



دانشکدهٔ علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی تجزیه

ساخت و تعیین خصوصیات حسگرهای نوری برای
اندازه‌گیری مقادیر کم مس (II) با استفاده از یک لیگاند
جدید و اندازه‌گیری مقادیر کم سیانید با استفاده از
واکنشگر کریستال ویولت

نگارش:

سپیده سلطان پناه

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم‌جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

زمستان 1386

زمستان ۱۳۸۶

تقدیم به پدرم

اسطوره قدرت و صمیمیت

که همیشه برایم تکیه‌گاهی استوار

وراهنمایی مطمئن است.

تقدیم به مادرم

الهه بی‌بدیل محبت

که حمایت‌هایش امیدم می‌دهد

تا همواره نگاهم به دوردست‌ها باشد.

تقدیم به برادر و خواهرم

که وجودم با وجودشان پیوند خورده

و امید زندگی ام هستند

به پاس همه محبت‌هایشان سپاسگزاری می‌کنم.

تشکر و قدردانی

سیاس و ستایش نخست زینده است بر **خداوند یگانه رحمان** که حیات آفرید و انسان، و انسان را دل داد و جان، علم داد و زبان، و برتری بخشید مر او را بدان.

از استاد راهنمایم جناب آقای دکتر عرب چمنگلی به دلیل صبر، تامل و کمکهای ارزنده‌شان در طی مراحل انجام پایان‌نامه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد مشاورم جناب آقای دکتر باقریان که با راهنماییها و پیشنهادات ارزشمند خود در پربار شدن هر چه بیشتر پایان‌نامه مرا یاری کردند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

از اساتید ارجمند سرکار خانم دکتر کلانتر و جناب آقای دکتر گودرزی که زحمت داوری پایان‌نامه را به عهده داشتند سپاسگزاری می‌نمایم.

از کارشناسان محترم آزمایشگاه جناب آقای کلی، جناب آقای قربانیان و سرکار خانم برنجی که در مراحل انجام پایان‌نامه از هیچ کمکی دریغ نکردند متشکرم.

از کارمندان محترم گروه شیمی آقای سرخابی و آقای وحدتی به خاطر زحمات بیدریغ‌شان قدردانی می‌نمایم.

از تمام دوستان عزیزم که در تمام دوران تحصیل همواره در کنار من بودند و برایم روزهای خوب و فراموش‌نشدنی را رقم زدند، به پاس تمام خاطرات مشترک تشکر و قدردانی می‌کنم.

چکیده:

هدف از کار تحقیقی حاضر استفاده از روش نوین طراحی و ساخت حسگرهای نوری برای اندازه‌گیری یونهای مس(II) و CN^- می‌باشد.

حسگر اول برای اندازه‌گیری مس(II) طراحی شده است. برای ساخت این حسگر واکنشگر جدید ۱- فنیل-۲- پروپان دی ان ۲-اکسیم تیوسمی کربازون (PPDOT) سنتز شد و روی فیلم پلیمری تری استیل سلولز تثبیت گردید. مس(II) با لیگاند تثبیت شده روی سطح فیلم در محیط بافری $pH=5/8$ کمپلکس تشکیل می‌دهد و میزان جذب در طول موج 401 نانومتر افزایش می‌یابد که این افزایش با غلظت یون مس(II) متناسب است. این حسگر دارای تکرارپذیری و تکثیرپذیری مناسب و زمان عمر 3 هفته می‌باشد. رابطه اختلاف جذب و غلظت مس(II) در گستره غلظتی $2/0 \times 10^{-6}$ - $8/0 \times 10^{-6}$ مولار خطی می‌باشد. حد تشخیص روش برابر با $7/55 \times 10^{-6}$ مولار (معادل $0/48$ میلی‌گرم بر لیتر) با زمان پاسخ 8 دقیقه است. این حسگر را می‌توان به وسیله محلول تیواوره 5 درصد در مدت 5 دقیقه بازیابی کرد. روش ارائه شده برای اندازه‌گیری مس(II) در نمونه‌های آلیاژهای سنتزی و آب شهر با موفقیت به کار برده شده است.

حسگر دوم برای اندازه‌گیری آنیون سیانید طراحی شده است. برای ساخت این حسگر، واکنشگر کریستال ویولت روی فیلم پلیمری تری استیل سلولز تثبیت گردید. سیانید با کریستال ویولت تثبیت شده روی سطح فیلم در محیط بافری $pH=5/4$ واکنش می‌دهد و میزان جذب در طول موج 600 نانومتر کاهش می‌یابد که این کاهش با غلظت سیانید متناسب است. این حسگر دارای تکرارپذیری و تکثیرپذیری مناسب و زمان عمر 5 هفته می‌باشد. رابطه بین اختلاف جذب و غلظت سیانید در گستره غلظتی 50 - 850 میلی‌گرم بر لیتر خطی می‌باشد. حد تشخیص روش برابر با $5/5$ میلی‌گرم بر لیتر با زمان پاسخ 4 دقیقه است. این حسگر را می‌توان به وسیله محلول کریستال ویولت با غلظت 10^{-4} مولار (حلال آب) طی زمان 30 ثانیه بازیابی کرد. روش ارائه شده برای اندازه‌گیری سیانید در نمونه‌های آب رودخانه و آب شهر با موفقیت به کار برده شده است.

لغات کلیدی: حسگر نوری، جذب، PPDOT، مس(II)، کریستال ویولت، سیانید.

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

تقدیر و تشکر.....	آ.....
چکیده.....	ب.....
فهرست مطالب.....	ج.....
فهرست جداول.....	ح.....
فهرست شکل‌ها.....	ی.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربردها.....	۱.....
۱-۱-۱- مس.....	۱.....
۱-۱-۱-۱- ویژگیها.....	۲.....
۲-۱-۱-۱- منابع طبیعی.....	۲.....
۳-۱-۱-۱- کاربردها.....	۳.....
۴-۱-۱-۱- نقش زیست‌شناختی.....	۳.....
۵-۱-۱-۱- مسمومیت زایی.....	۴.....
۲-۱-۱- سیانید.....	۴.....
۱-۲-۱-۱- ویژگیها.....	۴.....
۲-۲-۱-۱- سیانید موجود در محیط.....	۵.....
۳-۲-۱-۱- منابع تولید.....	۵.....
۱-۱- کاربردها.....	۵.....
۵-۲-۱-۱- مسمومیت زایی.....	۶.....
۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده.....	۷.....
۱-۲-۱- مس.....	۷.....
۲-۲-۱- سیانید.....	۱۳.....

فصل دوم

تئوری

- ۱-۲-۱- مقدمه ۱۸
- ۲-۲-۱- انواع حسگرهای شیمیایی ۱۹
- ۱-۲-۲-۱- حسگرهای گرمایی ۱۹
- ۲-۲-۲-۱- حسگرهای جرمی ۲۰
- ۳-۲-۲-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی ۲۱
- ۱-۳-۲-۲-۱- حسگرهای پتانسیومتری ۲۱
- ۲-۳-۲-۲-۱- حسگرهای آمپرومتری ۲۲
- ۳-۳-۲-۲-۱- حسگرهای هدایت سنجی ۲۳
- ۴-۲-۲-۱- حسگرهای نوری ۲۳
- ۳-۲-۳-۲-۱- حسگرهای شیمیایی نوری ۲۳
- ۱-۳-۲-۲-۱- حسگرهای نوری برگشت پذیر و برگشت ناپذیر ۲۵
- ۱-۱-۳-۲-۲-۱- حسگرهای برگشت پذیر ۲۵
- ۲-۱-۳-۲-۲-۱- حسگرهای برگشت ناپذیر ۲۵
- ۲-۳-۲-۲-۱- حسگرهای نوری یونی ۲۶
- ۱-۲-۳-۲-۲-۱- حسگرهای نوری جریان پیوسته ۲۶
- ۲-۳-۲-۲-۱- حسگرهای نوری هادی ۲۷
- ۳-۲-۳-۲-۲-۱- حسگرهای فیبرهای نوری ۲۸
- ۴-۲-۳-۲-۲-۱- حسگرهای نوری با صفحه حساس ۲۹
- ۴-۲-۴-۲-۲-۱- قانون بیر و حسگرهای نوری ۲۹
- ۵-۲-۵-۲-۲-۱- مکانیسم پاسخ در حسگرهای نوری ۳۰
- ۱-۵-۲-۵-۲-۲-۱- حسگرهای نوری برای آنالیت‌های یونی ۳۱
- ۱-۱-۵-۲-۵-۲-۲-۱- مبادله یون ۳۱
- ۲-۱-۵-۲-۵-۲-۲-۱- استخراج یون ۳۲
- ۶-۲-۶-۲-۲-۱- پلیمرها و کاربرد آنها در حسگرهای نوری ۳۲
- ۱-۶-۲-۶-۲-۲-۱- مزایا و اهمیت‌ها ۳۲
- ۲-۶-۲-۶-۲-۲-۱- انواع پلیمرهای استفاده شده در حسگرهای نوری ۳۴
- ۱-۲-۶-۲-۶-۲-۲-۱- پلیمرهای چربی دوست ۳۴
- ۲-۲-۶-۲-۶-۲-۲-۱- پلیمرهای یونی ۳۵

- ۳۵.....۲-۶-۳- پلیمرهای سل - ژل شیشه‌ای
- ۳۶.....۲-۶-۴- پلیمرهای آبدوست
- ۳۸.....۲-۷-۷- روش های تثبیت واکنشگر
- ۳۸.....۲-۷-۱- تثبیت فیزیکی
- ۳۹.....۲-۷-۲- تثبیت الکترواستاتیکی
- ۴۰.....۲-۷-۳- تثبیت کووالانسی
- ۴۱.....۲-۸- تقسیم بندی حسگرها بر اساس نوع پلیمر و نوع تثبیت

فصل سوم

بخش تجربی

- ۴۴.....۳-۱-۱- ساخت و بکارگیری یک حسگر نوری برای اندازه گیری مس (II)
- ۴۴.....۳-۱-۱- دستگاههای مورد استفاده
- ۴۵.....۳-۱-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها
- ۴۵.....۳-۱-۳- تهیه غشاء
- ۴۶.....۳-۱-۴- تعیین طول موج ماکزیمم
- ۴۷.....۳-۱-۵- روش کار در بهینه سازی و اندازه گیری مس (II) توسط حسگر
- ۴۷.....۳-۱-۶- بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر در اندازه گیری مس (II)
- ۴۷.....۳-۱-۶-۱- بررسی اثر pH مس (II)
- ۴۹.....۳-۱-۶-۲- بررسی نوع بافر در اندازه گیری مس (II)
- ۴۹.....۳-۱-۶-۳- بررسی اثر غلظت واکنشگر PPDOT در اندازه گیری مس (II)
- ۵۲.....۳-۱-۶-۴- بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه گیری مس (II)
- ۵۴.....۳-۱-۶-۵- بررسی اثر زمان بر پاسخ حسگر
- ۵۵.....۳-۱-۷- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط
- ۵۵.....۳-۱-۸- رسم منحنی کالیبراسیون
- ۵۸.....۳-۱-۹- دقت و صحت روش
- ۵۹.....۳-۱-۱۰- حد تشخیص روش
- ۶۰.....۳-۱-۱۱- بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر مس (II)
- ۶۲.....۳-۱-۱۲- بررسی پایداری حسگر مس (II)
- ۶۴.....۳-۱-۱۳- بررسی زمان عمر حسگر مس (II)
- ۶۶.....۳-۱-۱۴- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها
- ۶۸.....۳-۱-۱۵- بررسی اثر مزاحمتها
- ۶۹.....۳-۱-۱۶- اندازه گیری مس (II) در نمونه های حقیقی
- ۷۱.....۳-۲-۱- اندازه گیری سیانید توسط حسگر نوری با استفاده از واکنشگر کریستال ویولت
- ۷۱.....۳-۲-۱- دستگاههای مورد استفاده

۳-۲-۲-محلول های مورد استفاده و طرز تهیه آنها..... ۷۱

۳-۲-۳- تهیه غشاء..... ۷۲

۳-۲-۴- تعیین طول موج ماکزیمم..... ۷۲

۳-۲-۵- روش اندازه گیری سیانید توسط حسگر ساخته شده..... ۷۲

۳-۲-۶- بررسی پارامترهای موثر در اندازه گیری سیانید..... ۷۴

۳-۲-۶-۱- بررسی اثر pH در اندازه گیری سیانید..... ۷۴

۳-۲-۶-۲- بررسی نوع بافر در اندازه گیری سیانید..... ۷۵

۳-۲-۶-۳- بررسی اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت در اندازه گیری سیانید..... ۷۶

۳-۲-۶-۴- بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه گیری سیانید..... ۷۸

۳-۲-۶-۵- بررسی اثر زمان پاسخ در اندازه گیری سیانید..... ۸۰

۳-۲-۷- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط..... ۸۱

۳-۲-۸- رسم منحنی کالیبراسیون..... ۸۲

۳-۲-۹- دقت و صحت روش..... ۸۴

۳-۲-۱۰- حد تشخیص روش..... ۸۵

۳-۲-۱۱- بررسی بازیافت و برگشت پذیری حسگر سیانید..... ۸۵

۳-۲-۱۲- بررسی پایداری حسگر سیانید..... ۸۷

۳-۲-۱۳- بررسی زمان عمر حسگر سیانید..... ۸۹

۳-۲-۱۴- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها..... ۹۱

۳-۲-۱۵- بررسی اثر مزاحمتها..... ۹۳

۳-۲-۱۶- اندازه گیری سیانید در نمونه های حقیقی..... ۹۵

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۴-۱-۱- حسگر پیشنهادی برای اندازه گیری مس (II)..... ۹۷

۴-۱-۱-۱- بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی..... ۹۸

۴-۱-۲- ارقام شایستگی روش..... ۱۰۰

۴-۱-۳- بازیابی حسگرهای ساخته شده..... ۱۰۱

۴-۱-۴- پایداری حسگر..... ۱۰۲

۴-۱-۵- زمان عمر حسگر..... ۱۰۲

۴-۲- حسگر پیشنهادی برای اندازه گیری سیانید..... ۱۰۲

۱-۲-۴- بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی.....۱۰۵

۱۰۶.....۲-۲-۴- ارقام شایستگی روش

۱۰۷.....۳-۲-۴- بازیابی حسگرهای ساخته شده

۱۰۷.....۴-۲-۴- پایداری حسگر

۱۰۷.....۵-۲-۴- زمان عمر حسگر

۱۰۸.....۳-۴- نتیجه گیری

۱۰۸.....۴-۴- آینده نگری

۱۰۹.....مراجع

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۳-۱) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH در اندازه‌گیری مس (II).....	48
جدول (۳-۲) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری مس (II).....	50
جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت واکنشگر PPDOT در اندازه‌گیری مس (II).....	51
جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت در اندازه‌گیری مس (II).....	53
جدول (۳-۵) - نتایج حاصل از بررسی زمان پاسخ در اندازه‌گیری مس (II).....	54
جدول (۳-۶) - داده‌های منحنی کالیبراسیون.....	57
جدول (۳-۷) - نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش.....	59
جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بازیابی.....	61
جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر مس (II).....	63
جدول (۳-۱۰) - نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر.....	65
جدول (۳-۱۱) - داده‌های حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها.....	66
جدول (۳-۱۲) - جدول ANOVA.....	67
جدول (۳-۱۳) - محاسبات جدول ANOVA برای حسگر مس (II).....	67
جدول (۳-۱۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت‌ها بر اندازه‌گیری مس (II).....	69
جدول (۳-۱۵) - نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس (II) در آب شهر.....	70
جدول (۳-۱۶) - نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس (II) در آلیاژهای سنتزی.....	70
جدول (۳-۱۷) - نتایج حاصل از بررسی اثر pH در اندازه‌گیری سیانید.....	74
جدول (۳-۱۸) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری سیانید.....	75
جدول (۳-۱۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت در اندازه‌گیری سیانید.....	77
جدول (۳-۲۰) - نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت در اندازه‌گیری سیانید.....	79
جدول (۳-۲۱) - بررسی اثر زمان پاسخ در اندازه‌گیری سیانید.....	80
جدول (۳-۲۲) - داده‌های منحنی کالیبراسیون.....	83
جدول (۳-۲۳) - نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش.....	85
جدول (۳-۲۴) - نتایج حاصل از بازیابی حسگر.....	86
جدول (۳-۲۵) - نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر سیانید.....	88
جدول (۳-۲۶) - نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر سیانید.....	90
جدول (۳-۲۷) - داده‌های حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها.....	92

- جدول (۳-۲۸) - جدول محاسبات جدول ANOVA برای حسگر سیانید 92
- جدول (۳-۲۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر مزاحمت‌ها بر اندازه‌گیری سیانید 94
- جدول (۳-۳۰) - نتایج حاصل از اندازه‌گیری سیانید در آب شهر و آب رودخانه 95

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۹.....	شکل (۱-۲) - شمایی ساده از یک حسگر شیمیایی.....
۲۷.....	شکل (۲-۲) - چهار نوع اپتود یون -گزین
۲۸.....	شکل (۳-۲) - دو نوع موجبر (A): اپتود موجبر معمولی (B): اپتود موجبر اصلاح شده
۳۰.....	شکل (۴-۲) - شمایی اپتود با صفحه حساس به یون
۳۲.....	شکل (۵-۲) - حالت‌های مختلف مبادله کاتیون در اپتودها.....
۳۳.....	شکل (۶-۲) - انواع حالت‌های استخراج یون در اپتودهای آنیونی
۳۹.....	شکل (۷-۲) - شمایی از یک شناساگر چربی دوست شده با استفاده از تشکیل زوج یون
۴۰.....	شکل (۸-۲) - تثبیت الکترواستاتیکی برموفنول آبی بر روی تری اتیل آمونیم متیل سلولز
۴۱.....	شکل (۹-۲) - تثبیت شیمیایی یک مولکول اتر تاجدار بر روی سلولز
۴۲.....	شکل (۱۰-۲) - مکانیسم پاسخ یک حسگر توده‌ای به کاتیونها.....
۴۳.....	شکل (۱۱-۲) - مکانیسم پاسخ یک حسگر سطحی
	شکل (۱-۳) - الف - طیف جذبی ترکیب PPDOT تثبیت شده بر روی غشاء. ب - طیف جذبی
۴۶.....	کمپلکس Cu-PPDOT در روی غشاء.....
۴۹.....	شکل (۲-۳) - اثر تغییرات pH بر حساسیت حسگر.....
50.....	شکل (۳-۳) - اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر.....
52.....	شکل (۴-۳) - بررسی اثر غلظت واکتشر PPDOT بر اندازه‌گیری مس (II).....
۵۳.....	شکل (۵-۳) - بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه‌گیری مس (II).....
۵۵.....	شکل (۶-۳) - بررسی اثر زمان بر پاسخ حسگر.....
	شکل (۷-۳) - طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض
۵۶.....	غلظت‌های متفاوتی از محلول مس (II) در pH=۵/۸.....
۵۸.....	شکل (۸-۳) - ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون.....

