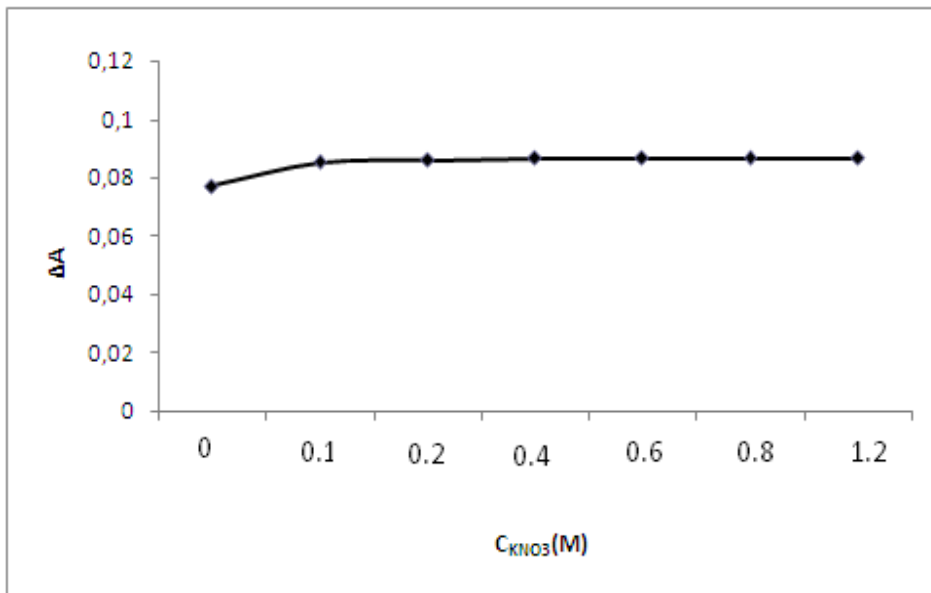
شکل (۳-۸) - بررسی اثر زمان پاسخ حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر TAN با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار و اندازه گیری در محلول $1/88 \times 10^{-5}$ و $7/5 \times 10^{-5}$ و $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم (II) و غلظت HCl $1/0 \times 10^{-2}$ مولار.

۳-۱-۱۳- بررسی اثر قدرت یونی

پارامتر دیگری که می تواند بر میزان جذب کمپلکس پالادیوم (II) با TAN اثر بگذارد، اثر قدرت یونی است. به منظور بررسی قدرت یونی، از محلول پتاسیم نیترات استفاده شد. در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجم های متفاوتی از محلول پتاسیم نیترات ۲/۰ مولار ریخته شد. ترتیب افزایش به این صورت بود: ۱/۰ میلی لیتر محلول $4/7 \times 10^{-4}$ مولار پالادیوم (II)، ۱/۰ میلی لیتر محلول $10^{-1} \times 1/0$ مولار هیدروکلریک اسید، حجم های متفاوتی از محلول پتاسیم نیترات ۲/۰ مولار و در نهایت بالن حجمی تا خط نشانه با آب مقطر رقیق شد. سپس قسمتی از محلول ساخته شده به سل دستگاه منتقل شد و حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) مورد اندازه گیری قرار گرفتند و سیگنال های تجزیه ای حاصله برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج تجربی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است. مشاهده می شود که از غلظت $10^{-1} \times 1/0$ مولار پتاسیم نیترات به بالا سیگنال تجزیه ای تقریباً ثابت و در غلظتهای بالاتر از پتاسیم نیترات سیگنال تغییر چشمگیری نمی یابد. احتمالاً به دلیل یونی بودن حالت گذار در مکانیسم تشکیل کمپلکس Pd با واکنشگر TAN، محلول پتاسیم نیترات سرعت تشکیل کمپلکس Pd-TAN را افزایش می دهد. این افزایش چشمگیر نمی باشد بنابراین متفاوت بودن قدرت یونی در بافت نمونه های حقیقی مشکلی در اندازه گیری ایجاد نمی کند.

جدول (۳-۱۰)- بررسی اثر قدرت یونی

غلظت پتاسیم نیترات (مولار)	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
۰	۰/۰۷۷
۰/۱	۰/۰۸۵
۰/۲	۰/۰۸۶
۰/۴	۰/۰۸۷
۰/۶	۰/۰۸۷
۰/۸	۰/۰۸۷
۱/۲	۰/۰۸۷



شکل (۳-۹)- بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت حسگر. استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض محلول پالادیم (II) با غلظت $4/7 \times 10^{-5}$ مولار و هیدروکلریک اسید با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار و در غیاب نیترات پتاسیم و در حضور نیترات پتاسیم در محدوده غلظتی ۰-۱/۲ مولار.

۳-۱-۱۴- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

با توجه به مراحل قبلی، نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط برای ساخت حسگر و استفاده از آن

برای اندازه گیری پالادیم (II) به ترتیب زیر می باشد:

۱- هیدروکلریک اسید با غلظت $10^{-2} \times 1/0$ مولار.

۲- غلظت واکنشگر TAN برای عمل تثبیت $10^{-3} \times 3/0$ مولار.

۳- انجام فرآیند تثبیت در ۵ دقیقه.

۴- انجام فرایند هیدرولیز در ۴ دقیقه.

۵- زمان پاسخ ۱۰ دقیقه.

لازم به ذکر است که کلیه آزمایشهای در دمای معمولی آزمایشگاه (حدود ۲۵ درجه سانتیگراد) انجام گرفته است.

۳-۱-۱۵- رسم منحنی کالیبراسیون

بررسی های انجام شده نشان داد که افزایش غلظت پالادیم (II) در محلول سبب افزایش تشکیل

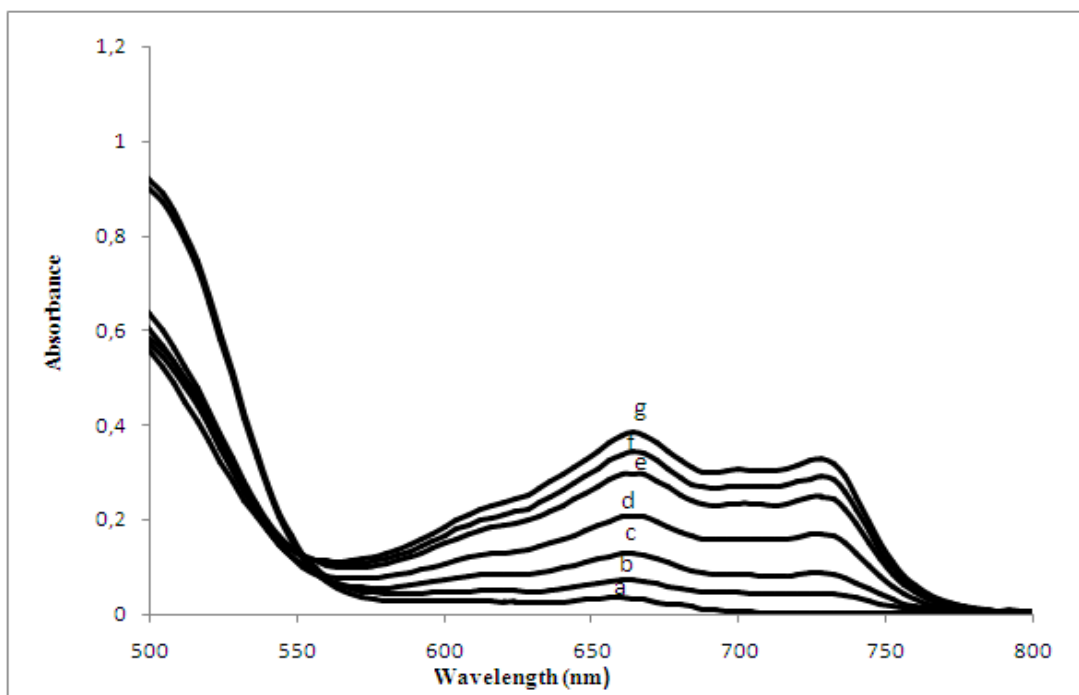
کمپلکس در سطح حسگر شده و در نتیجه باعث افزایش سیگنال تجزیه ای می گردد. شکل

(۳-۱۰) طیفهای جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظتهای مختلف پالادیم (II) نشان

می دهد. همان طوری که از روی شکل نیز مشهود است، سیگنال تجزیه ای متناسب با افزایش غلظت

پالادیوم (II) افزایش می یابد. بنابراین، اندازه گیری سیگنال های جذبی در طول موج ماکزیمم ۶۶۰،

یک سیگنال مناسب برای رسم منحنی کالیبراسیون در نظر گرفته شد.



شکل (۳-۱۰) - طیف جذبی حسگرهای ساخته شده. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $3/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و سپس فرارگرفتن در معرض محلول شاهد (a) و محلول پالادیوم با غلظت های: (b) $4/7 \times 10^{-6}$ ، (c) $2/8 \times 10^{-5}$ ، (d) $8/5 \times 10^{-5}$ ، (e) $1/4 \times 10^{-4}$ ، (f) $2/2 \times 10^{-4}$ ، (g) $2/6 \times 10^{-4}$ مولار هیدروکلریک اسید با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار.