- شکل (۳-۹) - طیف جذب-زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول $10^{-4} * 2/0$ مولار مس و محلول ۵ درصد تیواوره قرار گرفته است ۶۱
- شکل (۳-۱۰) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول بافر استاتی با $pH=5/8$ جهت بررسی پایداری حسگر طی ۲۴ روز متوالی ۶۲
- شکل (۳-۱۱) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری حسگر در محلول $10^{-4} * 2/0$ مولار مس (II) برای بررسی زمان عمر حسگر مس (II) طی ۲۱ روز متوالی ۶۴
- شکل (۳-۱۲) - طیف جذبی واکنشگر کریستال ویولت تثبیت شده بر روی غشاء ۷۳
- شکل (۳-۱۳) - طیف جذب-زمان حسگر ساخته شده در حضور یون سیانید ۷۳
- شکل (۳-۱۴) - بررسی اثر pH در اندازه‌گیری سیانید ۷۵
- شکل (۳-۱۵) - اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر ۷۶
- شکل (۳-۱۶) - بررسی اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت بر اندازه‌گیری سیانید ۷۸
- شکل (۳-۱۷) - بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه‌گیری سیانید ۷۹
- شکل (۳-۱۸) - بررسی اثر زمان بر پاسخ در حسگر سیانید ۸۱
- شکل (۳-۱۹) - طیفهای جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض غلظت‌های متفاوتی محلول سیانید در $pH=5/4$ ۸۲
- شکل (۳-۲۰) - ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون ۸۴
- شکل (۳-۲۱) - بررسی بازیافت و برگشت‌پذیری حسگر ۸۷
- شکل (۳-۲۲) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول بافر استاتی با $pH=5/4$ جهت بررسی پایداری حسگر طی ۲۷ روز متوالی ۸۹
- شکل (۳-۲۳) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری حسگر در محلول ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید، برای بررسی زمان عمر حسگر سیانید طی ۳۵ روز متوالی ۹۱
- شکل (۴-۱) - ساختمان شیمیایی سلولز ۹۷
- شکل (۴-۲) - ساختمان شیمیایی لیگاند PPDOT ۹۸
- شکل (۴-۳) - طیف جذبی لیگاند PPDOT با مس (II) در حالت محلول ۹۹
- شکل (۴-۴) - طیف کمپلکس Cu-PPDOT روی حسگر ۹۹
- شکل (۴-۵) - ساختمان شیمیایی کریستال ویولت ۱۰۳
- شکل (۴-۶) - (الف): طیف کریستال ویولت محلول. (ب): طیف کریستال ویولت تثبیت شده ۱۰۴
- شکل (۴-۷) - تشکیل کریستال ویولت با آنیون سیانید ۱۰۴

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربردها

۱-۱-۱- مس

مس بیست و نهمین عنصر جدول تناوبی، با نشانه Cu و وزن اتمی ۶۳/۵۴۶ گرم بر مول می‌باشد. تاریخ استفاده از مس حداقل به ۱۰۰۰۰ سال پیش می‌رسد. وجود مس به صورت طبیعی و سهولت شکل پذیری یا چکش خواری این فلز با ابزار ابتدایی که امکان ساخت ابزار صنعتی، زیور آلات، لوله و مخازن آب، سکه، شمشیر، مجسمه و مانند آن را در دوران باستان فراهم می‌نمود، این فلز را به صورت مهم‌ترین ماده در توسعه تمدن بشر در آورد.

نشانه‌هایی مبنی بر ذوب و خالص کردن مس از اکسیدهای آن مانند مالاکیت و آزوریت تا ۵۰۰۰ سال قبل از میلاد وجود دارد. در یکی از اهرام یک سامانه لوله‌کشی با مس پیدا شده است که مربوط به ۵۰۰۰ سال پیش می‌باشد.

به طور کلی با کشف شواهد ذکر شده می‌توان اظهار داشت مس قدیمی‌ترین فلز مورد استفاده انسان می‌باشد. [۱]

۱-۱-۱-۱ ویژگیها [۲]

فلز مس، نرم و دارای رنگ متمایل به قرمز است که به دلیل رسانش الکتریکی و حرارتی زیاد شایان توجه است. در بین فلزات خالص، تنها خاصیت هدایت الکتریکی نقره در حرارت اطاق از مس بیشتر است. مس علاوه بر اینکه در سنگهای معدنی گوناگون وجود دارد، به حالت فلزی نیز یافت می‌شود.

مس یکی از عناصر واسطه و متعلق به گروه IB جدول تناوبی است که آرایش لایه ظرفیت آن $3d^{10}4s^1$ می‌باشد. این عنصر در ترکیبات گوناگون خود دارای اعداد اکسایش +۱، +۲، +۳، و به ندرت +۴ است. به علت شرکت داشتن الکترونهای d در پیوند فلزی، گرمای تصعید و نقطه ذوب مس از فلزات قلیایی خیلی بالاتر است. این عامل سبب شده که مس تا حدی بی‌اثر باشد و نمکهای آن خاصیت کووالانسی پیدا کنند.

مس (II) پایدارترین حالت را در محلولهای آبی دارد و دارای تعداد زیادی نمک مربوط به آنیونهای مختلف است و شیمی آبی آن نیز به خوبی شناخته شده می‌باشد.

۱-۱-۱-۲ منابع طبیعی [۱]

مس معمولاً به شکل معدنی یافت می‌شود و بسیار پراکنده است و ۰/۰۰۶۸ درصد قشر زمین را تشکیل می‌دهد. مس در طبیعت بیشتر به صورت سولفید از جمله کالکوپیریت^۱ ($CuFeS_2$)، کولین^۲ (CuS)، کالکوزین^۳ (Cu_2S) و یا به صورت اکسید مانند کوپریت^۴ (Cu_2O) یافت می‌شود.

1-CuFeS₂
2-CuS
3-Cu₂S
4-Cu₂O

۱-۱-۱-۳- کاربردها [۱]

مس فلزی انعطاف‌پذیر و چکش‌خوار است که کاربردهای زیادی در موارد زیر دارد:

سیم‌های مسی، لوله‌های مسی، مجسمه‌سازی (مثلاً مجسمه آزادی شامل ۱۷۹۰۰۰ پوند مس می باشد)، آهنرباهای الکتریکی، کلیدها و تقویت کننده‌های الکتریکی، لامپهای خلاء، لامپهای پرتوی کاتدی، هدایت کننده موج برای تشعشع ریزموج، وسایل آشپزی از جمله ماهی تابه، سرویسهای قاشق و چنگال و چاقو، وسایل موسیقی به خصوص سازهای بادی، رنگ آمیزی شیشه و به عنوان بخشی از لعاب سرامیکی.

۱-۱-۱-۴- نقش زیست شناختی [۱]

وجود مس برای سلامتی گیاه، حیوان و انسان ضروری است. مس در آنزیمهای متنوعی از جمله مراکز سیتوکروم اکسیداز^۵ و مراکز حاوی Cu-Zn به نام سوپر اکسید دیسموتاز^۶ وجود دارد و فلز اصلی در رنگدانه حامل اکسیژن به هموسیانین^۷ است. مس در جریان خون عمدتاً روی پروتئین پلاسمایی به نام سرولوپلاسمین^۸ حرکت می کند.

ابتدا مس در روده جذب می‌شود و سپس این عنصر همراه با آلومین به کبد منتقل می‌شود. یک حالت ارثی که بیماری ویلسون نامیده می‌شود موجب باقی ماندن مس در بدن و عدم ورود آن به صفرا توسط کبد می‌شود. این بیماری در صورت عدم درمان می‌تواند منجر به آسیبهای کبدی و مغزی شود.

مصرف مس در بزرگسالان سالم ۰/۹ میلی گرم در روز می‌باشد. این عنصر در حفظ سلامتی از جمله حفظ عملکرد ایمنی بدن و استحکام استخوان، رشد گلبول قرمز و سفید خون، متابولیسم کلسترول و گلوکز، جلوگیری از آسیب‌های التهابی، حفظ سلامت قلب، انتقال آهن و رشد مغز اهمیت زیادی دارد به علاوه مس قادر است قارچ‌ها، باکتری‌ها و ویروس‌های تهدید کننده سلامتی شامل ارگانیسیم‌های موجود در آب را از بین ببرد، به همین دلیل استفاده از مس در لوله‌کشی آبهای آشامیدنی رایج است.

1-Cytochrome oxidase
2- Superoxide dismutase
3-Hemocyanin
4-Ceruloplasmin

۱-۱-۵- مسمومیت زایی [1]

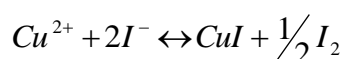
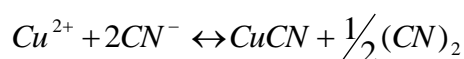
با تمامی ترکیبات مس باید طوری رفتار شود گویی سمی هستند (مگر خلاف آن مشخص باشد). این فلز در حالت پودری خطر آتش‌زایی دارد ۳۰ گرم سولفات مس برای انسان کشنده است. مس موجود در آب آشامیدنی با غلظتی بیش از ۱ میلی‌گرم در لیتر موجب لک شدن لباسها و اقلام در آب می‌گردد. مقدار بی‌خطر مس در آب آشامیدنی انسان بر حسب منبع آن متفاوت است اما مرز آن بین ۱/۵ تا ۲ میلی‌گرم در هر لیتر می‌باشد. دامنه محدود بین مقدار مورد نیاز و مقدار سمی مس، اندازه‌گیری دقیق آن را الزامی می‌کند.

۱-۱-۲- سیانید

سیانید، با نشانه شیمیایی CN^- ، یک آنیون با یک بار منفی محسوب می‌شود که شامل دو عنصر کربن و نیتروژن است.

۱-۱-۲-۱- ویژگیها [۳]

یون سیانید، CN^- ، رفتار هالوژن مانند از خود نشان می‌دهد. اگر دو واکنش زیر را با هم مقایسه کنیم این مفهوم روشن‌تر می‌شود:



یون CN^- مانند یونهای هالید لیگاند بسیار خوبی است. تشکیل کمپلکسهای فلزی سیانید به عناصر بلوک d (عناصر واسطه) محدود می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که در اتصال CN^- به فلز، که تقریباً به طور قطع از طریق کربن صورت می‌گیرد تشکیل پیوند π پذیر مهم است. خصلت π پذیری CN^- به اندازه CO یا لیگاندهای مشابه بالا نیست. این مطلب با توجه به بار منفی CN^- به روشنی قابل قبول است. در حقیقت CN^- یک هسته دوست قوی است. در هر صورت، یون سیانید توانایی این را دارد که یون فلزات را در حالت‌های اکسایش پایین پایدار کند مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$. بیشتر کمپلکسهای سیانید آنیونی هستند، برای نمونه، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، $[Ni(CN)_4]^{2-}$ و $[Mo(CN)_8]^{3-}$ را می‌توان نام برد. بر عکس کمپلکسهای هالیدهای مشابه، اسیدهای آزاد بسیاری از آنیونهای سیانو شناخته شده‌اند، مانند $[H_4Fe(CN)_6]$ و $[H_3Rh(CN)_6]$ و دلیل آن این است که

پروتونها می‌توانند در پیوندهای هیدروژنی در بین آنیونهای سیانو قرار گیرند یعنی به صورت MC-N.....H.....NC-M باشند.

۱-۲-۲- سیانید موجود در محیط [۴]

سیانید موجود در محیط به سه گروه طبقه‌بندی می‌شود: سیانید آزاد، اسیدهای ضعیف منزوی (WAD)^۹ سیانید و سیانید کلی. سیانید آزاد شامل آنیونهای سیانید و سیانید هیدروژن است. در هوا سیانید به صورت سیانید هیدروژن در محدوده ۰/۱۷-۱/۵ ppb وجود دارد. اسید ضعیف منزوی (WAD) سیانید شامل کمپلکسهای فلزی ضعیف سیانید مثل $Hg(CN)_4^{2-}$ ، $Ni(CN)_4^{2-}$ ، $Zn(CN)_4^{2-}$ ، $Cd(CN)_4^{2-}$ ، $Cu(CN)_3^{2-}$ و $[Ag(CN)_2^-]$ است. سیانید کلی شامل سیانید آزاد، اسید ضعیف منزوی (WAD) سیانید، به اضافه کمپلکسهای آهن سیانید نسبتاً غیر سمی است.

۱-۲-۳- منابع تولید [۵]

در طبیعت سیانید توسط گیاهانی که گلوکزید سیانوژنیک^{۱۰} دارند تولید می‌شود. اما به طور عمده سیانید توسط تعداد زیادی فرآیندهای صنعتی از جمله آبکاری فلزات، سنتزهای آلی، استخراج فلزات و سوختن محصولات سنتزی شامل کربن و نیتروژن مثل پلاستیک و فیبرهای سنتزی تولید می‌شود.

۱-۲-۴- کاربردها [۶]

سیانید و ترکیبات سیانیدی در صنعت و ساخت محصولات کاربرد فراوانی دارند. به عنوان مثال سیانید سدیم در استخراج صنعتی نقره و طلا مورد استفاده قرار می‌گیرد. سیانید هیدروژن در ساخت فیبرهای آکرلیک^{۱۱}، نایلون ۶۶، متیل متاکریلیت^{۱۲}، حشره کش و سموم شیمیایی کشاورزی به کار برده می‌شود. سیانید در جنگ جهانی اول، به عنوان عامل شیمیایی جنگی کاربرد وسیعی داشته و سبب مسمومیت و کشته شدن افراد زیادی شده است.

1-Weak Acid Dissociable (WAD)

۲-Cyanogenic Glucozide

۱-Acrylic Fibers

۲-Methyl Methacrylate

۱-۲-۵- مسمومیت زایی

غلظت کم سیانیدها، برای انسان و سایر جانداران سمی است. در معرض سیانید قرار گرفتن به صورت مزمن سبب بیماری گواتر، بیماری‌های عصب عضلانی و همچنین بیماری کریتسم می‌شود که در این بیماری کمبود ید سبب عقب‌افتادگی جسمی و فکری می‌شود.

سمی بودن سیانید به این دلیل است که سیانید با آهن سه ظرفیتی در سیتوکروم اکسیداز واکنش می‌دهد و از انتقال الکترون در غشاء میتوکندری سلول ممانعت می‌کند و به این ترتیب سلول قادر نیست اکسیژن مصرف کند. بنابراین بافت‌هایی که اکسیژن مصرف می‌کنند مانند مغز، قلب و ریه، بیشتر تحت تأثیر مسمومیت حاد قرار می‌گیرند. [۹ و ۸]

غلظت 20 mg/lit برای بعضی گونه ماهیها کشنده است. غلظت مجاز در آبهای آشامیدنی بنا بر گزارشهای کشورهای مختلف، فرق می‌کند. سازمان بهداشت جهانی مقدار 70 mg/lit ، آژانس حفظ محیط زیست آمریکا مقدار 200 mg/lit ، اتحادیه اروپا مقدار 50 mg/lit و بانک جهانی مقدار 500 mg/lit را در آب آشامیدنی مجاز دانسته‌اند [۱۰]. بنابراین به دلیل سمی بودن شدید سیانید، اندازه‌گیری آن الزامی و ضروری است.

۱-۲-۲- مروری بر کارهای انجام شده

۱-۲-۱- مس

با توجه به مطالب گفته شده در بخش (۱-۱-۷) اندازه‌گیری مس در مقادیر کم از اهمیت بالایی برخوردار است لذا مس توسط روشهای زیادی از جمله روشهای اسپکتروفتومتری [۲۸-۱۱]، روشهای الکتروشیمیایی [۳۷-۲۹]، روشهای اسپکترومتری جذب اتمی [۴۷-۳۸] و اسپکترومتری نشر نوری پلاسما [۴۹ و ۴۸] اندازه‌گیری شده است. اخیراً روش جدید استفاده از حسگر شیمیایی نوری برای اندازه‌گیری یونها به کار برده می‌شود، به این صورت که از یک غشاء به عنوان حسگر استفاده می‌شود که یک واکنشگر روی آن تثبیت می‌شود سپس این غشا وارد محلول حاوی یون مس می‌شود. مس با واکنشگر تثبیت شده روی

حسگر کمپلکس می‌دهد و باعث تغییراتی در جذب یا فلورسانس می‌شود و یا اینکه غشا به صورت حسگر فیبر نوری طراحی می‌شود. این روش جدید برای اندازه‌گیری یونها، ساده، سریع، حساس، گزینش پذیر و کم هزینه است که در این قسمت به روشهایی که بر پایه حسگرهای شیمیایی برای اندازه‌گیری مس بکار گرفته شده است اشاره می‌شود.

طی گزارشی در سال ۲۰۰۰ [۵۰] ، یک روش جدید برای ساختن فیبر نوری انعکاسی^{۱۳}، از نوع غشاء اپتود توده‌ای^{۱۴}، ارائه شده است. غشاء اپتود شامل پلی وینیل کلراید بوده که یونوفر^{۱۵} در آن حل شده و در نگهدارنده سلولزی به دام انداخته شده است. این اپتود جدید با شناساگر رنگ ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول^{۱۶} (PAN) وارد سل جریان پیوسته^{۱۷} شده و سپس سیستم تزریق بهینه شده است تا مس (II) را در ۵۶۷ نانومتر در رنج غلظتی 10^{-3} - 5×10^{-5} مولار اندازه‌گیری کند. پاسخ تکثیرپذیر^{۱۸} بوده و اپتود دوباره با استفاده از EDTA با غلظت 10^{-3} مولار بازیافت^{۱۹} شده است. این روش برای تعیین مس (II) در نمونه‌های حقیقی به کار برده شده است.

در سال ۲۰۰۲ [۵۱] ، طراحی یک اپتود توده‌ای یون گزین برای اندازه‌گیری مس (II) و سرب (II) گزارش شده است که اساس آن استفاده از پلی وینیل کلراید شامل ۱ و ۱۰-دی‌بنزیل -۱ و ۱۰-دی‌آزا -۱۸- کرون -۶- (DBzDA18C₆)^{۲۰} به عنوان یونوفر و ۱- (۲- پیریدیل آزو) -۲- نفتول (PAN) به عنوان کرومویونوفر^{۲۱} بوده است. اپتود ذکر شده گزینش‌پذیری بالایی نسبت به یون مس (II) (در طول موج ۵۳۰ نانومتر) و نسبت به سرب (II) (در طول موج ۴۶۷ نانومتر) در حضور یونهای فلزات قلیایی ، قلیایی خاکی و فلزات واسطه دارد. حد تشخیص برای مس (II) و سرب (II) به ترتیب $3/2 \times 10^{-7}$ و $1/0 \times 10^{-8}$ مولار بوده است.

-
- 1-Optical Fiber Reflectance
 - 2-Bulk Optode Membrane
 - 3-Ionophore
 - 4-1- (2- Pyridylazo)-2-naphthol
 - ۵-Flow – through cell
 - ۶-Reproducible
 - ۷-Regenerate
 - 1-1,10 – dibenzyl-1,10-diaza-18-crown-6(DBzDA18C₆)
 - 2-Chromoionophore

مطابق گزارش دیگری در سال ۲۰۰۲ [۵۲]، یک حسگر شیمیایی نوری با استفاده از ترکیب سنتز شده جدید بنام ۴- دسیلوکسی -۲- (۲- پیریدیل آزو) -۱- نفتول^{۲۲} (DPAN) تثبیت شده در غشاء نافئون^{۲۳} ساخته شد. حسگر DPAN - نافئون برای اندازه‌گیری مس (II) که با DPAN کمپلکس آبی رنگی تشکیل می‌دهد، مورد استفاده قرار گرفته است. حسگر ساخته شده برای تعیین مس در آب لوله‌کشی به کار برده شده است.