با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۱-۱۴) به منظور به دست آوردن داده های لازم برای رسم منحنی کالیبراسیون به این ترتیب عمل شد که ابتدا حسگرهای لازم در شرایط بهینه و مطابق با روش ذکر شده در بخش های قبلی ساخته شدند. سپس محلولهای استاندارد از پالادیم (II) اسیدی شده با دامنه غلظتی $3/0 \times 10^{-4}$ - $4/7 \times 10^{-6}$ مولار تهیه و سیگنال تجزیه ای هر کدام از محلولهای استاندارد با استفاده از یک حسگر جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) اندازه گیری شد. نتایج در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. در نهایت نمودار سیگنال های بدست آمده نسبت به غلظت پالادیم (II) به عنوان منحنی کالیبراسیون رسم شد که نمودار در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است.

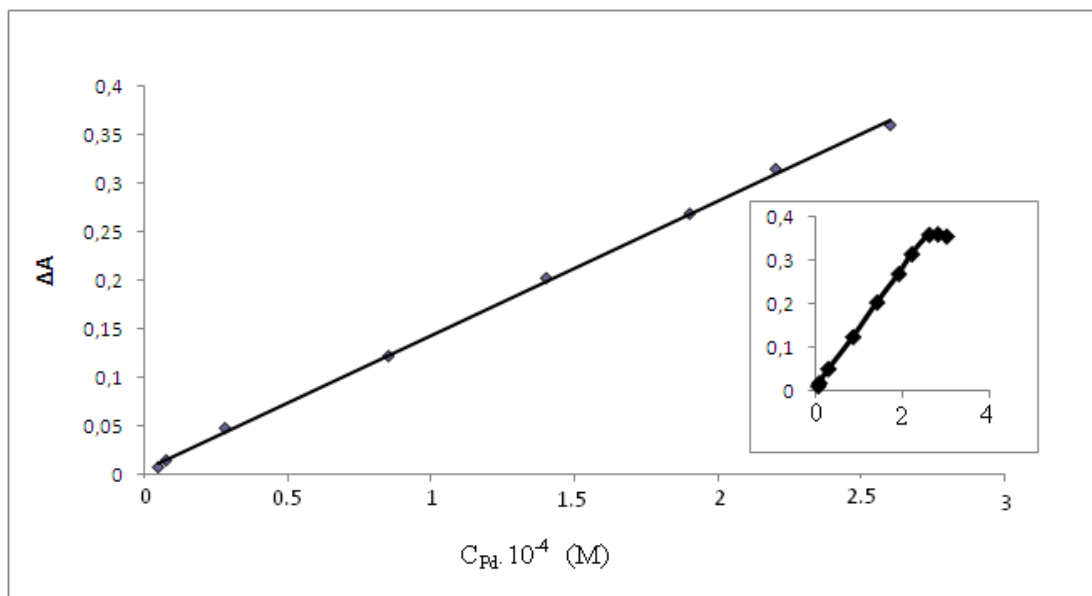
جدول (۱۱-۳) داده های منحنی کالیبراسیون

غلظت پالادیم (II) (مولار)	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
$4/7 \times 10^{-6}$	۰/۰۰۸
$7/5 \times 10^{-6}$	۰/۰۱۵
$2/8 \times 10^{-5}$	۰/۰۴۸
$8/5 \times 10^{-5}$	۰/۱۲۲
$1/4 \times 10^{-4}$	۰/۲۰۲
$1/9 \times 10^{-4}$	۰/۲۶۸
$2/2 \times 10^{-4}$	۰/۳۱۴
$2/6 \times 10^{-4}$	۰/۳۵۹
$2/8 \times 10^{-4}$	۰/۳۶۲
$3/0 \times 10^{-4}$	۰/۳۵۷

بنابر شکل (۱۱-۳) منحنی کالیبراسیون به دست آمده در ناحیه غلظتی $2/6 \times 10^{-4} - 4/7 \times 10^{-6}$ مولار پالادیم (II) خطی است. در جدول (۱۲-۳)، ΔA اختلاف سیگنال جذب شاهد (جذب پایه) و جذب حسگر در محلول پالادیم بعد از ۱۰ دقیقه، C_{Pd} غلظت پالادیوم بر حسب مولار می باشد.

جدول (۱۲-۳) نتایج حاصل از کالیبراسیون

ناحیه خطی بر حسب مولار	$2/6 \times 10^{-4} - 4/7 \times 10^{-6}$
معادله رگرسیون	$\Delta A = 1381 C_{Pd} + 0/005$
R	۰/۹۹۹۴



شکل (۱۱-۳) - ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۴ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر TAN با غلظت $3/0 \times 10^{-3}$ مولار و اندازه گیری در محلول پالادیم (II) با دامنه غلظتی $3/0 \times 10^{-4}$ - $4/7 \times 10^{-6}$ مولار و هیدروکلریک اسید با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار پس از ۱۰ دقیقه.

۳-۱-۱۶- دقت و صحت روش

به منظور بررسی دقت و صحت روش، در دامنه خطی کالیبراسیون سه محلول از پالادیم (II) با غلظت های $7/5 \times 10^{-6}$ ، $8/5 \times 10^{-5}$ و $2/2 \times 10^{-4}$ مولار تهیه و با استفاده از حسگرهای ساخته شده طبق شرایط بهینه، پنج اندازه گیری تکراری مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) در مورد هر نمونه انجام شد و سیگنال مربوطه نیز ثبت گردید. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال محاسبه و به دنبال آن انحراف استاندارد نسبی هر غلظت محاسبه گردید که نتایج نیز در جدول (۳-۱۳) آمده است. براساس این نتایج روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۱۳) - نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

درصد بازیابی	انحراف استاندارد نسبی (%)	غلظت به دست آمده (n=۵)	غلظت پالادیم (II) (مولار)
۱۰۴/۰	۷/۳	$۷/۸ \times ۱۰^{-۶}$	$۷/۵ \times ۱۰^{-۶}$
۱۰۲/۵	۸/۴	$۸/۷۱ \times ۱۰^{-۵}$	$۸/۵ \times ۱۰^{-۵}$
۹۶/۸	۵/۲	$۲/۱۳ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۲ \times ۱۰^{-۴}$

۳-۱-۱۷ - حد تشخیص روش

کمترین غلظت نمونه که توسط یک روش پیشنهادی در سطح اطمینان معینی قابل آشکار سازی است، حد تشخیص آن روش نامیده می شود که می توان با استفاده از رابطه ی زیر محاسبه نمود .

$$LOD = \frac{3s_{bl}}{m} \quad (۱-۳)$$

در این رابطه s_{bl} انحراف استاندارد نمونه شاهد و m نیز شیب منحنی کالیبراسیون می باشد. برای به دست آوردن حد تشخیص روش، ده حسگر ساخته شده مطابق شرایط بهینه و روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۳)، هر کدام به طور جداگانه در سل نمونه حاوی محلول شاهد (هیدروکلریدریک اسید $۱/۰ \times ۱۰^{-۲}$ مولار) قرار داده شدند و سیگنالهای جذب ثبت و مقدار حد تشخیص به صورت زیر محاسبه شد:

$$LOD = \frac{3 \times 0.0015}{1381} = 3.26 \times 10^{-6} M$$

بنابراین حد تشخیص تئوری روش $۳/۲۶ \times ۱۰^{-۶}$ مولار به دست آمد.

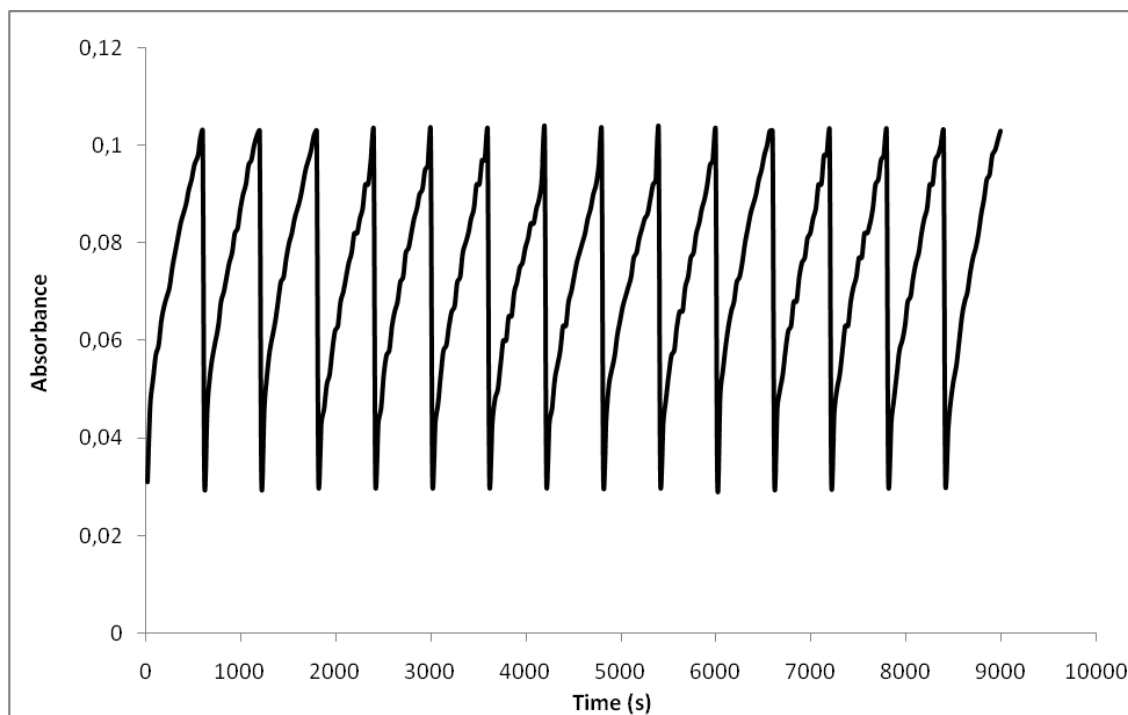
۳-۱-۱۸- بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر پالادیم (II)

در بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر فاکتور اساسی انتخاب نوع محلول بازیابی کننده می باشد. محلول بازیابی کننده باید به گونه ای باشد که قادر باشد کمپلکس پالادیم (II) TAN- که در سطح حسگر تشکیل شده است را از بین ببرد بدون اینکه تاثیری بر روی واکنشگر تثبیت شده در سطح حسگر داشته باشد و در نتیجه حسگر بتواند در استفاده مجدد، سیگنالی برابر با سیگنال ایجاد شده در اولین استفاده را ایجاد نماید. به منظور بررسی نوع محلول بازیابی کننده، محلولهای اتیلن دی آمین، تیواوره و پتاسیم یدید مورد استفاده قرار گرفتند که نتایج حاصله نشان داد محلول اتیلن دی آمین بهترین اثر بازیابی را دارد. بنابراین برای بازیابی حسگرهای ساخته شده از محلول اتیلن دی آمین استفاده شد، به این ترتیب که در ابتدا حسگری که طبق شرایط بهینه ساخته شده بود و مورد استفاده قرار گرفته بود، به مدت ۴ ثانیه در داخل محلول اتیلن دی آمین قرار داده شد و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. سپس به مدت ۵ ثانیه در داخل محلول واکنشگر TAN با غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار قرار داده شد. و نهایتاً حسگر با استفاده از ماده شوینده و آب کاملاً شسته شد. این حسگر بازیابی شده برای اندازه گیری بعدی در داخل محلول شاهد قرار گرفت و جذب پایه (جذب حسگر قبل از قرار گرفتن در محلول پالادیم) را نشان داد. سپس محلول شاهد با محلول پالادیم (II) با غلظت $4/7 \times 10^{-5}$ مولار جایگزین شده و طیف زمانی حسگر ثبت گردید. با استفاده از این روش حسگر حداکثر ۱۵ مرتبه قابل بازیابی است. نتایج حاصله در بررسی بازیابی حسگر با محلول اتیلن دی آمین در جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۲) آمده است.

جدول (۳-۱۴) نتایج حاصل از بررسی بازیابی

مقادیر جذب در ۶۶۰ نانومتر			مرتبه بازیابی
A_0	A	ΔA	
۰/۰۳۱	۰/۱۰۳	۰/۰۷۲	۱
۰/۰۲۹	۰/۱۰۲	۰/۰۷۳	۲
۰/۰۲۹	۰/۱۰۳	۰/۰۷۴	۳
۰/۰۳۰	۰/۱۰۱	۰/۰۷۱	۴
۰/۰۲۹	۰/۰۹۹	۰/۰۷۰	۵
۰/۰۲۹	۰/۱۰۲	۰/۰۷۳	۶
۰/۰۲۹	۰/۰۹۸	۰/۰۶۹	۷
۰/۰۳۰	۰/۱۰۱	۰/۰۷۱	۸
۰/۰۳۰	۰/۱۰۳	۰/۰۷۳	۹
۰/۰۲۹	۰/۰۹۹	۰/۰۷۰	۱۰
۰/۰۲۸	۰/۱۰۲	۰/۰۷۴	۱۱
۰/۰۲۹	۰/۱۰۲	۰/۰۷۳	۱۲
۰/۰۲۹	۰/۱۰۱	۰/۰۷۲	۱۳
۰/۰۳۰	۰/۱۰۳	۰/۰۷۳	۱۴
۰/۰۲۹	۰/۰۹۹	۰/۰۷۰	۱۵

* A_0 و A به ترتیب جذب نمونه بعد از ۱۰ دقیقه و جذب پایه می باشد.



شکل (۳-۱۲) طیف جذب- زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیم و محلول واکنشگر TAN با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار قرار گرفته است.

۳-۱-۱۹- بررسی پایداری حسگر پالادیم (II)

به منظور بررسی پایداری حسگر، آنرا در شرایط بهینه تهیه نموده و سپس سیگنال جذب آن برای محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم ثبت گردید. سپس در داخل آب مقطر قرار داده شد و در روزهای متوالی سیگنال آن با قرار دادن حسگر در سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد (هیدروکلریدریک اسید $1/0 \times 10^{-2}$ مولار) ثبت گردید. نتایج در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۳) آمده است. این نتایج نشان می دهند که سیگنال جذب حسگر تا ۵۲ روز ثابت بوده و بعد از آن شروع به کاهش می نماید. بنابراین حسگر ساخته شده از پایداری خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۱۵) - نتایج حاصل از بررسی پایداری

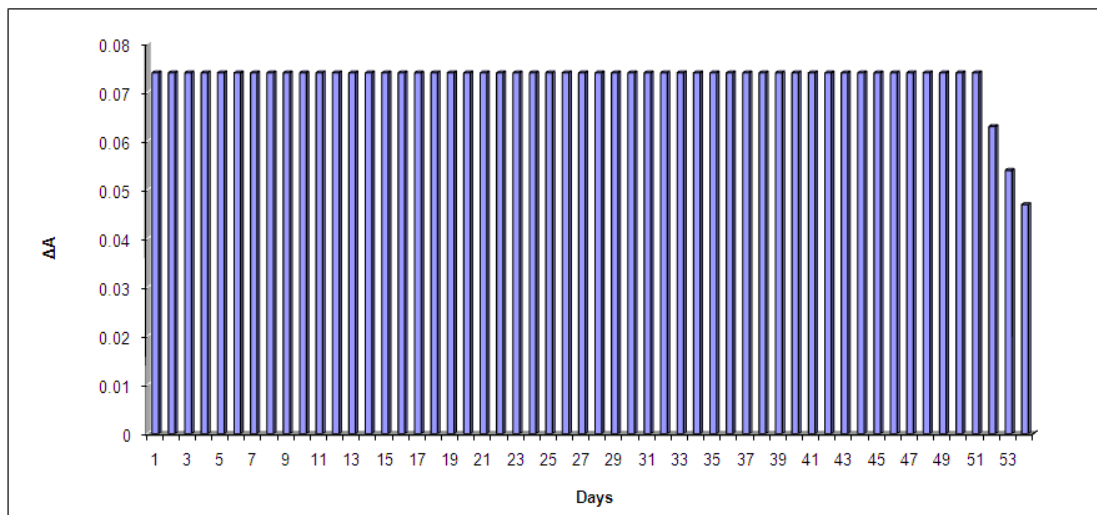
تعداد روزها	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
۱	۰/۰۷۴
۲	۰/۰۷۴
۳	۰/۰۷۴
۴	۰/۰۷۴
۵	۰/۰۷۴
۶	۰/۰۷۴
۷	۰/۰۷۲
۸	۰/۰۷۲
۹	۰/۰۷۲
۱۰	۰/۰۷۲
۱۱	۰/۰۷۲
۱۲	۰/۰۷۱
۱۳	۰/۰۷۱
۱۴	۰/۰۷۲
۱۵	۰/۰۷۲
۱۶	۰/۰۷۱
۱۷	۰/۰۷۱
۱۸	۰/۰۷۱
۱۹	۰/۰۷۱

ادامه جدول (۳-۱۵):

۰/۰۷۲	۲۰
۰/۰۷۲	۲۱
۰/۰۷۲	۲۲
۰/۰۷۲	۲۳
۰/۰۷۱	۲۴
۰/۰۷۱	۲۵
۰/۰۷۱	۲۶
۰/۰۷۳	۲۷
۰/۰۷۳	۲۸
۰/۰۷۳	۲۹
۰/۰۷۱	۳۰
۰/۰۷۳	۳۱
۰/۰۷۱	۳۲
۰/۰۷۲	۳۳
۰/۰۷۱	۳۴
۰/۰۷۲	۳۵
۰/۰۷۲	۳۶
۰/۰۷۰	۳۷
۰/۰۷۱	۳۸
۰/۰۷۱	۳۹

ادامہ جدول (۱۵-۳):

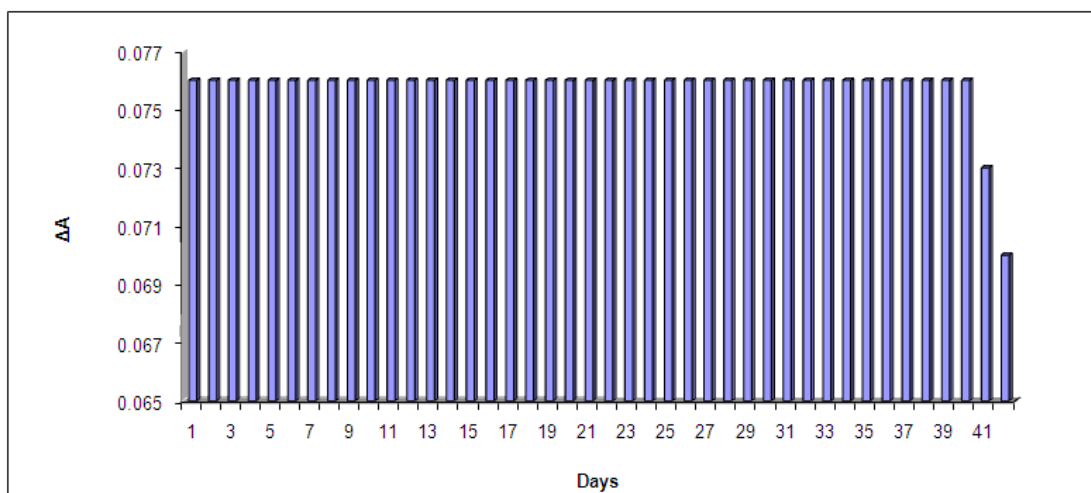
۰/۰۷۲	۴۰
۰/۰۷۲	۴۱
۰/۰۷۲	۴۲
۰/۰۷۳	۴۳
۰/۰۷۲	۴۴
۰/۰۷۱	۴۵
۰/۰۷۱	۴۶
۰/۰۷۰	۴۷
۰/۰۷۲	۴۸
۰/۰۷۲	۴۹
۰/۰۷۲	۵۰
۰/۰۷۰	۵۱
۰/۰۶۳	۵۲
۰/۰۵۴	۵۳
۰/۰۴۷	۵۴



شکل (۳-۱۳)- سیگنالهای حاصل از اندازه گیری تکراری حسگر در محلول شاهد جهت بررسی پایداری حسگر در ۵۴ روز متوالی.