گزارش دیگری در سال ۲۰۰۲ [۵۳]، ارائه شده است که در آن غشاء حسگری برای اندازه‌گیری مس (II) ساخته شده است. این حسگر با استفاده از شناساگر لوسیفرزرد^{۲۴} (LY) و یک لومینوفر^{۲۵} مرجع خنثی (یک کمپلکس روتینوم به دام انداخته شده در بستر پلی اکریلونیتریل^{۲۶} طراحی شده است و قادر به اندازه‌گیری مس (II) با گزینش‌پذیری بالا در ناحیه دینامیکی ۱/۰ تا ۱۰۰۰ میکرومولار مس (II) در شرایط خنثی یا اسیدی ضعیف می‌باشد.

طبق گزارش دیگری نیز در همان سال [۵۴]، یک حسگر شیمیایی نوری (اپترو^{۲۷}) برای اندازه‌گیری مس (II) به کار برده شده است. حسگر بر اساس یک غشاء نافئون و یک لیگاند آلی تثبیت شده طراحی شده و با یک سیستم تزریق پیوسته^{۲۸} (FI) بکار گرفته شده است. از این اپترو^{۲۷} برای اندازه‌گیری مس (II) موجود در آب استفاده شده است.

در همان سال ۲۰۰۲ [۵۵]، ساخت یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری مس (II) در آب آشامیدنی و پساب، توسط روش خاموش‌سازی فلورسانس^{۲۹} گزارش شده است. این حسگر بر اساس خاموش‌سازی فلورسانس ترکیب لوسیفر زرد تثبیت شده روی ذرات تعویض‌کننده آنیونی نشانده شده روی هیدروژل عمل می‌کند. دامنه دینامیکی برای مس (II) بین ۰/۰۱ تا ۱۰۰ میکرومولار (۰/۶۳ تا ۶۳۰۰ میکروگرم بر لیتر) به دست آمده است. زمان پاسخ بسته به غلظت مس (II) وابسته است و از ۱۰۰ ثانیه تا ۳ دقیقه تغییر می‌کند.

3-4- decyloxy -2-(2-pyridylazo)1-1-naphthol
4-Nafion
5-Lucifer Yellow
6-Luminophore
7-Polyacrylonitrile
8-Optrode
1-Flow Injection
2-Fluorescence Quen ching

گزینش پذیری این حسگر به وسیله روش محلول جداگانه^{۳۰} مورد بررسی قرار گرفته و یون جیوه (II) به عنوان تنها مزاحم اصلی شناخته شده است.

در سال ۲۰۰۳ [۵۶]، ساخت یک حسگر فیبر نوری گزارش شده است که در آن واکنشگر α - بنزو اینوکسیم^{۳۱} روی XAD-۲ تثبیت شده و با فیبرهای نوری کوپل شده است. اندازه‌گیری‌های انعکاس برای تعیین کمی پاسخ حسگر استفاده شده است. محدوده دینامیکی آن ۱۲۷-۵ میلی گرم بر لیتر (ppm) گزارش شده است. حسگر ذکر شده با فرو بردن پروب در اسید هیدروکلریک ۰/۱ مولار بازیافت می‌شود.

در همان سال ۲۰۰۳ [۵۷]، یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری یونهای فلزات ساخته شده است. در ساخت این حسگر، یک شناساگر غیر ویژه به نام پیروکاتکول ویولت^{۳۲} آب گریز شده و سپس روی غشاء پلی وینیل کلراید تثبیت شده است. پاسخ طیفی غشاء در حضور یونهای فلزات واسطه مختلف بررسی شده است. این حسگر به صورت برگشت‌ناپذیر به مس (II) از طریق تغییر رنگ از زرد به سبز (ماکزیمم جذب در ۷۴۰ نانومتر) پاسخ می‌دهد. زمان پاسخ ۱۰ دقیقه و رنج دینامیکی ۱-۱۰۰ میکرومولار گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۴ [۵۸]، یک غشاء اپتود^{۳۳} گزینش‌پذیر برای مس (II) بر اساس زینکون^{۳۴} آب‌گریز طراحی شده است. غشاء شامل نگهدارنده پلی‌استر و یک لایه فعال تشکیل شده از هیدروژل، پلاستیک هیدروکسیلی^{۳۵} و زینکون می‌باشد. زینکون توسط تترا اکتیل آمونیوم برمید آب‌گریز شده است. غشاء به یونهای مس (II) از طریق تغییر رنگ از صورتی به آبی پاسخ می‌دهد. در دامنه ۱ تا ۱۰۰ میکرومول بر لیتر از غلظت مس (II) منحنی کالیبراسیون خطی است.

در سال ۲۰۰۵ [۵۹]، یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری مس (II) بر اساس تثبیت واکنشگر دیسیزون^{۳۶} روی غشاء تری‌استیل سلولز^{۳۷} طراحی و بکار گرفته شده است. این حسگر برای یون مس (II) در طول موج ۶۱۱ نانومتر دارای دامنه خطی ۰/۸۳-۱۶/۲۸ میکرومول بر لیتر (۵۲/۷-۱۳۴ نانوگرم بر میلی‌لیتر) و حد تشخیص ۰/۲ میکرومول بر لیتر (۱۲/۷ نانوگرم بر میلی‌متر) است. زمان پاسخ آن با توجه به غلظت

-
- 3-Separate solution method
 - 4- α -benzoinoxime
 - 5-Pyrocatechol
 - 1-Optode
 - 2-Zincon
 - 3-Hydroxylic Plasticizer
 - 4-Dithizone
 - 5-Triacetylcellulose

مس (II)، ۵-۸ دقیقه است. گزینش پذیری این حسگر در حضور یونهای دیگر بررسی شده و یون جیوه (II)، مزاحم اصلی گزارش شده است. حسگر ذکر شده با محلول تیواوره کاملاً بازیافت می‌شود و رنگ آن کاملاً برگشت پذیر است.

گزارش دیگری در سال ۲۰۰۵ نشان می‌دهد [۶۰]، یک حسگر شیمیایی نوری گزینش پذیر مس (II) با استفاده از N', N - بیس (سالیسیلین) - ۱ و ۲- فنیلن دی آمین (سالوفن^{۳۸}) به عنوان یونوفر طراحی و گزارش شده است. این حسگر بر اساس مکانیسم تعویض کاتیون عمل می‌کند و تغییرات جذب زیادی در حضور محلول حاوی یون مس (II) در بافر استات با pH برابر ۵/۵ نشان می‌دهد. این غشاء حسگر در دامنه خطی 10^{-8} تا 10^{-4} مول بر لیتر به صورت برگشت پذیر به مس (II) پاسخ می‌دهد. حد تشخیص برای این حسگر $4/7 \times 10^{-8}$ مول بر لیتر و زمان پاسخ آن کمتر از ۳ دقیقه گزارش شده است.

طی گزارشی در سال ۲۰۰۶ [۶۱]، یک حسگر شیمیایی نوری گزینش پذیر برای مس (II) طراحی شده است که اساس آن بر پایه خاموش سازی فلورسانس ترکیب ۲- (۲-هیدروکسی فنیل) بنزوکسازول^{۳۹} به دام انداخته شده در غشاء پلی وینیل کلراید می‌باشد. پاسخ حسگر در دامنه خطی 10^{-8} تا $5/0 \times 10^{-5}$ مولار مس (II) خطی است.

طبق گزارشی در همان سال [۶۲]، یک حسگر برای اندازه گیری غلظت مس (II) در محلول های آبی ساخته شده است که اساس آن تغییر فلورسانس ترکیب پورفیرازین ۲، ۷، ۱۲ و ۱۷- تترا- بوتیل -۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰- تترا آزا - ۲۱H و ۲۳H- پورفین^{۴۰} (TP) می‌باشد. این حسگر به مس (II) در دامنه خطی $0/039$ تا 14 میکرومول بر لیتر ($2/5$ تا 890 میکروگرم بر لیتر) به صورت برگشت پذیر پاسخ می‌دهد. زمان پاسخ حسگر ذکر شده ۱۰ دقیقه می‌باشد. عملکرد این حسگر نوری برای اندازه گیری مس (II) در انواع مختلف آبهای طبیعی (رودخانه، چاه و چشمه) آزمایش شده و نتایج حاصله با نتایج حاصل از روشهای مرجع مطابقت دارد.

6-N, N'-bis (salicylic acid) - 1,2- phenylene diamine (salophen)
1-2-(2'-hydroxy phenyl)benzoxazole
2-Porphyrin, 2, 7,12,17-tetra-butyl - 5,10,15,20,tetraaza-21H,23H porphine

طی گزارش دیگری در همان سال [۶۳]، یک حسگر شیمیایی فلورسانس جدید براساس آمینونفتول^{۴۱} طراحی شده است که می‌توانسته به صورت گزینش‌پذیر مس (II) را در حضور یونهای فلزات، دیگر در محلول آبی در گستره وسیعی از pH اندازه‌گیری کند.

در سال ۲۰۰۶ [۶۴]، یک حسگر شیمیایی بر پایه ۱ و ۸- بیس [N- (اورتو متوکسی فنیل) یوریدو] نفتالین^{۴۲} برای شناسایی مس (II) ساخته شده است که تشکیل کمپلکس بین مس (II) و گروههای اوره این حسگر را بسیار گزینش‌پذیر می‌کند. افزایش گروههای الکترون دهنده، برای افزایش دانسیته الکترون اتم نیتروژن گروههای اوره مفید است که توانایی تشکیل کمپلکس با مس (II) را زیاد می‌کند.

طبق گزارش دیگری در همان سال [۶۵]، یک حسگر فیبر نوری تهیه شده است که در آن اسید سالیسیلیک تثبیت شده روی XAD-2 (کوپلیمر اتصال عرضی استیرن - دی وینیل بنزن)^{۴۳} به عنوان واکنشگر برای اندازه‌گیری مس (II) مورد استفاده قرار گرفته است. اندازه‌گیری در طول موج ۶۹۰/۲۷ نانومتر انجام شده است که بیشترین تباین را در طیف انعکاس قبل و بعد از واکنش با آنالیت نشان می‌دهد. پاسخ بهینه در pH برابر ۵/۰ به دست آمده است. دامنه دینامیکی خطی برای مس (II)، ۱/۰-۲/۰ میلی مول بر لیتر و حد تشخیص آن ۰/۵ میلی مول بر لیتر بوده است. پاسخ حسگر از پروب‌های متفاوت (n = ۹)، دارای انحراف استاندارد نسبی برابر ۸/۴ درصد در غلظت ۰/۵۵ میلی مول بر لیتر مس (II) می‌باشد.

طی گزارش دیگری در همان سال [۶۶]، یک غشاء ایتود توده‌ای فلوریمتری برای اندازه‌گیری مس (II) به کار برده شده است. این سیستم حسگر برگشت‌پذیر با وارد کردن ۱- هیدروکسی -۲- (پروپ - ۲' - انیل) -۴- (پروپ - ۲' - اینلوکسی) - ۴- و ۱۰- آنتراکوانیون^{۴۴} (AQ) به عنوان فلورویونوفر گزینش‌پذیر مس (II)، در غشاء پلی وینیل کلراید با پتاسیم تتراکسیس (P-کلروفنیل بورات^{۴۵}) به عنوان افزودن آنیونی، تهیه شده است. پاسخ حسگر بر اساس خاموش‌سازی فلورسانس AQ به وسیله یونهای مس (II) است. در pH برابر ۵/۵، نمودار کالیبراسیون حسگر در دامنه غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ تا $1/0 \times 10^{-6}$ مولار مس (II)، با پاسخ نسبتاً

3-Aminonaphthol
4-1,8-bis[N-(*o*-methoxy phenyl)ureido] naphthalene
5-XAD-2(Styrene-divinylbenzene cross- linked copolymer)
1-1-hydroxy -2-(prop--eny1)-4-(prop-۲'-enyloxy)-9,10-anthraquinone
2-Potassium tetrakis (p-chlorophenyl borate)

سریع در کمتر از ۴۰ ثانیه، خطی است. این حسگر با موفقیت برای اندازه‌گیری مس (II) در چای خشک استفاده شده است.

طبق گزارشی در سال ۲۰۰۷ [۶۷]، از حسگر فیبر نوری برای تعیین مس (II) استفاده شده است که در آن ترکیب ۲- کربوکسی - ۲'- هیدروکسی - ۵'- سولفو فورمازیل بنزن^{۴۶} (زینکون) به عنوان وکنشگر برای اندازه‌گیری مس (II) به کار برده شده است. این حسگر حساسیت خوبی با دامنه خطی ۳/۰ - ۰/۱ - میکروگرم بر میلی‌لیتر از مس (II) با ضریب همبستگی ۰/۹۹۹۱ دارد. حد تشخیص آن ۰/۱ میکروگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است.

طی گزارش در همان سال [۶۸]، یک حسگر شیمیایی فلورسانس ترکیب ۵-(N-P) و N'- بیس (۲- پیریدیل) آمینو) فنیل - ۱۰ و ۱۵ و ۲۰- تریس (P- متوکسی فنیل) پورفیرین روی^{۴۷} ساخته شده است. این حسگر گزینش‌پذیر بالایی نسبت به یون مس (II) داشته و خاموش‌سازی فلورسانس بر اثر پیوند یون مس (II) با ترکیب ذکر شده صورت می‌گیرد که فلورسانس می‌تواند به وسیله افزودن محلول EDTA دوباره مشاهده شود.

۱-۲-۲- سیانید

با توجه به مسمومیت‌زایی سیانید که در بخش (۱-۲-۶) اشاره گردید اندازه‌گیری یون سیانید از اهمیت زیادی برخوردار است لذا سیانید توسط روشهای مختلفی اندازه‌گیری شده است. برای مثال می‌توان روشهای اسپکتروفتومتری [۶۹-۷۷]، کروماتوگرافی مایع کارایی بالا (HPLC) [۷۸-۸۵]، کروماتوگرافی یونی [۸۶-۹۵]، ولتامتری [۹۶-۱۰۱]، آمپرومتری [۱۰۲-۱۰۸]، پلاروگرافی [۱۰۹-۱۱۳]، پتانسیومتری (الکترودهای یون گزین غشاء حالت جامد) [۱۱۴-۱۱۹]، اسپکتروسکوپی جذب اتمی [۱۲۰-۱۲۶] و فلوریمتری [۱۲۷ و ۱۲۸] را نام برد. برای تعیین سیانید از حسگرهای متنوعی نیز استفاده شده است. روشهای مبتنی بر حسگرها، روشهایی ارزان، ساده و سریع است.

3-2- Corboxy - ۲'-hydroxy - ۵'-sulfoformuzyl benzene

۱-5-(p-N- N' -bis (2-pyridyl)amine)phenyl-10,15,20-tris(p-methoxyphenyl)porphyrin zinc

در گزارشی در سال ۱۹۸۹ [۱۲۹]، از یک حسگر فیبر نوری برای اندازه‌گیری هیدروژن سیانید موجود در هوا استفاده شده است. هیدروژن سیانید توسط اکسیداسیون نمونه اتمسفری با کلر آمین T- (سدیم N-کلرو ۴-متیل بنزن سولفونامید)^{۴۸} تثبیت شده روی بستر رزین XAD-۷ آشکارسازی شده است. با استفاده از یک منبع نور سفید تکفام مدوله شده و آشکارساز قفل کن^{۴۹}، این سیستم واکنشگر قادر است هیدروژن سیانید هوا را در حد ۱ میکرولیتر بر لیتر به مدت ۱ دقیقه آشکارسازی نماید. این حسگر برگشت پذیر نیست.

طی گزارشی در سال ۱۹۹۰ [۱۳۰]، پروبهای فیبر نوری با استفاده از متالوپورفیرین^{۵۰} و کورین برای اندازه‌گیری سیانید به کار برده شده‌اند. پروبها بر اساس تغییر جذب عمل می‌کنند که در صورت پیوند کوردیناسیون سیانید با واکنشگر اتفاق می‌افتد. زمان پاسخ برای سیانید با غلظت بالاتر از 10^{-5} مولار، ۲ دقیقه است. تکرارپذیری در غلظت ذکر شده (انحراف استاندارد نسبی) زیر ۵ درصد است. پروب تهیه شده بر اساس کورین برگشت‌پذیر است و می‌تواند دوباره مورد استفاده قرار گیرد.

در سال ۱۹۹۵ طی گزارش [۱۳۱]، یک حسگر کمی لومینسانس متصل به یک سیستم تزریق پیوسته متصل بود برای اندازه‌گیری سیانید استفاده شده است. حسگر بر اساس واکنش کمی لومینسانس لومینول^{۵۱} تثبیت شده روی رزین تعویض آنیون آمبرلیست^{۵۲} A-۲۷ و یون تثبیت شده روی رزین تعویض کاتیونی درشت روزه D۱۵۱ با یون سیانید موجود در محلول قلیایی، طراحی و ساخته شده است. پاسخ حسگر در دامنه 5×10^{-9} تا 2×10^{-6} گرم بر میلی‌لیتر یون سیانید خطی بوده و انحراف استاندارد نسبی کمتر از ۵ درصد ($n=7$) و حد تشخیص 2×10^{-9} گرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است حسگر ذکر شده برای تعیین سیانید در آب لوله‌کشی و پساب صنعتی استفاده شده است.

طبق گزارش در سال ۱۹۹۶ [۱۳۲]، یک بیوحسگر خیلی حساس بر اساس واکنش کمی لومینسانس لومینول برای اندازه‌گیری سیانید مورد استفاده قرار گرفته است. این حسگر با یک سیستم به روش تزریق پیوسته که اندازه‌گیری سریع سیانید را میسر می‌سازد بکارگرفته شده است. هر اندازه‌گیری ۲ دقیقه زمان

۲-Chloramine – T (sodium N-chloro -4-methylbenzenene sulphonamide)

3-Lock-in

1-Metalloporphyrin

2-Luminol

3-Amberlyst

می‌برد. پاسخ خطی در دامنه ۱۲۰ نانومولار تا ۳/۸ میکرومولار سیانید مشاهده شده است و انحراف نسبی برای ۳۸۰ نانومولار کمتر از ۵ درصد ($n=6$) بوده است. حد تشخیص ۱۲ نانومولار گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۲ [۱۳۳]، روش جدیدی براساس سیستم میکروبالانس کریستال کوارتز^{۵۳} (QCM) برای شناسایی سیانید در محلولها ابداع شده است. روی نوک الکتروود به وسیله لایه نازکی از نیکل پوشش داده شده است و بعد از فرو بردن الکتروود در محلول حاوی سیانید، نیکل با یونهای سیانید در حضور اکسیژن واکنش می‌دهد. این فرآیند سبب کاهش جرم الکتروود می‌شود و جابه‌جایی فرکانس اتفاق می‌افتاد. نتایج نشان می‌دهند که جابه‌جایی فرکانس به صورت خطی به غلظت یونهای سیانید موجود در محلول وابسته است. دامنه خطی ۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و حد تشخیص ۰/۲۸ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شده است. مزاحمت خاصی برای اندازه‌گیری سیانید با استفاده از این روش مشاهده نشده است.