۳-۱-۲۰- بررسی زمان عمر حسگر پالادیوم (II)

برای بررسی زمان عمر حسگر، حسگرهایی که مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۳) با شرایط بهینه در یک روز ساخته شدند، تقریباً طی شش هفته به صورت روزانه برای اندازه گیری محلول پالادیوم (II) با غلظت $4/7 \times 10^{-5}$ مولار مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) استفاده شدند. حسگرهای ساخته شده طی این مدت زمان داخل آب مقطر نگهداری شدند. نتایج تجربی در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۱۴) آمده اند و نتایج نشان می دهند که در مدت شش هفته سیگنال حسگر ۸ درصد کاهش یافته است. بنابراین این حسگرها زمان عمر طولانی دارند و می تواند تا ۶ هفته نگهداری شوند و برای کارهای تجزیه ای مورد استفاده قرار گیرند.



شکل (۳-۱۴) - سیگنالهای حاصل از اندازه گیری تکراری حسگر در محلول $4/7 \times 10^{-5}$ مولار پالادیوم (II) جهت بررسی زمان عمر حسگر پالادیوم (II) طی ۴۲ روز متوالی.

جدول (۳-۱۶) - نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر

تعداد روزها	ΔA در ۶۶۰ نانومتر
۱	۰/۰۷۶
۲	۰/۰۷۶
۳	۰/۰۷۵
۴	۰/۰۷۶
۵	۰/۰۷۶
۶	۰/۰۷۵
۷	۰/۰۷۶
۸	۰/۰۷۲
۹	۰/۰۷۱

ادامه جدول (۳-۱۶):

•/۰۷۱	۱۰
•/۰۷۱	۱۱
•/۰۷۲	۱۲
•/۰۷۴	۱۳
•/۰۷۲	۱۴
•/۰۷۲	۱۵
•/۰۷۲	۱۶
•/۰۷۲	۱۷
•/۰۷۲	۱۸
•/۰۷۲	۱۹
•/۰۷۱	۲۰
•/۰۷۱	۲۱
•/۰۷۱	۲۲
•/۰۷۱	۲۳
•/۰۷۲	۲۴
•/۰۷۲	۲۵
•/۰۷۲	۲۶
•/۰۷۰	۲۷
•/۰۷۱	۲۸
•/۰۷۲	۲۹

ادامه جدول (۳-۱۶):

•/۰۷۱	۳۰
•/۰۷۲	۳۱
•/۰۷۲	۳۲
•/۰۷۱	۳۳
•/۰۷۲	۳۴
•/۰۷۲	۳۵
•/۰۷۱	۳۶
•/۰۷۰	۳۷
•/۰۷۱	۳۸
•/۰۷۱	۳۹
•/۰۷۰	۴۰
•/۰۶۸	۴۱
•/۰۶۴	۴۲
•/۰۶۱	۴۳
•/۰۵۹	۴۴
•/۰۳۵	۴۵

۳-۱-۲۱- بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگر

جهت انجام بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری حسگر، مطابق با شرایط بهینه بدست آمده، در طی چهار روز متفاوت ۳۲ عدد حسگر (هر روز ۸ عدد) ساخته و در هر مرحله پس از تهیه حسگرها، سیگنال آنها در طول موج ۶۶۰ نانومتر در محلول $10^{-5} \times 4/7$ مولار پالادیم (II) ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۷)- نتایج حاصل از بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها

روز اول ΔA در ۶۶۰ نانومتر	روز دوم ΔA در ۶۶۰ نانومتر	روز سوم ΔA در ۶۶۰ نانومتر	روز چهارم ΔA در ۶۶۰ نانومتر	
۰/۰۷۴	۰/۰۶۸	۰/۰۶۸	۰/۰۶۹	نمونه شماره ۱
۰/۰۷۰	۰/۰۶۸	۰/۰۷۲	۰/۰۷۶	نمونه شماره ۲
۰/۰۷۶	۰/۰۷۲	۰/۰۷۰	۰/۰۷۱	نمونه شماره ۳
۰/۰۶۷	۰/۰۶۷	۰/۰۶۹	۰/۰۶۵	نمونه شماره ۴
۰/۰۷۰	۰/۰۶۹	۰/۰۷۱	۰/۰۷۶	نمونه شماره ۵
۰/۰۶۴	۰/۰۷۰	۰/۰۷۴	۰/۰۷۱	نمونه شماره ۶
۰/۰۶۵	۰/۰۷۰	۰/۰۷۱	۰/۰۷۷	نمونه شماره ۷
۰/۰۷۳	۰/۰۷۴	۰/۰۷۰	۰/۰۶۶	نمونه شماره ۸
%۶/۲	%۳/۳	%۲/۶	%۶/۵	RSD

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنی داری بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس دو جانبه^۱ (ANOVA) استفاده شد. برای استفاده از این آزمون، جدول ANOVA تشکیل می دهیم که نتایج حاصل از این آزمون در جدول (۱۹-۳) نشان داده شده است. پارامترهای SS، K، N و D_f به ترتیب نشان دهنده مجموع مربعات^۲، تعداد گروه اندازه گیری، تعداد کل اندازه گیری های تکراری و درجه آزادی^۳ هستند.

جدول (۱۸-۳) - جدول ANOVA

Source of Variation	SS	D _f	Mean Square(MS)
Between Group	SS _b	K-1	$MS_b = \frac{SS_b}{K-1}$
Within Group	SS _w	N-K	$MS_w = \frac{SS_w}{N-K}$

جدول (۱۹-۳) - محاسبات جدول ANOVA برای حسگر پالادیم (II)

Source of Variation	ss	D _f	Mean square (MS)
Between Group	$۱/۳۶ \times ۱۰^{-۵}$	۳	$۰/۴۵ \times ۱۰^{-۵}$
Within Group	$۳۴/۲ \times ۱۰^{-۵}$	۲۸	$۱/۲۲ \times ۱۰^{-۵}$

-
1. Analysis of Variance
 2. Sum of square
 3. Degree of freedom

آزمون F، با توجه به ۹۵٪ از سطح اطمینان و درجات آزادی ۳ و ۲۸ بکار برده شد.

$$F_{\text{calculated}} = \frac{MS_b}{MS_w}$$

$$F_{\text{calculated}} = ۰/۳۷$$

$$F_{\text{table}} = ۳/۶۳$$

کاربرد آزمون F، عدم وجود اختلاف معنی دار را بین واریانس های محاسبه شده اثبات کرد که این

امر نشان دهنده تکرار پذیری و تکثیر پذیری حسگرهای ساخته شده می باشد.

۳-۱-۲۲- بررسی اثر مزاحمتها

از مهمترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه ای بررسی مزاحمت های احتمالی گونه های مختلف در اندازه گیری گونه مورد نظر، در نمونه های حقیقی است. با بررسی مزاحمت ها می توان به میزان گزینش پذیری روش پی برد. بدین منظور، مزاحمت احتمالی تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونهای متداول مورد بررسی قرار گرفت و غلظت مجاز وجود این گونه ها در کنار پالادیم (II) مشخص شد. برای این منظور غلظت $4/7 \times 10^{-5}$ مولار از پالادیم (II) انتخاب شد و با استفاده از حسگرهای ساخته شده، اندازه گیری آن چند مرتبه تکرار شد تا این که متوسط سیگنال و همچنین ناحیه ($\bar{A} \pm 3S_A$) نیز مشخص شد.

به منظور بررسی اثر مزاحمتهای احتمالی، سیگنال حسگر در محلولهای آبی حاوی گونه ی مورد نظر با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ثبت شد. آنیون و کاتیونی که سیگنال تولید شده در حضور آن، خارج از محدوده ی ($\bar{A} \pm 3S_A$) قرار داشت، به عنوان یون مزاحم در نظر گرفته شد. در غیر این صورت مزاحم محسوب نمی شد. در صورت مشاهده مزاحمت، غلظت گونه مزاحم تا حدی کاهش یافت که مزاحمت گونه از بین برود و سیگنال بدست آمده در ناحیه ($\bar{A} \pm 3S_A$) قرار گیرد. لازم به ذکر است که کلیه اندازه گیری های انجام شده با توجه به شرایط بهینه و مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) صورت گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۹) نشان داده شده است.

نتایج حاصله نشان می دهد که در اکثر آنیونها و کاتیونها، مزاحمت جدی در اندازه گیری پالادیم (II) با حسگر ساخته شده ایجاد نمی کند. گونه هایی که مزاحمت جدی در اندازه گیری پالادیم (II)

ایجاد می کنند کاتیونهای Ag^+ و Cu^{2+} می باشند که به صورت زیر مزاحمت آنها برطرف گردید:

مزاحمت کاتیون Ag^+ با سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۵ دقیقه با غلظت ۵۰۰۰ میلی گرم بر لیتر از Ag^+ بر طرف شد.