طی گزارشی در سال ۲۰۰۳ [۱۳۴]، شناسایی سیانید با استفاده از حسگر پورفیرین^{۵۴} و میوگلوبین^{۵۵} تثبیت شده انجام گرفته است. کمپلکس مس و ترکیب مزو - تترا (۴- کربوکسی فنیل) پورفین مونواتیلن دی‌آمین^{۵۶} کوپل شده با واکنشگر تریوت^{۵۷} تثبیت شده روی فیلم سلولز، یک پیک پهن جذب در ۴۱۸ نانومتر نشان می‌دهد. افزایش محلول سیانید سدیم به تک لایه پورفیرین تثبیت شده سبب کاهش جذب در ۴۱۸ نانومتر و افزایش جذب در ۴۲۱ نانومتر به دلیل تشکیل کمپلکس سیانید پورفیرین می‌شود. تغییر در جذب با لگاریتم افزایش غلظت سیانید خطی است. سیانید در حد ۱/۶ میکروگرم بر لیتر در کمتر از ۶ ثانیه اندازه‌گیری شده است. میوگلوبین تثبیت شده روی سطح شیشه افزایش جذب در ۴۰۰ و ۴۹۵ نانومتر و کاهش جذب در ۴۴۴ نانومتر در اثر در معرض قرارگیری محلول سیانید سدیم یا در حضور گاز سیانید هیدروژن نشان داده است. تغییر جذب به صورت خطی به غلظت سیانید سدیم با حد تشخیص ۱/۵ میکروگرم بر لیتر و به غلظت هیدروژن سیانید تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر وابسته است.

در سال ۲۰۰۵ طبق گزارشی [۱۳۵]، یک حسگر شیمیایی فیبر نوری برای اندازه‌گیری هیدروژن سیانید به کار برده شده است. فیبر نوری شامل هسته سیلیکای جوش خورده و پوشش حساس به هیدروژن

4-Quartz crystal microbalance

1-Porphyrin

2-Myoglobin

3-Copper –complexed meso –tetra(4-carboxyphenyl) prophine monoethylene diamine

4-Traut

سیانید می‌باشد. تحت تأثیر هیدروژن سیانید گازی، پوشش سریع تغییر رنگ می‌دهد. حساسیت فیبر تابعی از طول حسگر و غلظت مورد اندازه‌گیری می‌باشد.

طبق گزارش دیگری در سال ۲۰۰۵ [۱۳۶]، یک نانو حسگر برای تعیین سیانید ساخته شده است. نیمه‌هادی‌هایی با اندازه نانومتر که نقاط کوانتومی^{۵۸} (QD) نامیده می‌شوند و کاربردهای فراوانی دارند، در ساخت حسگرهای شیمیایی استفاده شده است. نشر لومینسانس QD به حضور مقادیر خیلی کم یونهای سیانید در محلولهای آبی حساس است و همچنین نسبت به یون سیانید در حضور یونهای دیگر بسیار گزینش‌پذیر است.

طی گزارش دیگری در همان سال [۱۳۷]، حسگر جدیدی با استفاده از کریستال کوارتز پیزوالکتریک^{۵۹} (PQC) با نانو ذرات نقره رسوب داده شده به صورت فتوشیمیایی، برای تعیین مقادیر کم سیانید در آب طراحی شده است. لایه حسگر به وسیله تثبیت نانو ذرات نقره رسوب داده شده بر روی فیلم تیتانیوم دی‌اکسید، در سطح الکتروود PQC تهیه شده است. فلز نقره با سیانید واکنش می‌دهد. این حسگر در مقایسه با PQC توده‌ای پوشانده شده با نقره^{۶۰}، ۳ مرتبه حساس‌تر است و ۱۲ مرتبه حد تشخیص کمتر دارد. حد تشخیص ۱۰-۰/۱ میکرومول بر لیتر گزارش شده است. بازیافت رضایتبخش، ۹۸/۸ درصد و تکرارپذیری خوب (انحراف استاندارد نسبی برای $n=3$)، ۳/۱۹ درصد به دست آمده است.

طی گزارشی در سال ۲۰۰۶ [۱۳۸]، یک حسگر گزینش‌پذیر با استفاده از بیومواد هیبریدی^{۶۱} ساخته شده است. فیلم تیتانیوم دی‌اکسید مزوپروس^{۶۲}، ذرات نانوکریستالی و هموگلوبین پروتئین، برای اندازه‌گیری سیانید موجود در آب طراحی شده است. ساختار مزوپروس فیلم مانع واپیچش پروتئین می‌شود. مقادیر کم آنیون سیانید (کمتر از ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر) به وسیله اندازه‌گیری تغییرات خواص نوری فیلم بیومولکولی هیبریدی به دلیل اتصال سیانید به گروه‌های هم^{۶۳} اندازه‌گیری شده است.

در سال ۲۰۰۷ نیز [۱۳۹]، حسگر دیگری با استفاده از نقاط کوانتومی که نسل جدیدی از حسگرهای نوری لومینسانس هستند برای تعیین سیانید ساخته شده است. این حسگر برای بررسی پاسخ دینامیکی

-
- 5-Quatom Dot
 - 1-Piezoelectric Quartz Crystal
 - 2-Bulk Ag- coated PQC
 - 3-Hybrid Bidmaterial
 - 4-Mesoporous
 - 5-Heme

نقاط کوانتومی سلنیوم کادمیم^{۶۴} و تأثیر سیانید بر روی پاسخ مورد استفاده قرار گرفته است. در این سیستم لیزر پالسی نیتروژن به عنوان منبع تحریک به کار برده شده است. حد تشخیص حسگر برای سیانید مقدار بسیار کم می‌باشد.

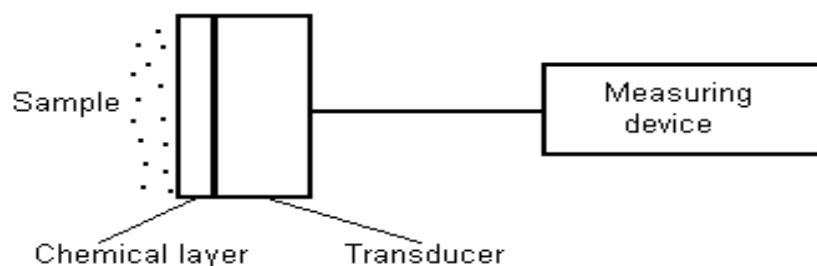
طبق گزارش دیگری در سال ۲۰۰۷ [۱۴۰]، خصوصیات جذب نوری غشای یک حسگر برای اندازه گیری سیانید، براساس تثبیت متیل ویولت^{۶۵} روی غشاء تری استیل سلولز بررسی شده است. متیل ویولت با فیلم تری استیل سلولز شفاف پیوند کووالانسی می‌دهد. یون سیانید با متیل ویولت تثبیت شده واکنش می‌دهد و سبب کاهش جذب فیلم در ۵۹۸ نانومتر می‌شود. زمان پاسخ حسگر بسته به غلظت یون سیانید بین ۸ تا ۱۲ دقیقه است. دامنه خطی ۹۵-۳/۸ میلی‌مول بر لیتر (۲۵۰۰-۱۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر) و حد تشخیص آن ۲/۴ میلی‌مول بر لیتر (۶۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر) گزارش شده است. این حسگر به وسیله محلول میتل ویولت بازیافت می‌شود و رنگ آن کاملاً برگشت پذیر است.

فصل دوم

تئوری

روش‌های حسگری شیمیایی^{۶۶} امروزه به عنوان یکی از تکنیک‌های مدرن و پیشرفته شیمی تجزیه به حساب می‌آیند. این روش‌ها قسمتی از فرایند اکتساب اطلاعات^{۶۷} در مورد ماهیت شیمیایی محیط اطراف می‌باشند. در این فرایند یک سیگنال الکتریکی تقویت شده در نتیجه وجود و برهمکنش یک ذره شیمیایی با یک لایه حس کننده تولید می‌شود. وسیله‌ای که انجام فرایند فوق‌الذکر را برعهده دارد، حسگر شیمیایی^{۶۸} نامیده می‌شود. یک حسگر شیمیایی، وسیله‌ای است که اطلاعات مستقیمی در مورد ترکیب شیمیایی محیط خود تهیه می‌کند و آنرا به صورت یک سیگنال الکتریکی یا نوری و یا غیره به ما عرضه می‌نماید. این وسیله شامل یک لایه گزینش‌گر شیمیایی و یک مبدل فیزیکی می‌باشد. شاید عینی‌ترین مثال از یک حسگر شیمیایی، بینی انسان باشد که در آن فرایند تشخیص بو و بدنال آن تولید و تقویت سیگنال الکتریکی (عصبی) انجام می‌شود [۱۴۱ و ۱۴۲].

زمینه‌های کاربردی ویژه و مختلفی برای استفاده از حسگرهای شیمیایی وجود دارد: در شیمی کلینیکی عمومی [۱۴۳ و ۱۴۴]، حسگرها در موارد متعددی برای کنترل دیابت به کار برده شده‌اند [۱۴۵]. انواع مختلفی از حسگرهای شیمیایی برای آشکارسازی و اندازه‌گیری گازهایی مثل اکسیژن، دی‌اکسید کربن [۱۴۶] و گروهی از گازهای دیگر [۱۴۷ و ۱۴۸] به کار برده شده‌اند. در اندازه‌گیری‌های زیست محیطی برای تعیین آلاینده‌های مختلف فلزی و غیرفلزی [۱۴۹]، حسگرهای شیمیایی به میزان زیادی به کار برده شده‌اند. از موارد دیگر این کاربردها، می‌توان کنترل فرایند^{۶۹} را در صنایع غذایی و تخمیر نام برد [۱۵۰]. شکل (۱-۲) شمایی ساده از یک حسگر شیمیایی را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲) - شمایی ساده از یک حسگر شیمیایی [۱۵۱].

۲-۲- انواع حسگرهای شیمیایی

براساس نوع تبدیلی^{۷۰} که به همراه یک حسگر شیمیایی استفاده می شود، مکانیسم عملکرد آن متفاوت خواهد بود. به طور کلی حسگرهای شیمیایی را برحسب مبدل‌های استفاده شده در آنها به چهار دسته اصلی تقسیم می کنند [۱۴۲ و ۱۵۲ و ۱۵۳].

۱-۲-۲- حسگرهای گرمایی^{۷۱}

تولید گرما یکی از ویژگی‌های عمومی بسیاری از واکنش‌های شیمیایی می باشد. لذا براساس این خاصیت، یک فاکتور فیزیکی مناسب برای حسگری و تشخیص، اندازه‌گیری تغییرات دمایی ایجاد شده در حین واکنش می باشد که این تغییرات متناسب با غلظت آنالیت موردنظر است. این موضوع اساس عمل حسگرهای گرمایی می باشد [۱۴۲]. واکنش‌های آنزیمی به عنوان مولدهای گرمایی گزینش‌پذیر، اساس عملکرد بسیاری از حسگرهای گرمایی می باشند و خود زیرمجموعه‌ای از زیست حسگرها^{۷۲} به حساب می آیند [۱۵۴].

در ساخت حسگرهای گرمایی از دو نوع ردیاب گرمایی^{۷۳} استفاده می شود. از بین این ردیاب‌ها، ترمیستور^{۷۴} معمول‌ترین آنها می باشد که به علت قیمت ارزان، در دسترس بودن، پایداری و حساسیت بالا

-
- 2- Transducer
 - 3- Thermal sensors
 - 1- Biosensors
 - 2- Thermal probe
 - 3- Thermistor

کاربردهای بیشتری از آن گزارش شده است [۱۴۲]. وسایل پیزوالکتریک^{۷۵} نوع دیگری از ردیاب‌های گرمایی هستند که به علت حساسیت بسیار بالایشان برای حسگری گرمایی شیمیایی پیشنهاد شده‌اند [۱۴۱].

۲-۲-۲- حسگرهای جرمی^{۷۶}

اندازه‌گیری تغییر جرم شبیه اندازه‌گیری گرمای حاصل از واکنش، معیار مفیدی برای استفاده در حسگرهای شیمیایی می‌باشد. بر مبنای این ویژگی، دسته جدیدی از حسگرهای شیمیایی بنام حسگرهای جرمی ساخته شده‌اند که تغییر جرم ایجاد شده در سطح یک مبدل را، به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند. دو امتیاز اصلی و کاربردی این دسته از حسگرها امکان استفاده از آنها در حسگری شیمیایی در فاز مایع و همچنین گزینش‌پذیری تولید شده در فاز گازی در کاربردهای ایمنی سنجی [۱۴۲] است که سبب گسترش و توسعه آنها در چند سال اخیر شده است.

حسگرهای جرمی خود به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: دسته اول حسگرهایی هستند که شامل نوسانگرهای توده‌ای پیزوالکتریک^{۷۷} می‌باشند و دسته دوم حسگرهایی هستند که بر پایه وسایل امواج اکوستیک سطح^{۷۸} ساخته می‌شوند [۱۴۲]. در سال ۱۸۸۰ برادران کوری کشف کردند که بلورهای نامتجانسی مثل کوارتز که فاقد مرکز تقارن هستند، هنگامی که تحت تأثیر یک میدان الکتریکی قرار گیرند، از نظر مکانیکی تغییر شکل می‌دهند. بنابراین با استفاده از یک پتانسیل الکتریکی نوسان کننده، بلور به طور مکانیکی مرتعش می‌شود. هر بلور مرتعش شونده دارای یک فرکانس ارتعاشی رزونانس است که می‌تواند تحت تأثیر محیط خود تنظیم شود. فرکانس معمول، مثل فرکانس رادیویی در حدود ۱۰ MHz است [۱۵۲]. در عمل فرکانس ارتعاش یک بلور پیزوالکتریک متناسب با جرم بلور و سایر موادی است که سطح بلور را می‌پوشانند. تغییر در فرکانس ارتعاش (Δf) که از جذب آنالیت در سطح بلور حاصل می‌شود را می‌توان با حساسیت بالا (2500 Hz -) (۵۰۰) اندازه‌گیری کرد که نتیجه آن حد آشکارسازی نانوگرم در این حسگرها قابل دسترسی است.

-
- 4-Pyroelectric devices
 - 5-Mass sensors
 - 6-Piezoelectric bulk oscillators
 - 7-Surface acoustic wave

۲-۲-۳- حسگرهای الکتروشیمیایی^{۷۹}

حسگرهای الکتروشیمیایی بزرگترین و قدیمی‌ترین گروه از حسگرهای شیمیایی می‌باشند. تعداد زیادی از این حسگرها، امروزه به صورت تجارتي ساخته و به بازار عرضه می‌شوند و تعدادی دیگر هنوز در مراحل توسعه، گسترش و اصلاح هستند. در منابع مختلفی [۱۴۱ و ۱۴۲] حسگرهای الکتروشیمیایی را مصدقی از برهمکنش بین شیمی و الکتروسیسته دانسته‌اند. حسگرهای الکتروشیمیایی را براساس نوع اندازه‌گیری در آنها، به سه دسته مختلف تقسیم می‌کنند: حسگرهای پتانسیومتری (اندازه‌گیری ولتاژ)، حسگرهای آمپرومتری (اندازه‌گیری جریان) و حسگرهای هدایت سنجی (اندازه‌گیری رسانایی).

۲-۲-۳-۱- حسگرهای پتانسیومتری^{۸۰}

حسگرهای پتانسیومتری، شبیه سایر سیستم‌های پتانسیومتری در شرایط جریان صفر عمل می‌کنند. الکترودهای یون‌گزین^{۸۱} بزرگترین و قدیمی‌ترین دسته حسگرهای شیمیایی هستند جزء این گروه می‌باشند. از این حسگرها برای اندازه‌گیری گونه‌های مختلف از قبیل یونهای فلزات سنگین [۱۵۵ و ۱۵۶ و ۱۵۷] استفاده شده است. این حسگرهای الکتروشیمیایی براساس ساختمان خود به دو دسته حسگرهای پتانسیومتری متقارن و غیرمتقارن تقسیم می‌شوند [۱۵۳].

حسگرهای پتانسیومتری متقارن در واقع همان الکترودهای کلاسیک و اولیه‌گزینه‌گر یون می‌باشند که در آنها یک غشاء به طور متقارن بین دو محلول حاوی یون قرار گرفته است. محلول بیرونی نمونه و محلول داخلی یک مرجع درونی^{۸۲} می‌باشد [۱۴۱].

حسگرهای پتانسیومتری غیرمتقارن را باید نتیجه تمایل و تلاش انجام گرفته برای کوچک نمودن و کم حجم کردن حسگرهای متقارن دانست [۱۴۱]. در این دسته از حسگرهای پتانسیومتری، یک طرف از غشاء حساس به گونه‌موردنظر در تماس با یک فاز جامد است و طرف دیگر آن در معرض محلول مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد. این حسگرها شامل اعضای چون الکترودهای سیمی پوشانده شده^{۸۳} [۱۵۵]، ترانزیستورهای

1-Electrochemical sensors
2-Potentiometric sensors
3-Ion selective electrodes (ISE)
- Internal reference^۴
- Coated wire electrode^۱

اثر میدان گزینش گریون^{۸۴} یا ISFET [۱۵۸] حسگرهای هیبرید و همچنین زیست حسگرهای پتانسیومتری [۱۵۹] می‌باشند.

حسگرهای پتانسیومتری گازی دسته‌ای از حسگرهای پتانسیومتری هستند که در آنها تغییر پتانسیل در نتیجه برهمکنش مولکولهای خنثی گاز با حسگر ایجاد می‌شود [۱۴۱ و ۱۴۲ و ۱۵۳].

۲-۲-۳-۲- حسگرهای آمپرومتری^{۸۵}

در این حسگرها اطلاعات تجزیه‌ای از ارتباط بین جریان و غلظت در یک پیل الکتروشیمیایی بدست می‌آیند. یکی از قدیمی‌ترین حسگرهای آمپرومتری، الکتروود اکسیژن کلارک^{۸۶} است که اولین بار توسط دانشمندی بنام لیلند کلارک در سال ۱۹۵۶ ساخته شد [۱۴۲]. بعدها این الکتروود به صورت یک حسگر آمپرومتری کامل در آمد [۱۶۰] و با گذشت زمان مواد استفاده شده در ساخت آن بیشتر مورد بررسی و اصلاح قرار گرفتند [۱۶۱]. انتخاب پتانسیل عمل برای الکتروود کار، تنها یک میزان حداقل گزینش‌پذیری را در این حسگرها تأمین می‌کند، لذا در ساخت آنها باید از لایه‌های شیمیایی اضافه‌ای برای اصلاح و تکمیل آنها استفاده کرد. این لایه‌های شیمیایی می‌توانند به دو دسته زیست لایه‌ها^{۸۷} مثل لایه‌های آنزیمی یا لایه‌های ایمن شیمیایی (زیست حسگرها) و لایه‌های شیمیایی و سنتزی تقسیم شوند [۱۴۲]. بر این مبنا الکتروودهای اصلاح شده را می‌توان قسمت عمده‌ای از حسگرهای آمپرومتری دانست. این الکتروودهای آمپرومتری به عنوان حسگرهای شیمیایی برای تعیین گونه‌های مختلفی از جمله آلاینده‌های زیست محیطی به کار گرفته شده‌اند. اندازه‌گیری ترکیباتی از قبیل نیتریک اکسید، بر پایه استفاده از الکتروودهای پلی کریستالی پلاتین که توسط نافیون و سلولز استات اصلاح شده‌اند نیز از این قبیل می‌باشند [۱۶۲]. حسگرهای گازی آمپرومتری نیز گروه دیگری از این حسگرها می‌باشند [۱۴۱ و ۱۵۳].

۲ - Ion Selective Field Effect Transistors
۳ - Amperometric sensors
۴ - Clark-oxygen electrode
۵ - Biolayers

هدایت الکتریکی سومین پارامتر اساسی است که می تواند به عنوان یک معیار حسگری در حسگرهای الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گیرد. عملکرد این گروه از حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه تغییرات هدایت الکتریکی یک فیلم یا یک توده از جنس خاص استوار می باشند. هدایت الکتریکی مزبور با حضور آنالیت در محیط حسگر تحت تأثیر قرار می گیرد و حسگر مزبور رسانایی آنالیت را مستقیماً اندازه می گیرد [۱۴۱]. حسگرهای هدایت سنجی خود به چهار دسته تقسیم می شوند. دسته اول، آنهایی هستند که بر پایه اندازه گیری هدایت سطحی در نیمه رساناها^{۸۹} استوار می باشند. دسته دوم، حسگرهایی که از جنس مقاومت های شیمیایی^{۹۰} هستند. دسته سوم، حسگرهایی هستند که در آنها از لایه های دوگانه^{۹۱} استفاده می شود و دسته چهارم، حسگرهای ادمیتانس^{۹۲} می باشند [۱۴۲].

۳-۳-۲-۲-۴ حسگرهای نوری

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 طور مفصل در این فصل مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۳-۳-۲-۳ حسگرهای شیمیایی نوری

حسگرهای شیمیایی نوری را می توان به عنوان حسگرهایی تعریف کرد که از مبدلهای نوری استفاده می کنند. به حسگرهای شیمیایی نوری اِپتود یا اِپتروُد نیز می گویند. این واژه ترکیبی از دو واژه زیر می باشد:

Optical + Electrode → optode (optrode)

-
- 1-Conductance sensors
 - 2-Semiconductors
 - 3- Chemiresistors
 - 4- Bilayers
 - 5-Admittance sensors

این واژه تاکید می‌کند که در عمل و کاربرد، حسگرهای نوری بسیار شبیه به الکترودها هستند در حالی که در اصول کاری کاملاً با الکترودها متفاوتند و مزایای جدیدی را نسبت به الکترودها فراهم می‌نمایند در حالیکه محدودیت‌هایی نیز نسبت به آنها دارند.

مزایا و نقاط قوت حسگرهای نوری نسبت به الکترودها عبارتند از [۱۶۳]:

۱- از آنجایی که در این وسایل سیگنال از نوع سیگنال نوری می‌باشد، مسئله مزاحمت‌های الکتریکی^{۹۳} در آنها به عنوان یک محدودیت تلقی نمی‌شود.

۲- در این وسایل به یک الکتروود مرجع یا چیزی شبیه به آن نیاز نیست.

۳- حسگرهای نوری از لحاظ اقتصادی، مزیت مهمی نسبت به الکترودها دارند و آن سهولت تهیه و ارزان قیمت بودن آنها می‌باشد. در این وسایل می‌توان از یک اسپکتروفوتومتر برای چندین حسگر استفاده کرد.

۴- مهمترین و جالب‌ترین امکان ایجاد شده توسط حسگرهای نوری نسبت به الکترودها استفاده از اطلاعات چند طول موجی^{۹۴} و اندازه‌گیری همزمان دو یا چند آنالیت در طول موج‌های مختلف می‌باشد.

با وجود مزایای ذکر شده، حسگرهای نوری معایبی نیز نسبت به الکترودها دارند که عبارتند از [۱۶۳]:

۱- نور محیط می‌تواند به عنوان یک مزاحم در عملکرد آنها محسوب شود.

۲- از آنجایی که واکنش‌گر و آنالیت در دو فاز مختلف هستند، برای تولید پاسخ نیاز به انتقال جرم آنالیت می‌باشد و در نتیجه زمان پاسخ طولانی‌تری برای آنها مورد انتظار است.

۳- حسگرهای نوری ناحیه دینامیکی محدودتری نسبت به الکترودها دارند.

حسگرهای نوری در چندین دسته متنوع و برای مقاصد مختلف ساخته شده‌اند که عبارتند از حسگرهای نوری یونی^{۹۵}، زیست‌حسگرهای نوری، حسگرهای نوری pH^{۹۶}، حسگرهای گازی نوری و حسگرهای رطوبت‌سنجی^{۹۷} [۱۴۸]. در این پروژه از حسگرهای نوری یونی برای اندازه‌گیری استفاده شده است، بنابراین

1- Electrical interferences

2- Multiwavelength

3-Ionic Optical Sensor

4-Optical pH Sensors

5- Humidity Sensors

در ادامه این فصل به بحث و بررسی در مورد این حسگرها خواهیم پرداخت. قبل از آن تقسیم‌بندی دیگری بر اساس برگشت‌پذیری و برگشت‌ناپذیری حسگرهای نوری ذکر می‌شود.

۲-۳-۱- حسگرهای نوری برگشت‌پذیر^{۹۸} و برگشت‌ناپذیر^{۹۹}

۲-۳-۱-۱- حسگرهای برگشت‌پذیر

یک حسگر نوری برگشت‌پذیر حسگری است که فاز واکنشگر آن در اثر برهمکنش با آنالیت مصرف نشود و یا اینکه روش‌هایی برای بازیابی و تولید مجدد آن وجود داشته باشد. این خصوصیت سبب می‌شود که موجبات استفاده تکراری و مجدد از یک حسگر فراهم آید. حسگرهای برگشت‌پذیر نوری ساخته شده برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها، که براساس تشکیل کمپلکس با یک واکنشگر (لیگاند) عمل می‌کنند، توسط ترکیباتی مثل اسیدها و یا ترکیبات رقابت‌کننده با واکنش‌گر اصلی بازیابی می‌شوند.

۲-۳-۱-۲- حسگرهای برگشت‌ناپذیر

یک حسگر برگشت‌ناپذیر، حسگری است که بر پایه یک واکنش تجزیه‌ای برگشت‌ناپذیر که واکنشگر را به طور کامل در فاز جامد حسگر اشغال و مصرف می‌کند، طراحی شده باشد. اگر چه این حسگرها به طور لزوم طول عمر محدودی دارند، ولی در صورتیکه سرعت مصرف واکنشگر نسبت به کل مقدار آن کمتر باشد، این طول عمر می‌تواند به اندازه کافی طولانی نیز باشد [۱۶۳]. نمونه‌ای از این حسگرها، حسگر اندازه‌گیری اکسیژن است. در این حسگر، یک واکنشگر بنام تتراکیس(دی‌متیل آمینواتیلن) در فاز جامد قرار دارد که در اثر نفوذ اکسیژن به داخل این فاز از طریق یک غشاء آبگریز^{۱۰۰}، یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد و پدیده لومینسانس شیمیایی اتفاق افتاده و نور تولیدشده آشکارسازی می‌گردد. این واکنش برگشت‌ناپذیر بوده و موجب مصرف شدن واکنشگر می‌شود. در صورتیکه مقدار مناسبی از این واکنش‌گر در فاز جامد وجود داشته باشد، طول عمر حسگر به چندین ماه و حتی به سال نیز می‌رسد [۱۶۴].

¹-Reversible

²-Irreversible

³-Hydrophob Membrane

در بعضی از حسگرهای نوری یون فلزی که براساس تشکیل کمپلکس بین آنالیت و واکنشگر (لیگاند) استوار می باشند، به علت پایداری بالای کمپلکس تشکیل شده در فاز جامد، پاسخ تولیدی برگشتناپذیر است. در نتیجه غشاء یا حسگر مزبور قابل بازیافت نبوده و این حسگر یک حسگر برگشتناپذیر می باشد [۱۶۵].

در این حسگرها در صورت کاربرد یک عامل تجدید کننده مثل محلول اسیدی برای بازیافت مجدد غشاء در استفاده‌های بعدی، امکان تخریب و تجزیه مولکولهای واکنشگر نیز وجود دارد. علاوه بر این، عامل مذکور می تواند سبب جدایی واکنشگر تثبیت شده از فاز جامد و ورود آن به محیط آبی اطراف شود. مجموعه این عوامل سبب می شوند که یک حسگر برگشتناپذیر باشد و فرد استفاده کننده ملزم به استفاده تک مرتبه‌ای از آن شود [۱۶۵].

۲-۳-۲- حسگرهای نوری یونی

حسگرهای نوری یونی، دسته‌ای از حسگرهای نوری هستند که برای اندازه‌گیری گونه‌های مختلف کاتیونی و آنیونی در نمونه‌های بیولوژیکی، زیست‌محیطی و صنعتی به کار می‌روند [۱۶۶].
به طور کلی حسگرهای یونی نوری را می‌توان براساس اهداف تجزیه‌ای به چهار دسته تقسیم کرد [۱۶۶]
شکل (۲-۲).

(۱) حسگر نوری جریان پیوسته^{۱۰۱}

(۲) حسگر نوری هادی موج^{۱۰۲}

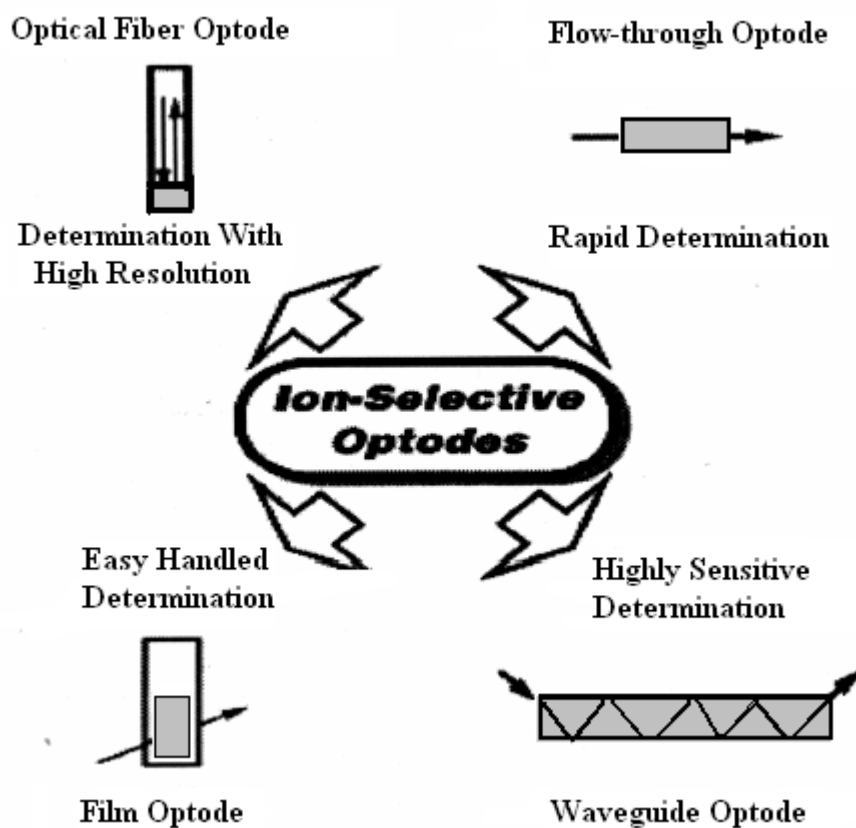
(۳) حسگر نوری با صفحه حساس^{۱۰۳}

(۴) حسگر فیبر نوری^{۱۰۴}

-
- 1-Flow-through optode
 - 2-Waveguide optical sensor
 - 3-Ion sensing film
 - 4-Fiber optic sensor

اپتودهای جریان پیوسته برای اندازه‌گیریهای آسان و سریع نمونه‌های کلینیکی به کار می‌رود. توسعه و پیشرفت آنالیزهای جریان پیوسته (FIA) برای خیلی از روشهای تجزیه‌ای امکان توسعه این روش را فراهم نموده است.

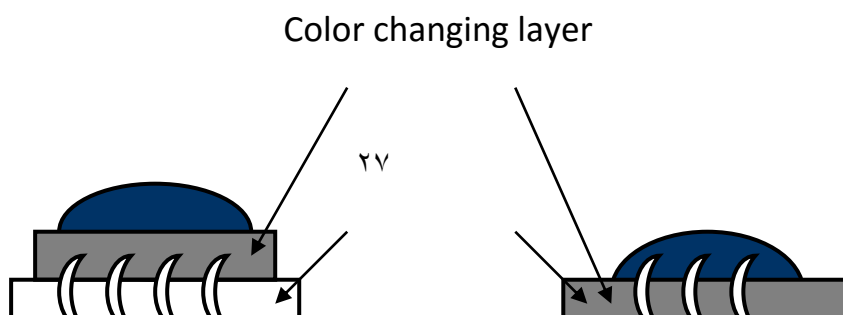
در روشهای جریان پیوسته، پاسخ غیرتعادلی می‌تواند به عنوان یک سیگنال تجزیه‌ای استفاده شود و اندازه‌گیری سریع آنالیت با کاهش حجم تزریق نمونه فراهم شود. از این رو، ترکیب روشهای جریان پیوسته و اپتود، اندازه‌گیری آنالیت را در زمان کوتاه میسر می‌سازد. به طور معمول، کاهش حجم تزریق، به کاهش حساسیت روش منجر می‌شود. آب‌گریزی اجزای غشاء در روشهای جریان پیوسته از اهمیت بسزایی برخوردار است. کاهش آب‌گریزی اجزای غشاء باعث کاهش تکرارپذیری می‌شود [۱۶۷].



شکل (۲-۲) - چهار نوع اپتود یون-گزین

۲-۲-۳-۲- حسگرهای نوری هادی موج

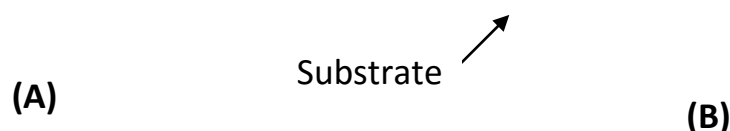
در متون علمی انواع اپتودهای موجبر مسطح گزارش شده است. بیشتر اپتودها از موجبرهایی استفاده می‌کنند که براساس تکثیر نور کار می‌کنند و باعث افزایش حساسیت سیگنال می‌شوند [۱۶۸]. در سالهای اخیر، از موجبرهای اصلاح‌شده استفاده شده است بطوریکه حفره‌های موجبر را با یون دوستها و مولکولهای رنگی قابل تغییر اصلاح می‌کنند [۱۶۹]. به هر حال لازمه تکثیر نور موجبر تغییر رنگ مولکولهای رنگی و برهم کنش یون دوست با آنالیت می‌باشد. شکل (۲-۳) دو نوع موجبر معمولی و اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. موجبر اصلاح‌شده (B)، بهترین حساسیت و گزینش‌پذیری را نشان می‌دهد.



Sample solution

Waveguide

Sample solution



شکل (۲-۳) - دو نوع موجبر، (A): اپتود موجبر معمولی (B) اپتود موجبر اصلاح شده

۲-۳-۲-۳- حسگرهای فیبرهای نوری

در راستای توسعه کاربردهای حسگرهای نوری، فیبرهای نوری کوچک شده طراحی شده‌اند. این کار اولین بار توسط کوپل من^{۱۰۵} برای اندازه‌گیری pH استفاده شده است [۱۷۰].

طراحی حسگرهای فیبرنوری کوچک شده با کمک توسعه تکنیک تهیه حسگرهای نوری نوک‌تیز توسط میکروسکوپ نوری ناحیه نزدیک پویشی^{۱۰۶} (SNOM) انجام می‌شود [۱۷۱]. معمولاً حسگرهای فیبرهای نوری با قرار گرفتن غشاء حسگر نوری در قسمت انتهایی نوک‌تیز تهیه می‌شوند. به‌همین منظور از روش پوشش غوطه‌ور شدن استفاده می‌شود که در این روش، انتهای فیبر به داخل غشاء PVC (محلول در THF) فرو برده می‌شود [۱۷۲]. به هر حال، با این روش بندرت می‌توان ابعاد غشاء را کنترل کرد، اخیراً، از روش جدیدی برای نشان دادن غشاء PVC در اندازه‌های میکرومتر و زیرمیکرومتر استفاده شده است [۱۷۳، ۱۷۴]. این روش، شامل قرار دادن غشاء حسگر روی نوک فیبرنوری، به‌وسیله دستگاه SNOM و با کمک سیستم میکروپیپت micromanipulator انجام می‌گیرد. اندازه غشاء روی فیبرنوری حداکثر به $10\text{ m}\mu$ می‌رسد.

حسگر نوری یا حسگر فیلمی روش‌های ساده و کم‌هزینه‌ای را برای ساخت حسگرهای یونی که در زمینه‌های مختلفی نیز کاربرد داشته باشند، ارائه می‌کنند.

در این روش یک فیلم حس‌کننده یون^{۱۰۷}، به صورت یک وسیله احساسگر دستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای استفاده ساده و راحت از این فیلم احساسگر یون، می‌توان آن را بر روی یک بستر پلاستیکی یا شیشه‌ای پوشش داد و سپس آن را به همراه این بستر در داخل سل اسپکتروفوتومتر حاوی محلول یون مورد اندازه‌گیری قرار داد [۱۷۵]. شکل (۲-۴). در صورتیکه خود فیلم پلیمری به کار برده شده، به گونه‌ای باشد که بتوان آن را به تنهایی در داخل سل قرار داد، هیچ احتیاجی به کاربرد بستر اضافه نیست. به این ترتیب غلظت آنالیت با قرار دادن حسگر داخل سل اسپکتروفوتومتر حاوی آنالیت و آشکارسازی تغییرات جذب یا نشر در یک طول موج مشخص، تعیین می‌شود.

قسمت اصلی در حسگرهای فیلمی بر پایه یونوفر غشاء پلیمری است. یونوفرها، عوامل کمپلکس‌کننده لیپوفیلی هستند که قادرند به طور برگشت‌پذیر به یون متصل شوند و انتقال یون را بین غشاهای آب‌گریز کاتالیز کنند. معمولاً "غشا علاوه بر یونوفر گزینش‌پذیر، دارای یک یونوفر می‌باشد که به طور ویژه

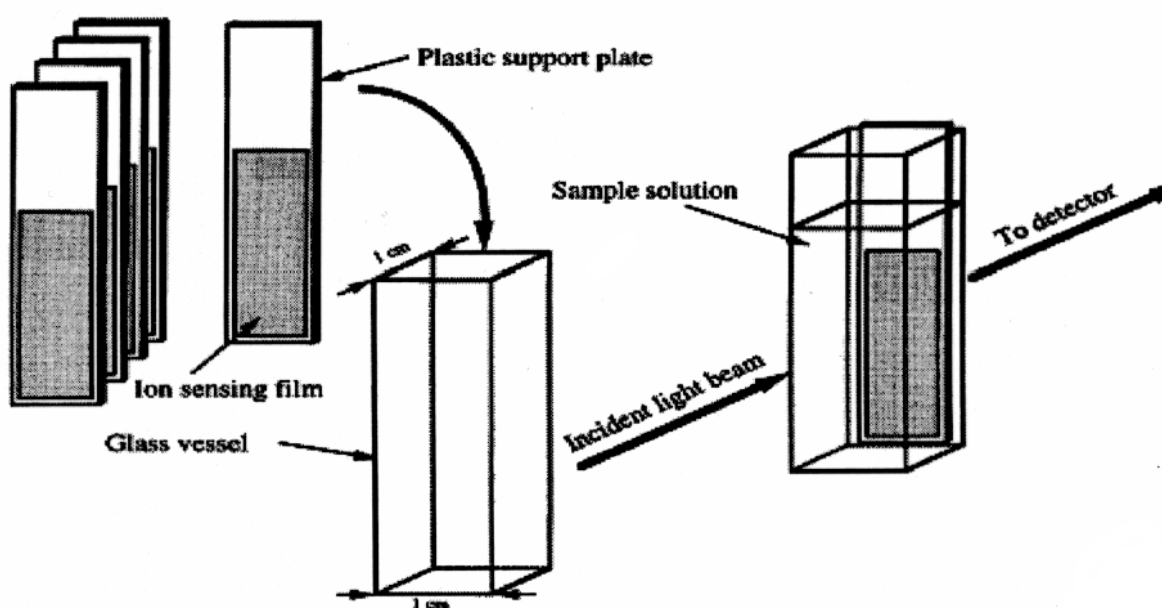
یون آنالیت برهم‌کنش داده، تشکیل کمپلکس می‌دهد و سبب تغییر خواص نوری غشاء در ناحیه فرابنفش و مرئی می‌شود، این‌گونه یونوفرها، کرومویونوفر [۱۷۶] و فلورویونوفر [۱۷۷] نامیده می‌شوند.