مزاحمت کاتیون Cu^{2+} با افزودن محلول هیدروکسید سدیم و سپس سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۱۰ دقیقه با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر از Cu^{2+} برطرف شد.

جدول (۳-۲۰) - داده های حاصل از بررسی اثر مزاحمت ها بر اندازه گیری پالادیم (II)

گونه مورد بررسی	غلظت مجاز گونه ی مزاحم (میلی گرم بر لیتر)
$Al^{3+}, Cd^{2+}, K^+, Ca^{2+}, Na^+, Br^-, NO_3^- , Ag^{+(a)}$	۵۰۰۰
$Mg^{2+}, Na^+, Ba^{2+}, IO_4^-, F^-, SO_4^{2-}$	۴۰۰۰
Co^{2+}, I^-	۲۵۰۰
Sn^{2+}, PO_4^{3-}	۱۰۰۰
اگزالات و سیترات و Pb^{2+}	۵۰۰
Fe^{2+}	۴۰۰
NO_2^-	۲۰۰
$Ni^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$, هیدروکسیل آمین هیدروکلراید	۱۰۰
$Cu^{2+(b)}$	۵۰
EDTA	۵

*مزاحمت $Ag^{+(a)}$ با سانتریفوژ کاهش یافته و مزاحمت $Cu^{2+(b)}$ با افزودن هیدروکسید سدیم و نیز سانتریفوژ کاهش یافته است.

۳-۱-۲۳- کاربرد روش در تجزیه نمونه های حقیقی

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در این پروژه برای اندازه گیری پالادیم (II) در نمونه های حقیقی، از نمونه های سنتزی شامل آب شهر شاهرود و سه آلیاژ سنتزی استفاده شد. در تهیه نمونه های آب شهر، از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت نمونه استفاده شد. روش کار به این صورت بود که چهار غلظت از محلول پالادیم (II) که در محدوده ی منحنی کالیبراسیون قرار

دارند انتخاب و به آب شهر اضافه گردیدند. سپس هر کدام از این نمونه های آب شهر به طور جداگانه با استفاده از حسگر ساخته شده در شرایط بهینه و روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) مورد تجزیه قرار گرفتند و پالادیوم موجود در آنها اندازه گیری شد. اندازه گیری هر کدام از نمونه ها سه بار تکرار و سیگنال های حاصل در معادله منحنی کالیبراسیون قرار گرفته و غلظت پالادیوم (II) به دست آمد. نتایج حاصل از این اندازه گیری در جدول (۳-۲۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۱) - نتایج حاصل از اندازه گیری های پالادیوم (II) در آب شهر

درصد بازیابی	RSD% (n=۳)	پالادیوم اندازه گیری شده (مولار)	پالادیوم اضافه شده (مولار)
۱۰۲/۷	۵/۴	$۷/۷ \times ۱۰^{-۶}$	$۷/۵ \times ۱۰^{-۶}$
۱۰۴	۶/۶	$۳/۹ \times ۱۰^{-۵}$	$۳/۷۵ \times ۱۰^{-۵}$
۱۰۰/۰	۵/۷	$۱/۱ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۱ \times ۱۰^{-۴}$
۱۰۲/۸	۲/۷	$۱/۸۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۸ \times ۱۰^{-۴}$

آلیاژهای سنتزی آنالیز شده دارای مشخصات زیر می باشند:

آلیاژ ۱: Elkonium 41 با ترکیب: Ag(۰.۲۶)، Ni(۰.۲) و Pd(۰.۷۲).

آلیاژ ۲: palladium-silver alloy با ترکیب: Pd (۰.۹۰) و Ag(۰.۱۰).

آلیاژ ۳: Pd(۰.۵۰) و Co(۰.۵۰).

برای سنتز آلیاژهای ذکر شده، محلول هایی از هر آلیاژ شامل عناصر تشکیل دهنده آن آلیاژ در یک بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری تهیه شدند بطوری که غلظت آن ها در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری متناسب با ترکیب درصد آن آلیاژ بود. سپس اندازه گیری آنها توسط حسگر و مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) و در شرایط بهینه انجام شد. اندازه گیری هر آلیاژ ۳ بار تکرار شد. نتایج در جدول (۳-۲۱) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۲) - نتایج حاصل از اندازه گیری پالادیم (II) در آلیاژهای سنتزی

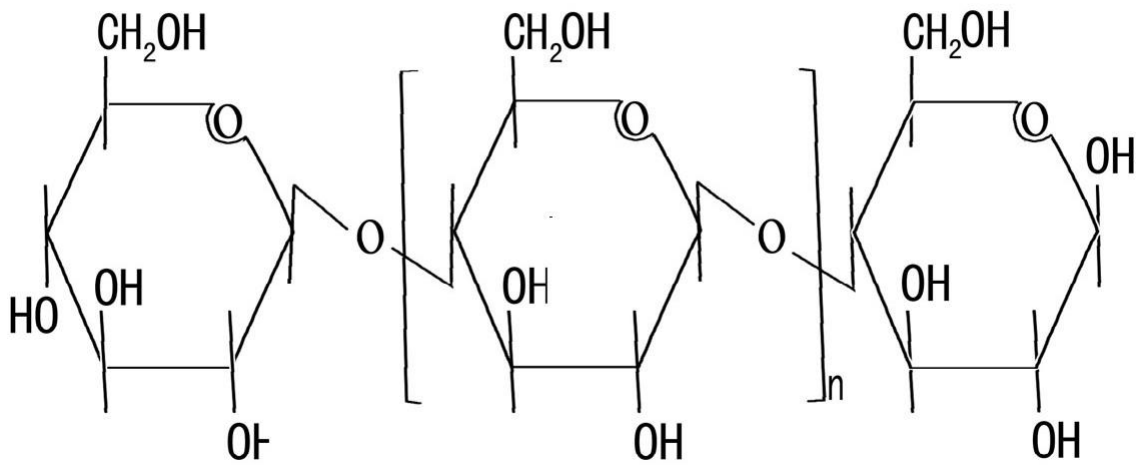
درصد بازیابی	RSD% n=۳	درصد پالادیوم اندازه گیری شده	درصد پالادیم موجود در آلیاژ	نمونه
۱۰۰/۸	۶/۲	۷۲/۶	۷۲/۰	آلیاژ (۱)
۱۰۳/۳	۴/۸۳	۹۳/۰	۹۰/۰	آلیاژ (۲)
۱۰۸/۰	۶/۷	۵۴/۰	۵۰/۰	آلیاژ (۳)

فصل چهارم :

نتیجه گیری و آینده نگری

در سالهای اخیر، تهیه و ساخت حسگرهای شیمیایی نوری برای اندازه گیری عناصر در مقادیر ناچیز بسیار مورد توجه شیمیدانان تجزیه بوده است. امتیازات ویژه ای از قبیل اندازه کوچک، قیمت ارزان، سهولت ساخت و تهیه، عدم وجود مزاحمت های الکتریکی و عدم احتیاج به عنصر مرجع نسبت به حسگرهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری سبب توسعه استفاده از این حسگرها بوده است.

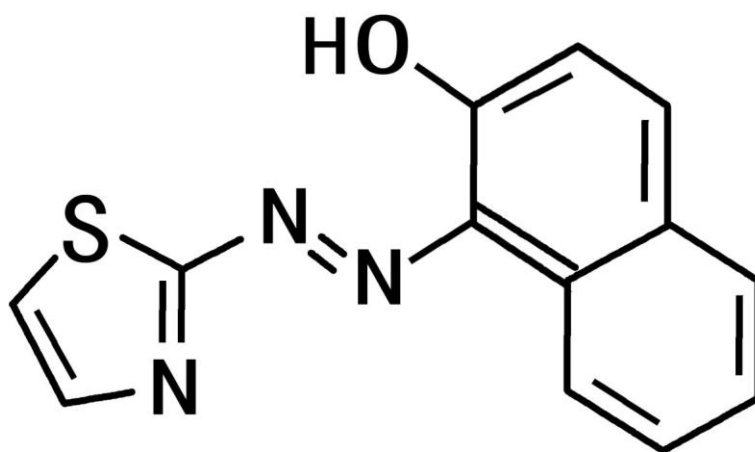
اساس کار حسگرهای نوری به این صورت است که ابتدا یک واکنشگر بر روی یک بستر پلیمری تثبیت شده که انتخاب بستر پلیمری فاکتور مهمی در ساخت این حسگرها می باشد. بستر پلیمری انتخاب شده باید به گونه ای باشد که برهم کنش واکنشگر با آن به اندازه ای محکم و قوی باشد که در طول اندازه گیری از روی آن جدا نشود. همچنین در طی فرآیند تثبیت، مراکز مورد نیاز برای تشکیل کمپلکس در واکنشگر مورد نظر، اشغال نشود. در این پروژه از فیلم پلیمری سلولز استات به عنوان بستر پلیمری مناسب برای تثبیت واکنشگر استفاده شده است. خواص ویژه ای از قبیل قیمت ارزان و مناسب، نفوذپذیری بالا نسبت به آب و ظرفیت بالای جذب واکنشگر به دلیل وجود تعداد زیادی از گروه های هیدروکسیل در سطح، دلایل انتخاب این بستر می باشد. شکل (۴-۱) نیز ساختار شیمیایی سلولز را نشان می دهد. اکثر واکنشگرهای مورد استفاده در تهیه حسگرهای نوری، شناساگرهای رنگی آلی از نوع درشت حلقه ها هستند که در اثر واکنش با آنالیت مورد اندازه گیری، کمپلکس رنگی تشکیل داده و سبب تغییراتی در جذب یا فلورسانس می شوند.



شکل (۱-۴) ساختار شیمیایی سلولز

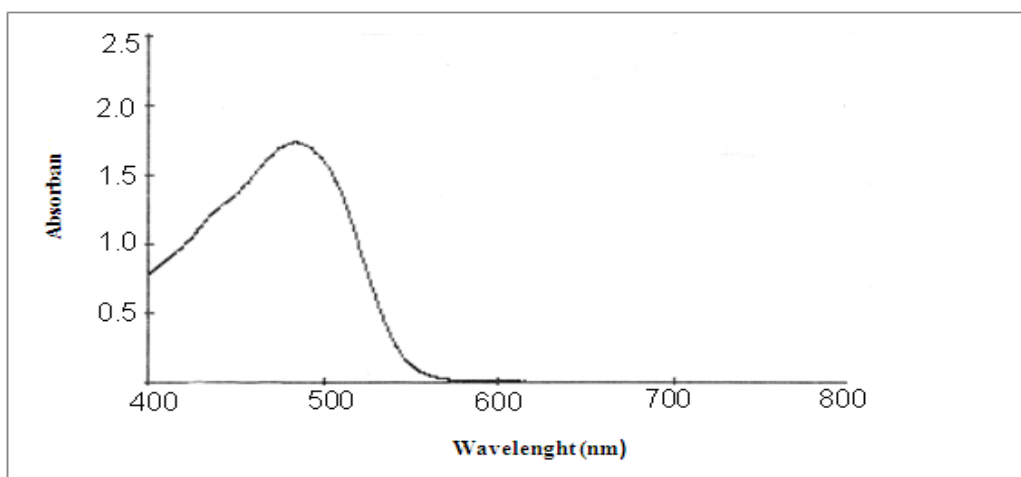
۱-۴-حسگر پیشنهادی برای اندازه گیری پالادیوم (II)

۱- (۲-تiazولیل آزو)-۲- نفتول (TAN) که ساختمان آن در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، به عنوان یک واکنشگر بسیار حساس نسبت به پالادیوم (II) از طریق تثبیت آن بر روی یک فیلم پلیمری سلولزی، برای ساخت یک حسگر نوری در این پروژه به کار برده شده است. طیف جذبی کمپلکس Pd-TAN در ناحیه ۶۰۰-۸۰۰ نانومتر در حالت محلول در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل، ماکزیمم جذب مربوط به کمپلکس در حالت محلول، در طول موج ۴۸۳ نانومتر مشاهده می شود.

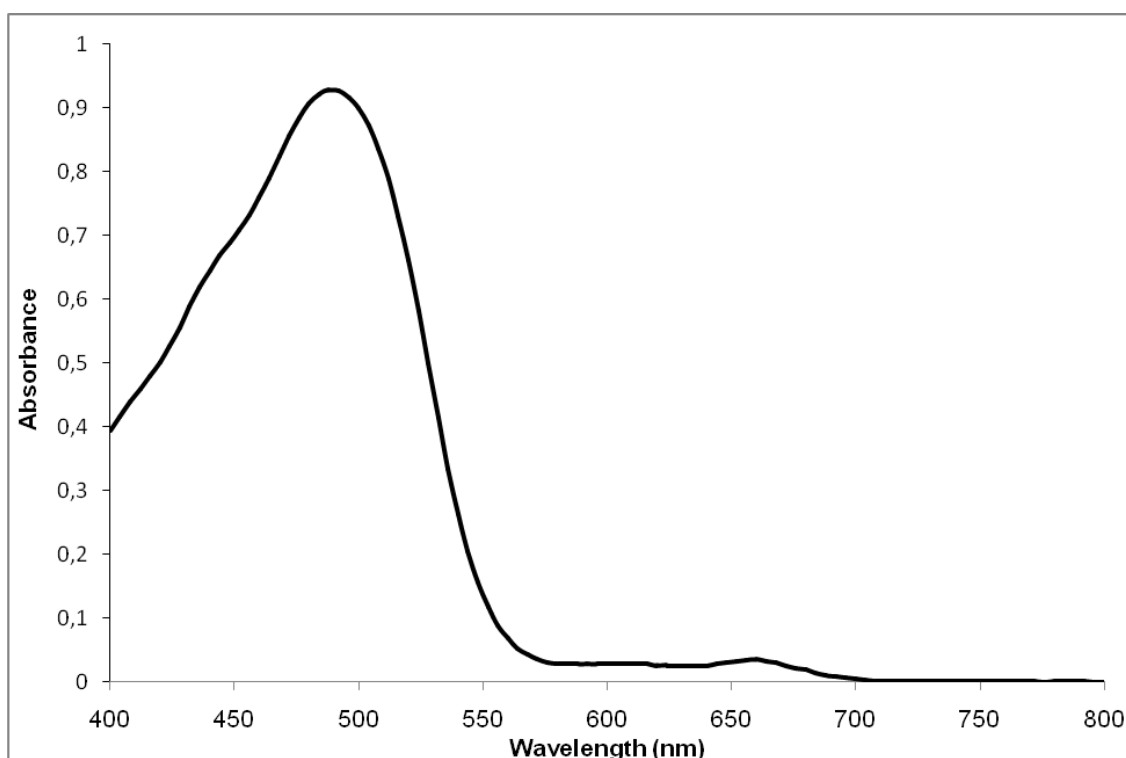


شکل (۲-۴) ساختمان شیمیایی لیگاند TAN

مطالعات و بررسی های انجام شده نشان داد که لیگاند TAN در حضور اتیلن دی آمین می تواند روی پلیمر استات سلولز تثبیت شود. احتمالاً این تثبیت از طریق پیوند کووالانسی صورت می گیرد. طیف کمپلکس TAN با پالادیم (II) بر روی حسگر در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. ماکزیمم جذب کمپلکس در طول موج ۶۶۰ نانومتر مشاهده می شود. این جابجایی طول موج تاییدی بر تشکیل پیوند کووالانسی بین گروه های عاملی فعال در شناساگر و سطح سلولز است.



شکل (۳-۴) طیف جذبی لیگاند TAN در حالت محلول



شکل (۴-۴) طیف جذبی لیگاند TAN تثبیت شده بر روی حسگر در معرض محلول شاهد

۴-۱-۱- ارقام شایستگی روش

همانطور که در بخش (۳-۱-۱۵) توضیح داده شد اندازه گیری سیگنال های تجزیه در طول موج ۶۶۰ نانومتر یک معیار مناسب برای رسم منحنی کالیبراسیون در نظر گرفته شد. مطابق شکل (۳-۱۱) منحنی کالیبراسیون مذکور در محدوده ی غلظتی $۲/۶ \times 10^{-۴}$ - $۴/۶ \times 10^{-۶}$ مولار (معادل ۲۸-۰/۵ میلی گرم بر لیتر) خطی است و در این ناحیه رابطه بین سیگنالهای بدست آمده و غلظت پالادیم (II) از معادله زیر تبعیت می کند :

$$\Delta A = 1281 C_{Pd} + 0.005$$

حد تشخیص اندازه گیری پالادیم (II) روش برابر با $۳/۲۶ \times 10^{-۶}$ مولار (معادل ۰/۳۵ میلی گرم بر لیتر) بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی حاصل از اندازه گیری های تکراری محلول های با غلظت $۲/۲ \times 10^{-۴}$ ، $۸/۵ \times 10^{-۵}$ و $۷/۵ \times 10^{-۶}$ به ترتیب برابر با ۵/۲، ۸/۴ و ۷/۳ درصد می باشد که نشان دهنده ی دقت خوب روش می باشد. به منظور بررسی صحت روش از آزمون t استفاده شد و کوچکتر بودن $t_{\text{Calculated}}$ از t_{Table} عدم وجود خطای سیستماتیک و صحت روش را تأیید می کند.

تکرار پذیری و تکثیر پذیری روش پیشنهادی در بخش (۳-۱-۲۱)، با ساختن ۳۲ حسگر طی چهار روز متفاوت (هر روز ۸ عدد) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج تجربی موجود در جدول (۳-۱۶) با بکار بردن آزمون F، ثابت شد که حسگرها به صورت تکرار پذیر و تکثیر پذیر قابل تهیه هستند.

نتایج جدول (۳-۱۸) بیانگر کارآیی حسگر ساخته شده در اندازه گیری پالادیم (II) در حضور آنیونها و کاتیونهای مختلف است. مزاحمت کاتیون Cu^{2+} به علت تمایل آنها به تشکیل کمپلکس با TAN می باشد. مزاحمت کاتیون Ag^+ ناشی از تشکیل رسوب با یونهای Cl^- می باشد. مزاحمت کاتیونهای مذکور با روش مناسبی که در بخش (۳-۱-۲۲) توضیح داده شده است، برطرف شد. بنابراین روش پیشنهادی از گزینش پذیری خوبی برخوردار است.

۴-۱-۲- تجزیه نمونه های حقیقی

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در تجزیه نمونه های حقیقی، اندازه گیری پالادیوم (II) در نمونه های آب شهر شاهرود و سه آلیاز سنتزی نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مقادیر درصد های بازیابی و انحراف استانداردهای نسبی در اندازه گیری پالادیوم نمونه آب در جدول (۳-۱۹) و مقادیر درصد های بازیابی و انحراف استانداردهای نسبی در اندازه گیری پالادیوم در آلیاژهای سنتزی در جدول (۳-۲۰) نشان دهنده صحت و دقت خوب این روش در اندازه گیری پالادیوم است.