۲-۴- قانون بیر^{۱۰۸} و حسگرهای نوری

اغلب فرایندهای حسگری نوری، از جذب نور به عنوان اولین مرحله تبعیت می‌کنند. در این مورد نیز مطابق با قانون بیر یک نسبت کمی بین غلظت جاذب بر روی سطح، ضریب جذب مولی و فاصله پیموده شده نوری^{۱۰۹} وجود دارد. اختلاف اساسی بیان قانون بیر برای حسگرهای نوری نسبت به روش‌های

1-Ion Sensing Film
۲- Beer's law
۳- Optical path length

اسپکتروفوتومتری، در کاربرد فاصله پیموده شده نوری در فاز جامد می‌باشد. در روش‌های اسپکتروفوتومتری معمولی، فاصله نوری پیموده شده همان پهنای سل دستگاه است، در حالیکه در حسگرهای نوری این فاصله همان ضخامت غشاء^{۱۱۰} حساس به گونه مورد نظر می‌باشد [۱۴۱]. مسیر نوری پیموده شده در یک بستر جامد پلیمری استفاده شده در یک حسگر نوری، به ضریب شکست^{۱۱۱} محیط پلیمری، هندسه و شکل مسیر عبور نور بستگی دارد [۱۴۲].



شکل (۲-۴) - شمای اپتود با صفحه حساس به یون

۲-۵- مکانیسم پاسخ در حسگرهای نوری

پاسخ اپتود مبتنی به تغییرات غلظت داخل توده فیلم حس کننده بوده و وابسته به فرایند استخراج می‌باشد. مکانیسم پاسخ حسگرهای نوری و یا به عبارت دیگر شیوه‌های تبدیل فرایندهای تشخیص آنالیت به علامت نوری قابل اندازه‌گیری را می‌توان براساس نوع آنالیت به طور جداگانه بررسی کرد [۱۷۸] که

^۱ - Membrane thickness
^۲ - Refractive index

شامل حسگر نوری برای آنالیت بی بار و آنالیت یونی است. در اینجا اندازه گیری آنالیت یونی مورد بررسی قرار می گیرد که با موضوع پروژه مطابقت دارد.

۲-۵-۱- حسگرهای نوری برای آنالیت های یونی

در این حالت معمولاً از یونوفرهای خنثی یا باردار (L یا L⁻) برای تشخیص یونها استفاده می کنند. برای مکانیسم تبدیل فرایندهای تشخیص آنالیت دو حالت را می توان در نظر گرفت که عبارتند از:

الف- مکانیسم مبادله یون

ب- مکانیسم استخراج یون

۲-۵-۱-۱- مبادله یون

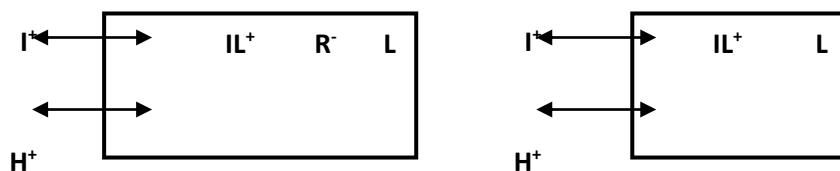
سیستم مبادله یون برای کاتیونها به کار می رود. شکل (۲-۵) انواع حالت های این نوع تبدیل را برای کاتیونها نشان می دهد. غشاء شامل یونوفر خنثی یا باردار (L یا L⁻) است که نسبت به یک کاتیون به صورت انتخابی عمل می کند و به همراه آن یک کرومویونوفر خنثی (C یا C⁻) وجود دارد که معمولاً یک شناساگر رنگی است. چنانچه یونوفر و شناساگر هر دو خنثی یا باردار باشند، وجود محلهای لیپوفیلی آنیونی (R⁻) یا کاتیونی (R⁺) ضروری خواهد بود.

در این سیستم، انتقال یونها توسط یونوفر به درون غشاء با یک مبادله پروتون جفت می شود. هنگامی که کاتیون توسط یونوفر تشخیص داده می شود و به درون غشاء منتقل می گردد. جهت خنثی کردن الکتریکی غشاء، پروتون شناساگر (CH یا CH⁺) آزاد می شود که سبب تغییر رنگ (با سایر خصوصیات نوری) غشاء می شود. گاهی اوقات غشاء تنها حاوی کرومویونوفر است که این مورد در حسگرهای pH و نیز در برخی حسگرهای حساس به کاتیونها که از یک رنگ شناساگر فلزی استفاده می کنند، دیده می شود. مبادله پروتون توسط شناساگر مربوطه همراه با تغییر رنگ آن می باشد.

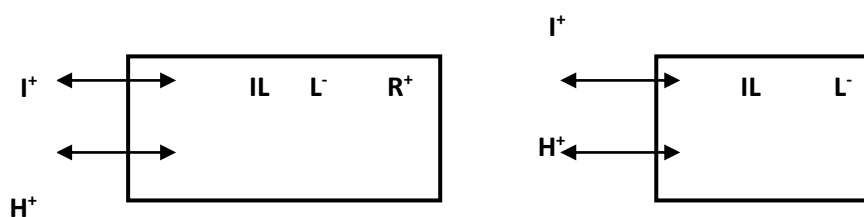
در متون علمی گونه دیگری از حسگرهای نوری گزارش شده است که برپایه ترکیباتی استوارند که هم به عنوان یونوفر و هم به عنوان کرومویونوفر عمل می کنند، یعنی یون آنالیت و یون هیدروژن هر دو می

توانند توسط حامل یکسانی کمپلکس شوند که یکی از آنها باعث تغییر جذب می‌شود ولی چون کرومویونوفر یا یونوفر بطور جداگانه نمی‌توانند بهینه شوند، انعطاف‌پذیری کمتری دارند [۱۷۹، ۱۸۰].

Neutral Carrier Based Ion-Selective Optode



Charged Carrier-Based Ion-Selective Optode

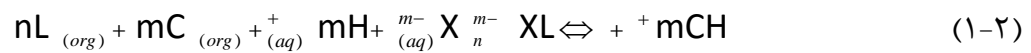


شکل (۲-۵) - حالت‌های مختلف مبادله کاتیون در اپتودها (مستطیلها نشانگر فاز غشاء می‌باشد)

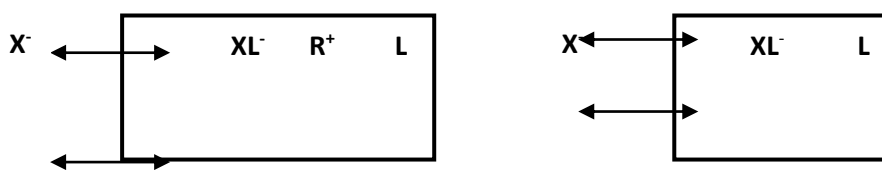
۲-۱-۵-۲-استخراج یون

این سیستم بیشتر برای آنیونها به کار می‌رود. شکل (۲-۶) انواع حالت‌های این سیستم را نشان می‌دهد. در این سیستم، غشاء حسگر شامل یک یونوفر انتخابگر آنیون خنثی یا باردار، به همراه یک کرومویونوفر خنثی یا باردار و در صورت لزوم محلهای یونی لیپوفیلی می‌باشد.

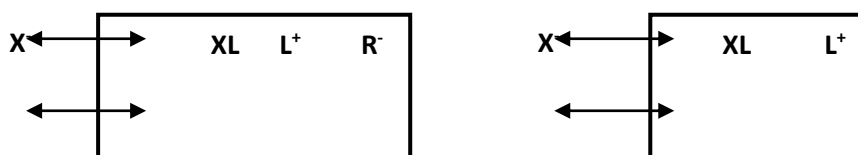
همراه با استخراج آنیون آنالیت X^{m-} توسط حامل L، استخراج H^+ توسط شناساگر نیز انجام می‌گیرد که منجر به تغییر خصوصیات نوری شناساگر می‌شود.



Neutral Carrier Based Ion Selective Electrode



Charged Carrier Based Ion Selective Octade



شکل (۶-۲)-انواع حالت‌های استخراج یون در اپتودهای آنیونی

۶-۲- پلیمرها و کاربرد آنها در حسگرهای نوری

۱-۶-۲- مزایا و اهمیت‌ها

مواد پلیمری در دهه گذشته به میزان بسیار وسیعی در زمینه تکنولوژی ساخت حسگرها به کار برده شده‌اند. این مواد مزایای زیادی را برای کاربرد در ساخت حسگرها دارا می‌باشند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۸۱ و ۱۸۲].

۱- پلیمرها مواد نسبتاً ارزان قیمتی هستند و تکنیک‌های ساخت آنها ساده و راحت می‌باشد و به شرایط خاص و ویژه‌ای نیاز ندارد. در مواردی حتی در شرایط عادی آزمایشگاه پلیمریزاسیون لازم برای ساخت یک لایه حسگر انجام می‌شود [۱۸۳ و ۱۸۴].

۲- پلیمرها را می‌توان بر روی انواع مختلفی از مواد و زمینه‌ها نشانند و انتخاب وسیعی در زمینه ساختار مولکولی آنها و احتمال دارا بودن زنجیرهای جانبی، باردار بودن یا خنثی بودن ذرات تولیدی و حتی از لحاظ رفتارهای خاص مورد انتظار در توده ماده یا بر روی یک ناحیه سطحی داشت. این خصوصیات سبب می‌شود که لایه‌های نازک پلیمری تشکیل شده، شامل خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع و مناسبی باشند و در کنار آن رفتار حسگری نیز در آنها وجود داشته باشد [۱۸۱].

۳- امکان انجام تثبیت شناساگر مورد نظر در بافت پلیمرهای مختلف بدون شسته شدن^{۱۱۲} شناساگر به داخل نمونه وجود دارد.

۴- امکان انحلال و یا پراکندگی کاملاً یکنواخت شناساگر شیمیایی در بافت پلیمر مهیا می‌باشد.

۵- فراهم آوردن شرایطی مناسب برای افزایش گزینش پذیری (مثلاً نفوذپذیری پلیمر نسبت به گازها و نفوذ ناپذیری نسبت به یونها) توسط پلیمرها امکان پذیر است.

۶- پایداری مکانیکی پلیمرها امکان استفاده درازمدت از حسگر و ایجاد دوام^{۱۱۳} بالای آن را سبب می‌شود. برای استفاده از پلیمرها در ساخت حسگرهای نوری، توجه به یک سری از خصوصیات و شرایط مورد نیاز در آنها، لازم و ضروری می‌باشد. از جمله این خصوصیات می‌توان شفافیت نوری^{۱۱۴}، پایداری در برابر تابش نور، عدم وجود رنگ ذاتی و یا هرگونه فعالیت نوری دیگر و پایداری در برابر مواد شیمیایی مثل اسیدها، بازها و اکسندها را نام برد [۱۸۵]. برمبنای این خصوصیات، پلیمرهایی از قبیل پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) [۱۸۶]، پلی‌وینیل پیرولیدین [۱۸۶]، پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) [۱۸۷]، سلولز^{۱۱۵} [۱۸۸ و ۱۸۹]، نافیون [۱۹۰ و ۱۹۱]، پلی‌وینیل کلراید (PVC) و پلی‌آمیدها [۱۹۲] به میزان زیادی در ساخت حسگرهای نوری به کار برده شده‌اند.

۲-۶-۲- انواع پلیمرهای استفاده شده در حسگرهای نوری

۲-۶-۲-۱- پلیمرهای چربی دوست^{۱۱۶}

پلیمرهای چربی دوست، پلیمرهایی هستند که آب به داخل بافت آنها نفوذ نمی‌کند. پلیمرهایی که در این دسته قرار می‌گیرند و دارای دمای تبدیل شیشه‌ای^{۱۱۷} بالایی هستند (مثل PVC) عملاً ترد و شکننده می‌باشند و به همین علت از یک نرم کننده به همراه آنها استفاده می‌شود تا بافت پلیمری قابل انعطاف و نرم شود. در غیاب نرم کننده، دانسیته و سختی بالای زنجیره‌های پلیمری از نفوذ یونها و گازها به داخل پلیمر جلوگیری می‌کنند. وجود نرم کننده در داخل بافت پلیمری، به عنوان یک حلال، سبب استخراج و کشیده شدن آنالیت به داخل پلیمر می‌شود. لذا در ساخت چنین غشاهای حسگری، اکثراً از نسبت ۲:۱، برای نرم کننده به پلیمر استفاده می‌شود. از جمله ترکیبات نرم کننده مناسب و معمول در این زمینه می‌توان دی‌بوتیل سبکیت یا DBS، تری‌اکتیل فسفات یا TOP، ۲- نیتروفنیل اکتیل اتر یا NPOE و غیره را نام برد [۱۸۵].

پلیمرهای چربی دوستی که دارای دمای تبدیل شیشه‌ای پایینی می‌باشند، نیاز به نرم کننده ندارند. این گروه بدلیل داشتن ساختمان غیرقطبی محیط مناسبی برای لیگاندهای قطبی و آنالیت نیستند. این دسته از پلیمرهای چربی دوست با به وجود آوردن کوپلیمرهای مناسب، در ساخت غشاهای مورد نظر استفاده می‌شوند، با این مزیت که زمینه آنها گروههای عاملی فعالی نیز دارد که می‌توانند به طور شیمیایی با شناساگرها پیوند داده شوند. از این دسته می‌توان سیلوکسانهای کوپلیمر شده با گروههای متاکریلات را نام برد [۱۸۵].

۲-۶-۲-۲- پلیمرهای یونی^{۱۱۸}

پلیمرهای یونی یا پلی‌الکترولیت‌ها^{۱۱۹} اغلب در کروماتوگرافی تبادل یون استفاده می‌شوند. این دسته از پلیمرها همچنین در ساخت حسگرهای نوری نیز استفاده شده‌اند. فرایند تثبیت در این پلیمرها از طریق تبادل یون همراهشان با شناساگر یا واکنش گریونی، انجام می‌شود. بر این مبنا این دسته از پلیمرها خود به دو

۵- Lipophilic polymers
۶- Glass transition temprature
1- Ionic polymers
2- Polyelectrolytes

گروه پلیمرهای تبادلگر کاتیونی^{۱۲۰} مثل نافیون و پلیمرهای تبادلگر آنیونی^{۱۲۱} مثل تری اتیل آمونیوم متیل سلولز [۱۹۳] تقسیم می‌شوند.

۲-۶-۲-۳- پلیمرهای سل - ژل شیشه‌ای

فرایند سل — ژل، تهیه فیلم‌های شیشه‌ای شفاف، نازک و متخلخلی را در دمای پایین ممکن می‌سازد [۱۹۴]. فرایند مذکور شامل دو مرحله اصلی تشکیل سول و بدنبال آن تشکیل ژل می‌باشد. مرحله اول این فرایند، هیدرولیز یک آلکوکسید^{۱۲۲} مثل تترامتوکسی سیلان یا TMOS است که تحت شرایط اسیدی یا بازی به عنوان کاتالیزورهای لازم انجام می‌شود. سول تشکیل شده در واقع یک سوسپانسیون کلوئیدی شامل ذرات جامد در یک مایع می‌باشد [۱۸۵]. مرحله دوم این فرایند که تبدیل سول تشکیل شده به ژل است، در واقع پلیمریزاسیون تراکمی واحدهای هیدروکسیل دار شده و تشکیل یک شبکه شیشه‌ای ریزساختار می‌باشد. لازم به ذکر است که شناساگر یا واکنش‌گر مورد نظر برای ساخت غشاء حساس، در اولین مرحله از این فرایند به عنوان یکی از اجزاء ساختاری غشاء به مخلوط افزوده می‌شود و فرایندهای تثبیت و تشکیل پلیمر به صورت همزمان انجام می‌شوند، یعنی اینکه شناساگر در لابلاهای زنجیرهای تشکیل شده محبوس می‌شود [۱۹۳ و ۱۹۴]. افزایش کاربرد این پلیمرها در ساخت فیلم‌های نازک حساس در حسگرهای نوری، به علت فرایند ساخت آسان و خواص ساختاری خوبی از قبیل تخلخل و پایداری مکانیکی بالا می‌باشد.

۲-۶-۲-۴- پلیمرهای آبدوست^{۱۲۳}

پلیمرهای آبدوست، پلیمرهایی هستند که زمینه‌ای را فراهم می‌کنند که با محیط‌های آبی تطابق زیادی دارد و آب می‌تواند به بافت آنها نفوذ کند و در مواردی به میزان ۱۰-۱۰۰۰ درصد سبب تورم آنها شود [۱۸۵]. در این پلیمرها یونها می‌توانند براحتی به داخل بافت پلیمر نفوذ کنند که نمونه آن نفوذ یونهای کلسیم [۱۹۵] و H^+ [۱۹۶] به داخل بافت پلیمر از طریق خلل و فرج موجود در آن می‌باشد.

-
- 3- Cation exchanger polymers
 - 4- Anion exchanger polymers
 - Alkoxide^۱
 - Hydrophilic polymers^۲

پلیمرهای آبدوست استفاده شده در حسگرهای نوری به دو دسته وسیع تقسیم می‌شوند. دسته اول شامل گروه‌های عاملی OH- یا NH₂- و دسته دوم شامل گروه‌های عاملی بارداری چون COO⁻ یا SO₃⁻ بر روی زنجیره پلیمری خود هستند. به عنوان مثال از این پلیمرها می‌توان سلولز، پلی‌اکریلاتها، پلی‌آمیدها، پلی‌ایمین‌ها، پلی‌اورتان‌ها، پلی‌گلیکولها و ژل‌های آبدوست^{۱۲۴} را نام برد. یکی از مهمترین پلیمرهای آبدوست که با خصوصیات ویژه خود، می‌تواند در ساخت حسگرهای نوری مورد استفاده قرار گیرد، سلولز می‌باشد. از آنجایی که در پروژه حاضر از این پلیمر در ساخت حسگر استفاده شده است، لذا به توضیح بیشتری در مورد آن خواهیم پرداخت.

سلولز استات^{۱۲۵} یک پلیمر یا پلاستیک گرما نرم و روان می‌باشد که موارد کاربرد بسیار متنوعی داشته است. سلولز استات مانند سایر پلاستیک‌های سلولزی از تغییر شیمیایی پلیمر طبیعی سلولز بدست می‌آید. سلولز، پلی‌ساکاریدی بر پایه واحدهای گلوکزی می‌باشد. در حالت اصلی سلولز به عنوان یک پلیمر گرما نرم محسوب نمی‌شود که دلیل آن وجود پیوندهای هیدروژنی قوی گروه‌های هیدروکسیل در بین زنجیرها است. این پیوندها قویتر از پیوندهای بدنه زنجیرهای مولکولی می‌باشند. لذا، نقطه ذوب نظری سلولز بزرگتر از دمای تجزیه آن است. بنابراین، در تبدیل سلولز به یک پلیمر گرمانرم مفید جهت قالبگیری، تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل سطح آنرا توسط گروه‌های عاملی استری (استات یا نترات) یا اتری جایگزین می‌کنند تا نیروهای بین مولکولی در آن کاهش یابند. روش تهیه و ساخت سلولز استات به این ترتیب است که از واکنش کرک پنبه (الیاف کوتاه) یا آلفا سلولز (از خمیر چوب) با اسید استیک یا انیدریک استیک، سلولز تری استات تولید می‌شود. سلولز تری استات را به علت داشتن نقطه نرم شوندگی خیلی بالا هیدرولیز کرده و آن را به سلولز استات نوع دوم تبدیل می‌کنند که در آن تعدادی از گروه‌های استات با گروه‌های هیدروکسیل جایگزین شده است [۱۹۷]. همچنین این هیدرولیز جزئی^{۱۲۶} سبب شکستگی زنجیرهای پلیمر به قطعاتی می‌شود که از ۲۰۰ تا ۳۰۰ واحد گلوکزی تشکیل شده‌اند. سلولز استات نوع دوم همان سلولز استات تجارتي است که در مراحل بعدی در زمینه‌های مختلفی از جمله در تهیه فیلم‌های عکاسی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹۸].