۴-۱-۳- بازیابی حسگرهای ساخته شده

همان طوری که در بخش (۳-۱-۱۸) توضیح داده شد، محلول های غلیظ اتیلن دی آمین و TAN با غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار برای بازیابی حسگر مناسب است. مطابق نتایج جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۱۳)، حسگر تهیه شده تا ۱۵ مرتبه قابل بازیابی است. در نتیجه یک حسگر را می توان با بازیابی توسط محلول های مذکور تا ۱۵ مرتبه مورد استفاده قرار داد.

۴-۱-۴- پایداری حسگر

اگر حسگر ساخته شده پس از اندازه گیری پالادیوم (II) در آب مقطر قرار گیرد، با توجه به نتایج جدول (۳-۱۴) و شکل (۳-۱۳) به مدت ۵۲ روز پایدار بوده و سیگنال آن تقریباً ثابت است. میانگین سیگنال پاسخ طی ۵۲ روز ($n=52$) برابر $0/072$ با انحراف استاندارد $\pm 0/0016$ بوده است. این نتیجه نشان می دهد که حسگر ساخته شده از پایداری بسیار خوبی برخوردار بوده و می تواند در تجزیه میدانی مورد استفاده قرار گیرد.

۴-۱-۵- زمان عمر حسگر

در صورتیکه حسگر ساخته شده، بلافاصله پس از آماده شدن در آب مقطر قرار گیرد در طول مدت ۶ هفته نتایج تکرارپذیری بدست می آید. مطابق نتایج جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۱۴) پاسخ حسگر پس از ۶ هفته حدود ۸ درصد کاهش می یابد که این کاهش سیگنال به دلیل ریزش واکنشگر TAN از روی سطح حسگر و یا تجزیه نوری حسگر بوده است. در نتیجه حسگر ساخته شده می تواند بدون تغییر در ساختار آن به مدت ۶ هفته در آب مقطر نگهداری شود.

۴-۲- مقایسه روش پیشنهادی با روش حسگر شیمیایی نوری موجود برای اندازه

گیری پالادیوم

جدول (۴-۱) مقایسه روش پیشنهادی را با روش گزارش شده در مرجع ۳۴ نشان می دهد. با توجه به جدول (۴-۱) روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۳۴، پایداری و زمان عمر طولانی تری دارد. همچنین به تعداد دفعات بیشتری قابل بازیابی است.

جدول (۴-۱)-مقایسه روش پیشنهادی با روش گزارش شده برای تعیین مقدار پالادیوم

مدت زمان بازیابی	محدوده دامنه خطی	حد تشخیص	مرجع
مجدد	(میکرو گرم بر میلی لیتر)	(میکرو گرم بر میلی لیتر)	
۲۴ ساعت	۰/۱-۱۲/۰	۰/۰۶۵	۳۴
۹ ثانیه	۰/۵-۲۸/۰	۰/۳۵	روش پیشنهادی

۴-۳- نتیجه گیری

آماده سازی حسگر نوری در مقایسه با روشهای دیگر سریع ، ساده و ارزان بوده و همچنین یک روش حساس برای تعیین گونه های شیمیایی مختلف می باشد. در سال های اخیر مطالعه در زمینه روش های حسگرهای نوری و توسعه و گسترش این روش ها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. به کار بردن سایر واکنشگرها و شناساگرها می تواند گامی در تهیه و ساخت حسگرهای حساس به سایر گونه باشد.

۴-۴- آینده نگری

در زمینه ساخت حسگرهای شیمیایی نوری می توان اهداف متعددی را در نظر گرفت. یکی از اهداف فعالیت در این زمینه، ساخت حسگرهای نوری با استفاده از شناساگر و واکنشگرهای شیمیایی می باشد که توانایی اندازه گیری همزمان گونه ها را داشته باشد. علاوه بر این تهیه و ساخت حسگر های تجاری از اهداف فعالیت در این زمینه است. همچنین ممکن است حسگر ساخته شده در این پروژه در آینده بتواند برای اندازه گیری مقدار مس در نمونه های مختلف استفاده شود.

- [1] N. N. Greenwood and A. Earnshaw. (1985) "*Chemistry Of the Elements*" Pregamon Presss Ltd. p1329.
- [2] <http://WWW.Chemistmag.Com>.
- [3] K.Uesugi, T.Shigematsu and M.Tabushi. (1972) "Spectrophotometric determination of palladium with pontachrome azure blue b" *Anal. Chim. Acta.*, 60, Issue1, pp 79-86.
- [4] B. Keshavan and P. Nagaraja. (1985) "A rapid method for the spectrophotometric determination of palladium(II) and osmium(VIII) " *Microchem. J.*, 31, Issue1, pp 124-129.
- [5] L.R. M. Pitombo, E. Flumignan. (1988) "Spectrophotometric determination of palladium with sodium Ethylene-Bis-Selendglycollate " *Anal.Lett.*, 21, Issue7 , pp 1259-1272.
- [6] K.Uesugi and M. Miyawaki. (1990) " A sensitive Spectrophotometric method for the determination of palladium with erichrome azuro G and cetyltrimethylammonium chloride " *Microchem. J.*, 41, Issue1, pp 78-83.
- [7] S. Sakuraba and K. Oguma. (1994) "Spectrophotometric determination of palladium(II) with phenylfluorone in the presence of hexadecylpyridinium bromide " *J. Anal. Chem.*, 349, Number 7 , pp 523-526.
- [8] A. Aziz, Y. El-Sayed. (1995) "Spectrophotometric and derivative Spectrophotometric study of the reaction of palladium (II) and rhodium (III) with 5-(3,4-methoxyhydroxybenzylidene) rhodanine and cationic surfactant" *Microchim. Acta.*, 117, Numbers 3-4 , pp 161-174.
- [9] A. M. A. Khader, K. S. Prasad. (1996) "Extractive sphectrophotometry of palladium (II) with 3,4,5-trimethoxybenzaldehyd thiosemicarbazone" *Tr.J.Chem.*, 20, pp 222-227.
- [10] EL-Sayed. A. Youssef, F. A. Abu-shanab. (1998) "Spectrophotometric and derivative Spectrophotometric determination of palladium (II) using pyridopyridazine dithione in the presence of non-ionic surfactant" *Microchimi. Acta.*, 129 , pp 225-231.
- [11] I. Mori, T. Kawakatsu, Y. Fujita and T. Matsuo. (1999) "Selective Spectrophotometric determination of palladium (II) with 2-(5-nitro-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-3-sulfopropylamino) phenol (5-No(2). PAPS) and tartaric acid with 5-No(2). PAPS-niobium(V) complex" *Talanta.*, 48 , pp 1309-44.

[12] MB. Gholivand, N. Nozari. (2000) "Extraction and spectrophotometric determination of trace amount of Pd(II) with 2,2'-dithiodianiline" *Talanta.*, 52, pp 1055-60.

[13] S. Patelk, C. Sharmapp and G. Aggarvals. (2000) "Specific spectrophotometric determination of palladium with N,N'-diphenylbenzimidoythiourea" *Anal. lett.*, 33, pp 503-511.

[14] A. K. Malik, K. N. Kaul, B. S. Lark and W. Faubel. (2001) "Spectrophotometric determination of Cobalt, Nickel, Palladium, Copper, Ruthenium and Molybdenum using Sodium Isoamylxanthate in presence of Surfactants" *Turk. J. Chem.*, 25, pp 99-105.

[15] A. A. Ensafi, M. Keyvanfard. (2002) "Kinetic-Spectrophotometric determination of palladium in hydrogenation catalyst by its catalytic effect on the oxidation of pyrogallol red by hydrogen peroxide" *Spectrochim. Acta Part A.*, 58, pp 1567-1572.

[16] V. Vojković, V. Drušković. (2003) "Simultaneous determination of palladium(II) and gold(II) in mixtures by third derivative Spectrophotometry using 3-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-4-pyridone ligand" *Croatia. Chem. Acta.*, 76, 1, pp 87-92.

[17] S. Prakash, N. A. Shetty, R. V. Gadag. (2003) "Spectrophotometric determination of palladium using piperonal thiosemicarbazone" *In. J. Chim.*, 10, pp 287-290.

[18] V. Vasić, J. Savić and N. Vakić. (2004) "Sorption-Spectrophotometric method for determination of palladium(II) in aqueous solution" *J. Serb. Chem. Soc.*, 96, pp 309-317.

[19] Y. Si, Q. Hu, Z. Huaag and G. Yang, J. Yin. (2005) "Color reaction of 2-(2-quinolylazo)-5-dimethyl aminoaniline with palladium and its application" *Turk. J. Chem.*, 29, pp 135-140.

[20] M. Arab Chamjangali, G. Bagherian, G. Azizi. (2005) "Simultaneous determination of cobalt, nickel and palladium micellar media using partial least square regression and direct orthogonal signal correction" *Spectrochim. Acta. Part A.*, 62, pp 189-196.

[21] G. Philippeit and J. Angerer. (2001) "Determination of palladium in human urine by high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection after ultraviolet photolysis and selective solid-phase extraction" *J. Chromatograph B.*, 760, pp 237-245.

[22] T. Meisel, N. Fellner, J. Moser. (2003) "A Simple procedure for determination of platinum group elements and rhenium (Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt) using ID-ICP-MS with an inexpensive on-line matrix separation in geological and environmental materials" *J. Anal. At. Spectrom.*, 18, pp 720-726.

- [23] M. Schmidt, J. Avon Bohlen and K. Kämper. (2000) "Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the by total reflection X-ray fluorescence" *Analyst.*, 125, pp 397-399.
- [24] Kh. Arhadi, Gh. Teimouri. (2005) "Flame atomic absorption determination of palladium in solution afterpreconcentration using octadecyl silica membranedisks modified by thioridazinèHCl" *Talant.*, 65, pp 925-929.
- [25] M. Schuster and M. Schwarzer, (1996) "Selective determination of palladium by on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Anal.Chimi. Acta.*, 328, pp 1-11.
- [26] A. N. Anthemidis, D. G. Themelis and J. A. Stratis, (2001) "Stopped-flow injection liquid-liquid extraction spectrophotometric determination of palladium in air born particulate matter and automobile catalyst" *Talanta.*, 54, pp 37-43.
- [27] Z. Q. Zhang, H. Liu, (1996) "Simultaneous cathodic stripping voltammetric determination of mercury, cobalt, nickel and palladium by mixed binder carbon paste electrode containing dimethylglyoxime" *Anal. Chim. Acta.*, 333, pp 119-125.
- [28] V. Dumitrescu and O. Terteleac. (2007) "Polarographic determination of palladium Ion in persense of α , $\acute{\alpha}$ -dipyridyl reagent and hexa methyl phosphate thi amide " *Anal. Chim. Acta.*, 54, pp 19-24.
- [29] V. K. Gupta, Rajendara N. Goyal and Ram A. Sharma, (2009) "Comparative studies of ONNO-based ligands as ionophores for palladium ion-selective membrane sensors" *Talanta.*, 78, pp 484-490.
- [30] M. Arab Chamjangali, S. Soltanpanah, N. Goudarzi (2009) "Development and characterization a copper optical sensor based on immobilization of synthesized 1-phenyl-1,2-propanedion-2-oximethiosemicarbazone on a triacetylcellulose membrane" *Sensors and Actuators B.*, 138, pp 251-256
- [31] S. Rastegarzadeh and V. Rezaei (2008) "An optical sensor for zinc determination based on Zincon as sensing reagent " *Sensors and Actuators B.*, 129, pp 327-331.
- [32] M.B. Gholivand , M. Mohammadi and M. K. Rofouei, (2007) "Optical sensor based on 1,3-di(2-methoxyphenyl)triazene for monitoring trace amounts of mercury(II) in water samples " *Materials Science and Engineering.*, 30, pp 847-852.
- [33] C. Sanchez-Pedreño, J. A. Ortuño, M. I. Albero, M. S. Garcia and M. V. Valero, (2000) "Development of a new bulk optode membrane for the determination of mercury(II) " *Anal. Chim. Acta.*, 414, pp 195-203.

- [34] H. Tavallali and M. Ghanatpisheh, (2009) "A novel optode sensor for the determination of palladium in water and a hydrogenation catalyst" *J. serb. Chem. Soc.*, 74, pp 311-315.
- [35] "Chemical sensors", Subject: Chemical detectors, Glasgow and London: Blackie, New York: Chapman and Hall, 1998.
- [36] J. Janata and A. Bezegh, (1988) "Chemical sensors" *Anal. Chem.*, 60, pp 62R-74R.
- [37] D. Sun, Yu. Zhang, F. Wang, K. Wu, J. Chen and Y. Zhou, (2009) "Electrochemical sensor for simultaneous detection of ascorbic acid, uric acid and xanthine based on the surface enhancement effect of mesoporous silica" *Sensors and Actuators B.*, 141, pp 641-645.
- [38] A. K. M. Kufi, F. Yin, H. Shin, Y. Kwon, (2007) "Amperometric thiol sensor based on Prussian blue-modified glassy carbon electrode" *Current Applied Physics.*, 7, pp 496-499.
- [39] J. Janata, M. Josowicz, and D.M. Devaney, (1994) "Chemical Sensors" *Anal. Chem.*, 66, pp 207 R-228 R.
- [40] W. Zhang and K. L. Turner, (2005) "Application of parametric resonance amplification in a single-crystal silicon micro-oscillator based mass sensor" *Sensors and Actuators A.*, 122, pp 23-30.
- [41] Y. Sun, Y. Chen, R. Wu, M. Chavali, Y. Huang, P. Su, C. Lin, (2007) "Poly (L-lactide) stabilized gold nanoparticle based QCM sensor for low humidity detection" *Sensors and Actuators B.*, 126, pp 441-446.
- [42] M. Lee, M. Yoo, (2002) "Detectivity of thin-film NTC thermal sensor" *Sensors and Actuators A.*, 96, pp 97-104.
- [43] H. Hisamoto and K. Suzuki, (1999) "Ion-selective optodes: current developments and future prospects" *mTrends in Anal. Chem.*, 16, pp 513.
- [44] W. Rudolf Seitz, (1984) "Chemical Sensors based on fiber optics" *Anal. Chem.*, 56, pp 16A-34 A.
- [45] K. Kurihara, M. Ohtsu, T. Yoshida, T. Abe, H. Hisamoto and K. Suzuki, (1999) "Micrometer-Sized sodium Ion-Selective optodes based on "Tailed" neutral ionophore" *Anal. Chem.*, 71, pp 3558-3566.

- [46] M. I. Albero, J. A. Ortuno, M.S. García, M. Cuartero, M. C. Alcaraz, (2010) “Novel flow-through bulk optode for spectrophotometric determination of lithium in pharmaceutical and saliva” *Sensors and Actuators B*., 145, pp 133-138.
- [47] H. Hisamoto, E. Nakagowa, K. Nagatsaka, Y. Abe, S. Sato, Di, Siswanta, Sens. Suzuki, (1995) “Silver ion selective optodes based on novel Thia Ether Compounds” *Anal, Chem* ., 67, pp 1315-1321.
- [48] N. J. Harrick, (1979) “Interal. Reflaction. Spectroscopy”, 2nd. Ed. Harrick Scientific, New York.
- [49] H. Hisamoto, K. H. Kim, Y. Manabe, K. Sasaki, H. Minamitani and K. Suzuki, (1997) “Ion-sensitive and selective active waveguide optodes” *Anal, Chim. Acta* ., 342, p 31.
- [50] “Chemical sensor” , subject: Chemical detectors, Glasgow and London: Blackie, New York: Chapman and Hall, 1988.
- [51] U. Bora, K. Kannan, P. Nahar, (2005) “A simple method for functionalization of cellulose membrane for covalant immobilization of biomolecules” *J. Membrane Science*., 250, pp 215-222.
- [52] G. J. Mohr, [www. Chemsens. ethz. ch](http://www.Chemsens.ethz.ch), Materials and Polymers in Optical Sensing.
- [53] I. Oehme, S. Prattes, O. S. Wolfbeis and G. J. Mohr, (1998) “The effect of polymeric supports and methods of immobilization on the performance of an optical copper(II)-sensitive membrane based on the colourimetric reagent Zincon” *Talanta*., 47, p 595.
- [54] A. Gazzanig , L. Palugan, A Foppoli and M.Edvige Sangalli, (2008) “Oral pulsatile delivery systems based on swellable hydrophilic polymers ” *J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*., 68, pp 11-18.
- [55] J. Wu, Q. Yuan, (2002) “Gas permeability of a novel cellulose membrane” *J. Membrane Science*., 204, pp 185-194.
- [56] W. Guo, E. Ruckenstein, (2002) “Crosslinked mercerized cellulose membranes for the affinity chromatography of papain inhibitors” *J. Membrane Science*., 197, pp 53-62.

[۵۷] - م. امیرخیزی، آمیزه کاری در صنایع پلیمر (ترجمه)، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۳.

[58] R. L. Whistler, "Methods in Carbohydrate Chemistry" Vol. III, Academic press, New York, 1963.

[۵۹] - س. سلطان پناه، ساخت و تعیین خصوصیات حسگرهای نوری برای اندازه گیری مقادیر کم مس (II) با استفاده از یک لیگاند جدید و اندازه گیری مقادیر کم سیانید با استفاده از واکنشگر کریستال ویولت، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، گزارش علمی، سال ۱۳۸۶.

[60] S. Tan, Y. Hu, F. Gong, Z. Cao, J. Xia, L. zhang, (2009) "A novel fluorescence sensor based on covalent immobilization of 3-amino-9-ethylcarbazole by using silver nanoparticles as bridges and carrier" *Anal. Chim. Acta.*, 636, pp 205-209.

[61] T. Rosatzin, P. Holy, K. Seiler, B. Rusterholz, and W. Simon, (1992) "Immobilization of component in polymer membrane-based calcium-selective bulk optode" *Anal. Chem.*, 64, pp 2029-2035.

Abstract

The aim of this investigation is designing a new optical sensor for determination of palladium (II) ions. A chromogenic reagent 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN) has been utilized to prepare a novel sensing membrane (optode) by immobilization on triacetylcellulose membrane. The sensing mechanism involves the complex formation between Pd(II) and immobilization TAN, which result in the absorbance increasing at 660 nm. Pd(II) can be determined in the linear range between 2.6×10^{-4} and 4.6×10^{-6} with a detection limit of $3.26 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ with a response time of 10 min. The sensor can be regenerated by placing the film into a ethylenediamine solution for 4 sec, then placing into a $1.0 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ of TAN solution for 5 sec for 15 times. The relative standard deviations for five replicate determinations of 7.5×10^{-6} , 8.5×10^{-5} and $2.2 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ Pd(II) were 7.3%, 8.4% and 5.2%, respectively. The sensor shows sufficient repeatability, reproducibility and operational lifetime of 6 weeks. The sensor was applied for determination Pd (II) in tap water and alloy samples with satisfactory results.

Keyword: Optical sensor, Spectrophotometry, 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (TAN), Pd (II)