در ساخت حسگرهای نوری، سلولز استات پس از قرار گرفتن در معرض یک هیدرولیز بازی به سلولز تبدیل می‌شود و سپس مورد استفاده قرار می‌گیرد. سلولز در هر دو شکل دانه‌ای و غشایی خود در ساخت

۳ - Hydrogels
۱ - Cellulose acetate
۲ - Partial hydrolysis

حسگرهای نوری به کار رفته است و ساخت حسگرهایی با تثبیت شناساگرها [۱۸۸ و ۱۸۹]، عوامل کی لیت کننده [۱۹۳]، DNA [۱۹۹] و آنزیمها [۲۰۰] بر روی آن، گزارش شده است. این پلیمر در مواردی به عنوان بهترین پلیمری شناخته شده است که در تهیه غشاهای نفوذپذیر نسبت به آب، می‌توان از آن استفاده نمود. حالت و ساختار استری سلولز (سلولز استات) که در ساخت غشاها از آن استفاده می‌شود، بدلیل نفوذپذیری بالای آن، توانایی نگه داشتن شناساگر تثبیت شده و امکان ایجاد خلل و فرج در آن از طریق هیدرولیز سطح غشاء، کاربرد فراوانی دارد [۲۰۱]. ساختار ریز حفره‌ای^{۱۲۷} این پلیمر سبب افزایش سطح مؤثر غشاء برای تثبیت واکنشگر می‌شود و نشان دادن مقدار بیشتری از شناساگر را عملی می‌کند. همچنین این تخلخل بالا، سبب کاهش موانعی می‌شود که بر سر راه انتقال جرم آنالیت قرار دارند و بدنبال آن سبب کاهش زمان پاسخ حسگر تهیه شده می‌گردد [۱۹۵ و ۱۹۶ و ۲۰۱].

۲-۷- روش های تثبیت^{۱۲۸} واکنشگر

در طراحی و ساخت یک حسگر نوری، پس از انتخاب واکنشگر مورد نظر و بستر جامد پلیمری، مرحله بعد شامل تثبیت واکنشگر در بستر مورد نظر می‌باشد. توجه به این نکته ضروری است که بین ساختار شیمیایی واکنشگر مورد نظر و بستر جامد انتخاب شده، رابطه منطقی وجود دارد که انجام فرایند تثبیت را ممکن می‌سازد [۱۸۵].

یکی از مسائل و مشکلات اساسی در طراحی یک حسگر نوری، به کارگیری یک روش تثبیت مناسب و مؤثر می‌باشد. روش تثبیت به کار رفته باید چندین نیاز موجود را مرتفع کند: واکنشگر تثبیت شده در طول اندازه‌گیری و به هنگام استفاده از غشاء، شسته نشده و به بیرون نشت نکند و پس از تثبیت همچنان به صورت مؤثر با آنالیت برهمکنش کند و مکانهای فعال^{۱۲۹} آن در اثر تثبیت اشغال نشود [۲۰۱].

تثبیت یک واکنشگر یا شناساگر شیمیایی در یک بستر جامد پلیمری به چندین روش صورت می‌گیرد که به اختصار به بررسی هر کدام پرداخته خواهد شد.

۳- Microporous
1- Immobilization
2- Active sites

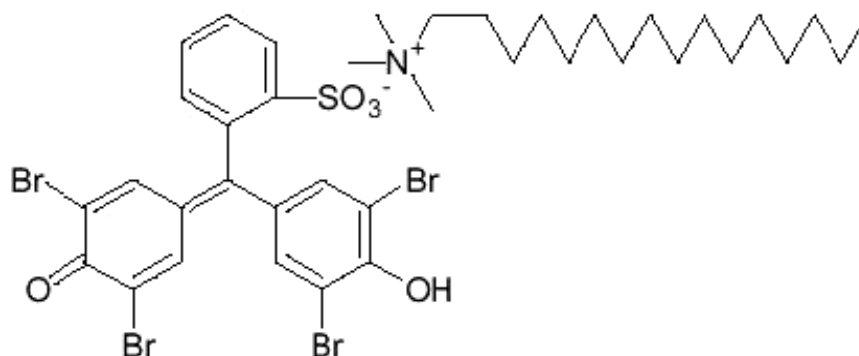
۲-۷-۱- تثبیت فیزیکی^{۱۳۰}

ساده‌ترین روش تثبیت، روش تثبیت فیزیکی می‌باشد که خود می‌تواند به دو صورت عملی شود:

۱- روش جذب سطحی^{۱۳۱}، که در این روش واکنش‌گر بر روی سطح یک بستر پلیمری جذب سطحی می‌شود. نمونه این روش، تثبیت واکنش‌گرها بر روی پلیمری از جنس XAD-4 می‌باشد [۲۰۲].

۲- روش محبوس سازی در غشاء^{۱۳۲}، که یکی از روش‌های گسترده و پرکاربرد تثبیت فیزیکی است. تثبیت شناساگر در غشاهایی از جنس سول - ژل [۱۹۳ و ۲۰۳] و ژل‌های آبدوست [۱۹۳ و ۲۰۴] از همین نوع می‌باشد. محبوس سازی واکنش‌گرها در غشاءهای PVC نرم شده، از مفیدترین و پرکاربردترین روش‌های فیزیکی تثبیت است که منجر به ساخت حسگرهای توده‌ای می‌شود که در اندازه‌گیری گونه‌های گازی، مثل آمونیاک [۲۰۵]، گونه‌های یونی مثل فلزات سنگین [۲۰۶] و سایر گونه‌ها کاربرد دارند. در این روش از تثبیت، واکنش‌گر چربی‌دوست از ابتدای ساخت غشاء، به عنوان یکی از اجزای آن در مخلوط اولیه قرار می‌گیرد و در طی ساخت غشاء در داخل آن محبوس می‌گردد. برای تثبیت واکنش‌گرهای محلول در آب در بافت PVC، ابتدا باید چربی‌دوستی ترکیب مورد نظر را افزایش داد. انجام این عمل به روش‌های مختلفی ممکن می‌باشد که اتصال زنجیرهای جانبی مثل اکتادسیل، یکی از این روش‌ها می‌باشد و از خروج و نشت آن به داخل نمونه آبی جلوگیری می‌کند [۲۰۶]. روش دیگر برای افزایش چربی‌دوستی مولکول، استفاده از تشکیل یک جفت یون^{۱۳۳} است که در آب نامحلول می‌باشد [۲۰۷]. شکل (۲-۱۱) شمایی از یک مولکول واکنش‌گر چربی‌دوست شده با استفاده روش تشکیل زوج یون نامحلول در آب را نشان می‌دهد [۱۸۵].

3- Physical immobilization
۴- Adsorption
۵- Membrane entrapment
۱- Ion pair

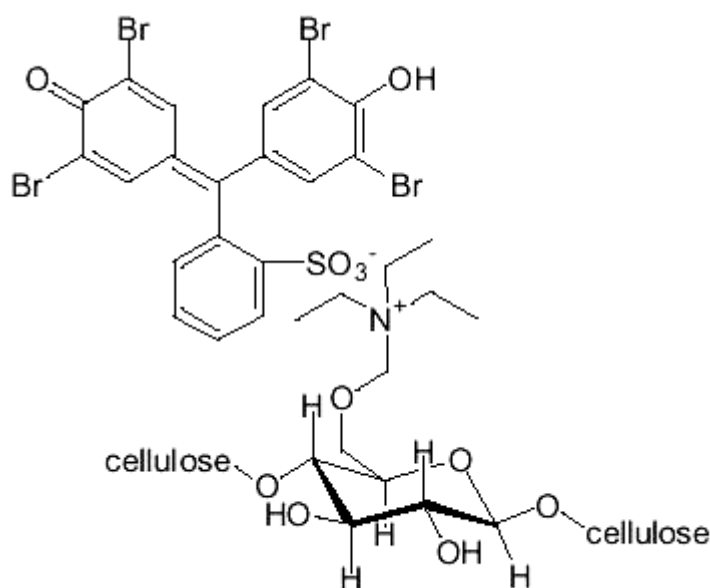


شکل (۷-۲) - شمایی از یک شناساگر چربی دوست شده با استفاده از تشکیل زوج یون [۱۸۵].

۲-۷-۲ - تثبیت الکترواستاتیکی^{۱۳۴}

این روش از تثبیت برای نشان دادن شناساگرهای باردار بر روی پلیمرهایی که تحت عنوان پلیمرهای یونی تقسیم بندی شدند، به کار می‌رود. در این روش، برهمکنش‌های الکترواستاتیکی یا کولنی بین شناساگر و گروه‌های باردار پلیمر، سبب تثبیت می‌شود. پلیمر تبادلگر کاتیونی نافون از پلیمرهایی است که به میزان زیادی برای تثبیت شناساگرهای کاتیونی به کار رفته است [۱۹۰ و ۱۹۱]. بسترهای سلولزی که دارای گروه‌های آمونیم چهارگانه در سطح خود هستند نیز برای تثبیت شناساگرهای آنیونی به کار می‌روند [۱۹۳].

مزیت اصلی این روش تثبیت، سادگی آن است که با فرو بردن یک صفحه پلیمری یا مخلوط کردن سوسپانسیون آن با یک محلول آبی یا الکلی از شناساگر صورت می‌گیرد [۱۸۵]. شکل (۲-۱۲) شمایی از تثبیت الکترواستاتیکی یک شناساگر را بر روی تری اتیل آمونیم متیل سلولز نشان می‌دهد [۱۸۹].



شکل (۲-۸)- تثبیت الکترواستاتیکی برموفنول آبی بر روی تری اتیل آمونیم متیل سلولوز [۱۸۹].

۲-۷-۳- تثبیت کووالانسی^{۱۳۵}

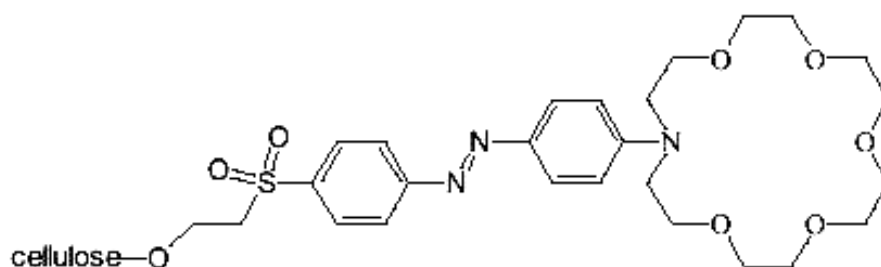
تثبیت کووالانسی یا شیمیایی یک شناساگر، از طریق برقراری پیوندهای کووالانسی بین گروههای عاملی فعال در شناساگر و سطح یا زمینه پلیمر انجام می‌شود. بزرگترین مزیت این روش از تثبیت، پایداری بالای غشاء تهیه شده و عدم وجود نشت یا شستگی شناساگر به داخل نمونه می‌باشد [۱۸۵]. نکته مهم در تثبیت کووالانسی این است که در حین واکنش تثبیت گروههای عاملی لازم برای انجام حسگری مثلاً تشکیل کمپلکس با آنالیت نباید صرف اتصال شناساگر به پلیمر شوند و به این ترتیب سبب کاهش کارایی مولکول مذکور در هدف اصلی یعنی حسگری گردند. اغلب اوقات برای تثبیت شیمیایی یک شناساگر بر روی یک بستر پلیمری، انجام یک اصلاح شیمیایی^{۱۳۶} در ساختار شناساگر و یا پلیمر احتیاج می‌باشد. مؤثرترین روش این اصلاحات، استفاده از مولکولهای حدواسطی مثل سیانوریک کلرید [۲۰۸]، اوره و فرمالدئید [۲۰۹]، تیواوره و پلی‌وینیل الکل [۱۸۸] می‌باشد که برای پیوند دادن واکنش‌گرهای مختلف به سطح یک پلیمر سلولزی به کار

1- Covalent immobilization
- Chemical modification^۱

رفته‌اند. این مولکولها به صورت یک پل اتصال واکنش‌گر و پلیمر را مقدور می‌کنند. روش دیگر اصلاح، اتصال گروه‌های عاملی بسیار واکنش‌پذیری مثل سولفاتواتیل سولفونیل^{۱۳۷} [۲۱۰ و ۲۱۱] به شناساگر می‌باشد.

ساده‌ترین روش تثبیت شیمیایی حالتی است که پلیمر و شناساگر گروه‌های عاملی لازم برای انجام واکنش را داشته باشند و بنابراین کمترین اصلاح شیمیایی نیز لازم می‌باشد. تثبیت شناساگرهایی با گروه‌های عاملی NH_2 ، به سطح سلولز فعال شده از این گروه است [۱۸۹ و ۲۰۱].

غشاهای سلولز استات شفاف یکی از بسترهای پلیمری هستند که به میزان زیاد در انجام تثبیت شیمیایی برای ساخت حسگرهای نوری به کار رفته‌اند. ایجاد گروه‌های فعال هیدروکسیل در سطح پلیمر، پس از هیدرولیز، امکان انجام تثبیت را فراهم می‌سازد. شکل (۲-۱۳) شمایی از یک مولکول اتر تاجدار را که بر روی یک بستر سلولزی پیوند داده شده است، نشان می‌دهد [۱۸۵].



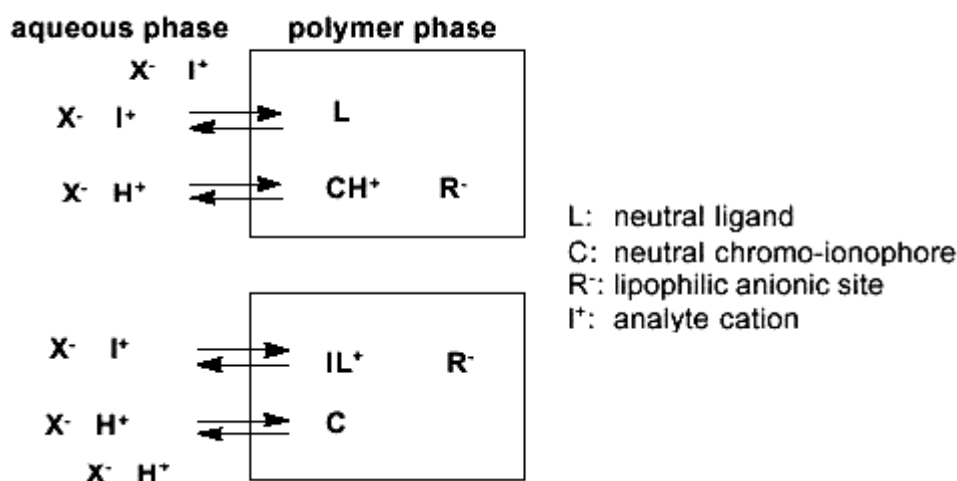
شکل (۲-۹) - تثبیت شیمیایی یک مولکول اتر تاجدار بر روی سلولز [۱۸۵].

۲-۸- تقسیم‌بندی حسگرها بر اساس نوع پلیمر و نوع تثبیت

در ساخت حسگر نوری، بسته به اینکه پلیمر مورد استفاده چربی دوست یا آبدوست باشد، همچنین براساس نوع تثبیت انجام شده، فرایند تشخیص و احساس آنالیت توسط شناساگر موجود در غشاء کاملاً متفاوت خواهد بود و مکانیسم پاسخ متفاوتی را بوجود خواهد آورد. براساس همین اختلاف، حسگرهای نوری را به دو دسته حسگرهای توده‌ای و حسگرهای سطحی تقسیم می‌کنند.

^۲Sulfatoethylsulfonyl groups -

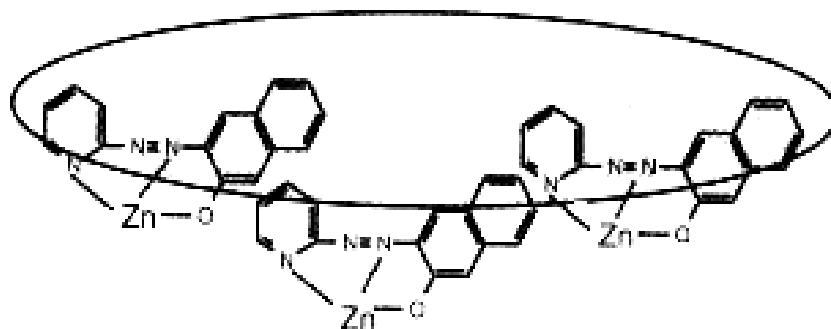
مکانیسم پاسخ در حسگرهای توده به این ترتیب است که یونهای آنالیت پس از نفوذ به داخل غشاء با واکنش گر موجود واکنش می دهند و بنابراین نوعی استخراج آنالیت به داخل غشاء، توسط یون دوست یا واکنش گر موجود صورت می گیرد. پس از انجام این فرایند، یک تبادل یا استخراج همزمان 138 پروتون به منظور حفظ بار الکتریکی خنثی در درون غشاء انجام می شود که جهت آن عکس استخراج قبلی می باشد و سبب تغییر رنگ و تغییر در خواص نوری غشاء می شود. در نتیجه، این پروتون زدایی از مولکول یون دوست رنگی موجود در غشاء سبب تولید یک سیگنال خروجی می گردد [۱۸۵]. شکل (۲-۱۴) مکانیسم پاسخ را در یک حسگر توده برای اندازه گیری کاتیونها نشان می دهد.



شکل (۲-۱۰) مکانیسم پاسخ یک حسگر توده‌ای به کاتیونها [۱۸۵].

در صورتیکه تثبیت واکنش گر در سطح پلیمر انجام شده باشد مکانیسم پاسخ فاقد پیچیدگی فوق‌الذکر خواهد بود. در این حالت پاسخ تولید شده در نتیجه نفوذ آنالیت بر روی سطح غشاء و واکنش مستقیم آن با واکنش گر بدست می آید. حسگرهای نوری معرفی شده در مراجع قبلی که برای اندازه گیری pH، آنیونها و کاتیونها و بر

پایه استفاده از بستر سلولزی ساخته شده بودند، از این نوع می‌باشند. شکل (۲-۱۵) شمایی از یک حسگر سطحی و مکانیسم تولید پاسخ در آن را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۱۱) - مکانیسم پاسخ یک حسگر سطحی

فصل سوم

بخش تجربی

حسگرهای تهیه شده در این پروژه از نوع حسگرهای نوری با صفحه حساس، برگشت پذیر و از نوع سطحی هستند که برای اندازه گیری یونهای مس (II) و سیانید بکار برده شدند.

۳-۱- ساخت و بکارگیری یک حسگر نوری برای اندازه گیری مس (II)

با توجه به اهمیت اندازه گیری مس که در فصل اول به آن اشاره شد، یک حسگر نوری بر پایه تثبیت یک واکنشگر جدید بر روی فیلم پلیمری سلولز استات تهیه شده و کارایی آن در اندازه گیری مقادیر کم مس اندازه گیری شده است.

۳-۱-۱- دستگاه های مورد استفاده

ثبت طیف های جذب نوری محلولها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتوی شیمادزو^{۱۳۹} مدل UV-160 انجام شد. طیف IR با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر شیمادزو مدل IR-470 بدست آمد. اندازه گیری pH محلولها با استفاده از یک دستگاه pH - متر، مترام^{۱۴۰} مدل ۷۴۴ مجهز به الکتروود مرکب شیشه - کالومل صورت گرفت. عمل توزین برای ساخت محلولهای متفاوت، توسط ترازوی سارتریوس^{۱۴۱} مدل A 200 S ، با دقت ۰/۱ میلی گرم انجام شد.

۳-۱-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها

محلول مس (II) با غلظت ۰/۰۱۰ مولار، از انحلال ۰/۲۴۴۰ گرم نترات مس سه آبه با درصد خلوص ۹۹٪ (مرک^{۱۴۲}) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلولهای با غلظت کمتر از رقیق سازی محلول فوق تهیه گردید.

واکنشگر ۱- فنیل -۲و۱- پروپان دی ان -۲-اکسیم تیوسمی کربازون^{۱۴۳} (PPDOT)، مطابق با روش کار گزارش شده در مرجع [۲۱۲] ، در آزمایشگاه سنتز شد و طیف IR بدست آمده از این ترکیب ساختار مولکول را تایید می کند. نتایج حاصل از طیف IR به صورت زیر است [۲۱۲]:

IR(KBR): ۳۴۲۰ , ۳۳۴۸ , ۳۲۵۱ , ۱۶۱۰ , ۱۱۹۹ cm⁻¹.

1-Shimadzu
2-Metrohm
3-Sartorius
1-Merck
2-1-pHeny-1,2-propanedione-2-oxime thiosemicarbazone

برای تهیه محلول ۰/۰۱ مولار از این واکنشگر، ۰/۵۹۰۷ گرم از این ماده سنتزی در ۲۵ میلی‌لیتر حلال اتیلن‌دی‌آمین حل شد.

محلول با $pH = 5/8$ از اختلاط محلولهای ۱/۰ مولار اسیداستیک (مرک) و ۱/۰ مولار هیدروکسید سدیم (مرک) و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

مواد شیمیایی استفاده شده برای تهیه محلولها جهت بررسی مزاحمتها، همگی محصولاتی از شرکتهای مرک و فلوکا^{۱۴۴} بوده و دارای خلوص بالای مورد نیاز برای انجام کارهای تجزیه‌ای بودند.

غشاهای پلیمری تری‌استات سلولز، همگی از فیلمهای عکاسی رنگی مستعمل، محصول شرکت کونیکا مینولتا^{۱۴۵} تهیه شدند.

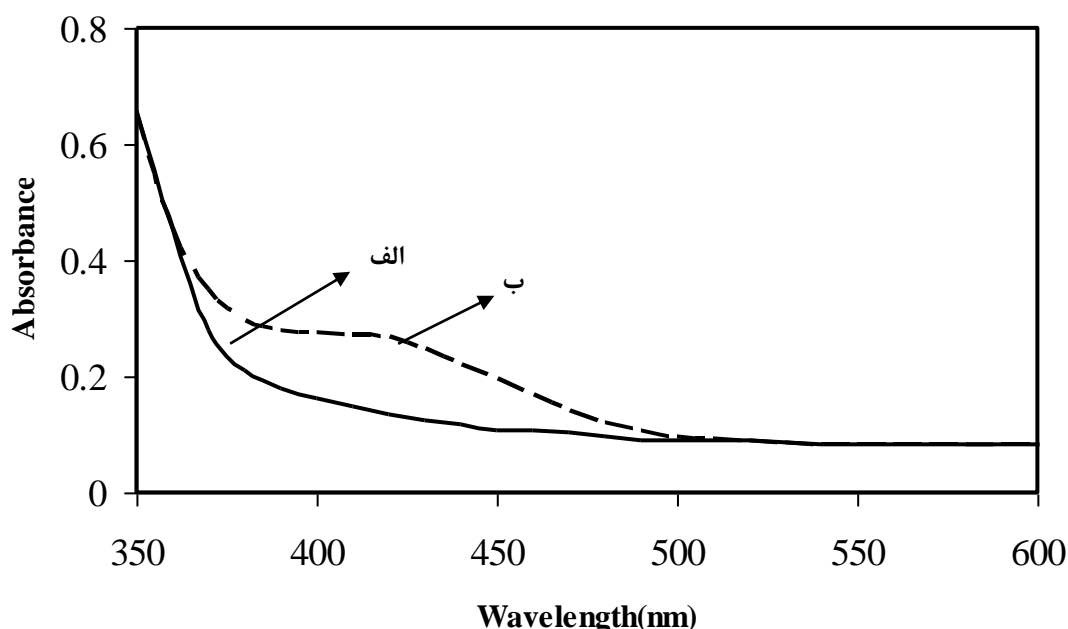
۳-۱-۳- تهیه غشاء

برای تهیه غشاء، فیلم‌های عکاسی به ابعاد 40×9 میلی‌متر برش داده شدند و به مدت چند ثانیه در محلول تجاری هیپوکلریت سدیم قرار گرفتند تا لایه ژلاتینی روی سطح آن حذف گردد. سپس فیلمهای مذکور با استفاده از یک ماده شوینده و آب کاملاً شسته شدند. پس از آن هر کدام از فیلمهای شسته‌شده به منظور تثبیت واکنشگر PPDOT روی سطح آنها، به‌طور جداگانه داخل یک بشر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول PPDOT با غلظت ۰/۰۵۰ مولار به مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند. پس از گذشت زمان مذکور، غشاء تهیه شده با آب مقطر و ماده شوینده کاملاً شسته شد تا واکنشگر تثبیت نشده از روی سطح فیلم کاملاً حذف شود. فیلمهای رنگ‌بری شده داخل آب مقطر نگهداری شدند.

۳-۱-۴- تعیین طول موج ماکزیمم

برای تعیین طول موج ماکزیمم جذب ترکیب PPDOT تثبیت شده بر روی غشاء و کمپلکس تشکیل شده در حضور مس(II)، غشاء تهیه شده در بخش قبل درون سل اسپکتروفتومتر حاوی آب مقطر قرار گرفت و طیف جذبی آن در ناحیه ۶۰۰ - ۳۵۰ نانومتر ثبت گردید. سپس غشاء تهیه شده در سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس(II) و بافر با $pH = 6/0$ قرار گرفت و طیف جذبی آن پس از گذشت ۸

دقیقه در ناحیه ۶۰۰-۳۵۰ نانومتر ثبت گردید. طیف‌های به‌دست آمده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱)-الف- طیف جذبی ترکیب PPDOT تثبیت شده بر روی غشاء. شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۰ مولار PPDOT. ب-طیف جذبی کمپلکس Cu-PPDOT در روی غشاء. شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵ مولار PPDOT، مس (II) با غلظت 4×10^{-4} مولار، بافر pH=۶.

همانگونه که در شکل (۳-۱-الف) ملاحظه می‌شود لیگاند PPDOT تثبیت شده بر روی فیلم جذب ماکزیممی را نشان نمی‌دهد ولی در حضور محلول مس (II) یک پیک جذبی در طول موج ۴۰۱ نانومتر ظاهر می‌شود شکل (۳-۲-ب)، که میزان جذب در این طول موج به غلظت مس (II) وابسته است. بنابراین در کلیه اندازه‌گیری‌های بعدی، از طول موج ۴۰۱ نانومتر به عنوان طول موج بهینه‌سازی و طول موج حسگری مس (II) استفاده شد.

۳-۱-۵- روش کار در بهینه‌سازی و اندازه‌گیری مس (II) توسط حسگر

به منظور اندازه‌گیری مس (II) توسط حسگر، ابتدا غشاء تهیه شده طبق روش بیان شده در بخش (۳-۱-۳)، داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی بافر با pH مورد نظر قرار گرفته و جذب آن (جذب پایه) در طول موج ماکزیمم ۴۰۱ نانومتر در مقابل شاهد بافر (بدون فیلم) خوانده شد. پس از خواندن جذب پایه، سل نمونه با محلول مس (II) با غلظت مورد نظر پر شد و سپس غشایی که جذب پایه آن مشخص شده بود، داخل سل نمونه قرار گرفت و طیف زمانی آن در ۸ دقیقه ثبت گردید. پس از ۸ دقیقه و تشکیل کمپلکس مس (II) با واکنشگر PPDOT در روی سطح حسگر، جذب در طول موج ۴۰۱ نانومتر خوانده شد و برای بدست آوردن سیگنالهای تجزیه‌ای، جذب پایه (جذب غشاء) از جذب خوانده شده در حضور مس (II) (جذب نمونه) کسر گردید ($\Delta A = A_s - A_b$). سیگنال به دست آمده، مربوط به تشکیل کمپلکس مس (II) با واکنشگر PPDOT بوده و در کلیه مراحل بهینه‌سازی و اندازه‌گیری به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده گردید.

۳-۱-۶- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر در اندازه‌گیری مس (II)

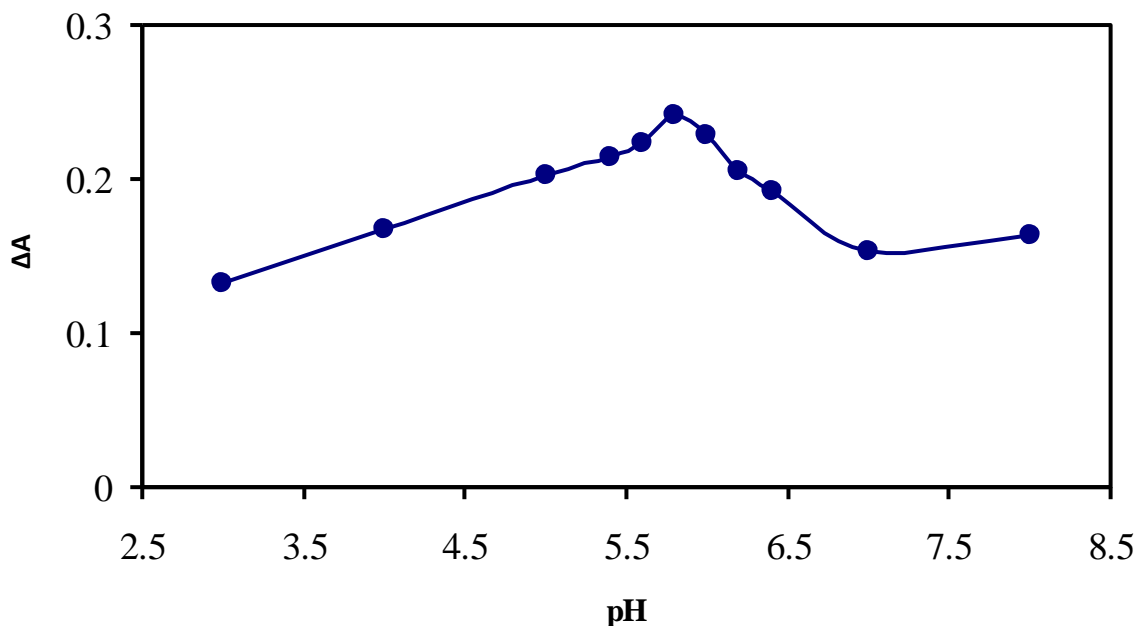
۳-۱-۶-۱- بررسی اثر pH در اندازه‌گیری مس (II)

برای بررسی اثر pH در تعیین مس (II)، محلولهای $10^{-4} \times 2/0$ مولار مس بافری شده در ناحیه pH ۸/۰ - ۳/۰ تهیه شدند. پس از تهیه محلولهای مس (II)، اندازه‌گیری هرکدام از آنها به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده انجام شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) نمایش داده شده است. همان‌طور که داده‌های تجربی بدست آمده نشان می‌دهند در $pH = 5/8$ بیشترین سیگنال اختلاف جذب بدست می‌آید. بنابراین در اندازه‌گیری‌های بعدی، pH بهینه محلول مس (II) برابر با ۵/۸ در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱)- نتایج حاصل از بررسی اثر pH در اندازه‌گیری مس (II)

--	--

ΔA در ۴۰۱ نانومتر	pH محلول مس (II)
۰/۱۳۲	۳/۰
۰/۱۶۷	۴/۰
۰/۲۰۳	۵/۰
0/214	۵/4
۰/۲۲۴	۵/۶
۰/۲۴۲	۵/۸
۰/۲۲۹	۶/۰
۰/۲۰۵	۶/۲
۰/۱۹۲	۶/۴
۰/۱۵۳	۷/۰
۰/۱۰۴	۸/۰



شکل (۲-۳) - اثر تغییرات pH بر حساسیت حسگر. شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۵۰ مولار PPDOT و اندازه گیری در محلول $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار مس (II) در pH های ۳/۰ تا ۸/۰ به مدت ۸ دقیقه.

۳-۱-۶-۲- بررسی نوع بافر در اندازه گیری مس (II)

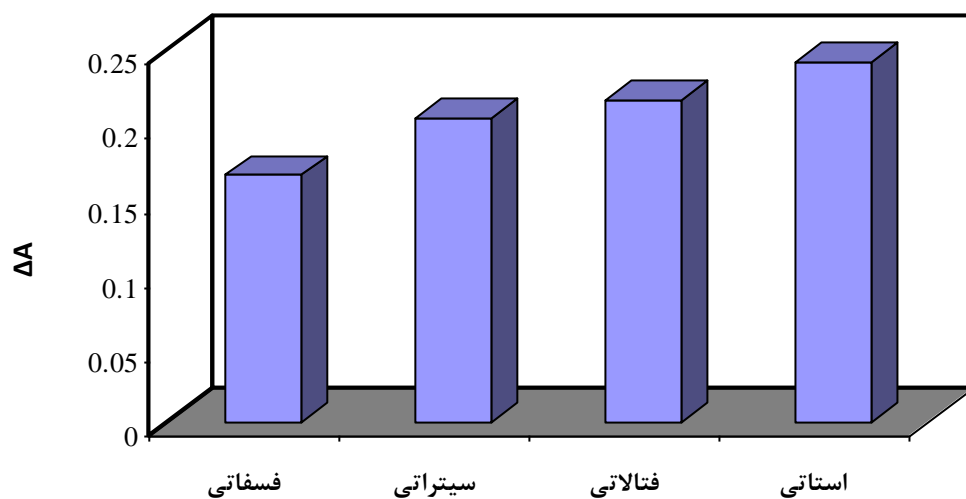
برای بررسی اثر نوع بافر بر شدت جذب، بافرهای مختلف با $pH = ۵/۸$ مطابق روش به کار گرفته شده در بهینه سازی pH، مورد آزمایش قرار گرفتند و مشاهده شد که بهترین نتیجه متعلق به بافر استاتی می باشد. بنابراین بافر استاتی برای آزمایش های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۳) آمده است.

۳-۱-۶-۳- بررسی اثر غلظت واکنشگر PPDOT در اندازه گیری مس (II)

اثر غلظت واکنشگر PPDOT بر اندازه گیری مس (II) در دامنه غلظتی $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ - $۷/۰ \times ۱۰^{-۲}$ مولار محلول واکنشگر مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که محلولهای واکنشگر با غلظت مورد نظر از رقیق کردن محلول ۰/۱۰ مولار واکنشگر به وسیله حلال اتیلن دی آمین تا حجم ۱۰ میلی لیتر تهیه شدند و سپس فیلمهایی که لایه ژلاتینی آنها حذف شده بود، داخل محلولهایی با غلظت های مختلف از واکنشگر به

جدول (۳-۲) - نتایج حاصل از بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری مس (II)

نوع بافر	ΔA در ۴۰۱ نانومتر
فسفاتی	۰/۱۶۶
سیتراتی	۰/۲۰۴
فتالاتی	۰/۲۱۶
استاتی	۰/۲۴۲



شکل (۳-۳) - اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر. شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۵۰ مولار PPDOT و اندازه‌گیری در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس(II) و $pH=5/8$ با استفاده از بافرهای فسفاتی، سیتراتی، فتالاتی و استاتی به مدت ۸ دقیقه.

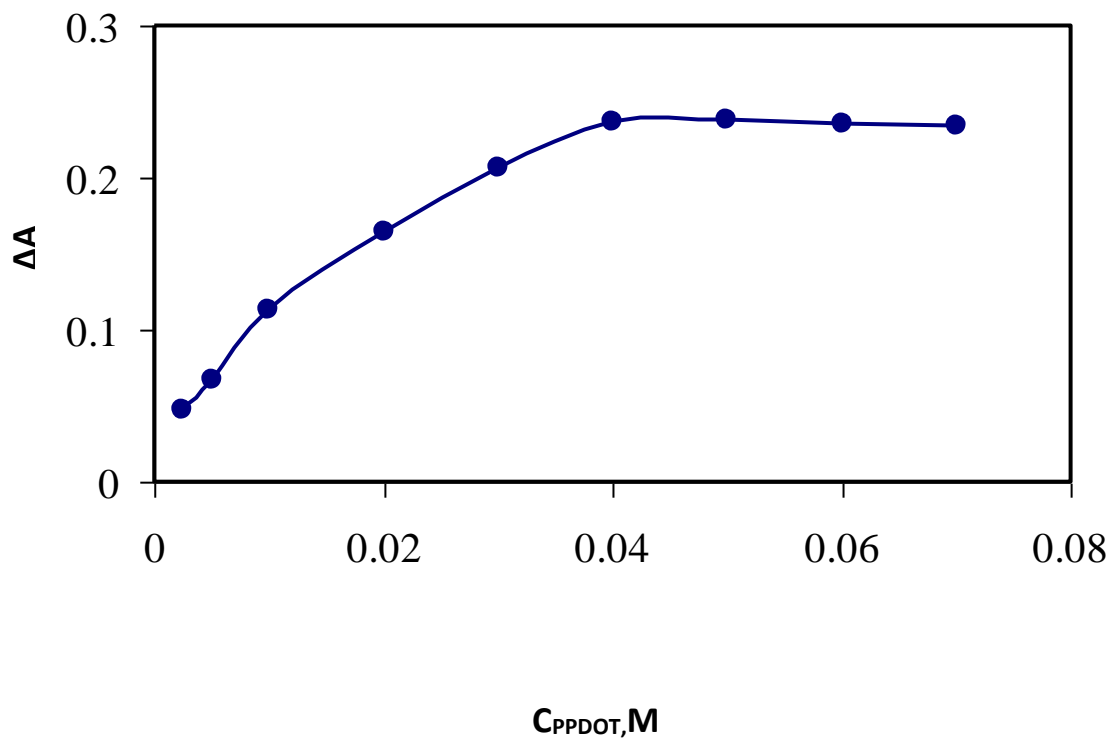
مدت ۵ دقیقه قرار گرفتند و سپس هر کدام از آنها به طور جداگانه، در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولارمس با $pH=5/8$ به مدت زمان ۸ دقیقه قرار گرفتند و اختلاف جذب‌های حاصله ثبت شدند. نتایج حاصل در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) نمایش داده شده است.

با توجه به داده‌های تجربی حاصل، اگر عمل تثبیت در محلول $5/0 \times 10^{-2}$ مولار انجام شود، بیشترین سیگنال اختلاف جذب در اندازه‌گیری مس (II) به دست می‌آید. البته غلظت‌های بالاتر واکنشگر تاثیر چشمگیری در شدت سیگنال ندارند. بنابراین غلظت $5/0 \times 10^{-2}$ به عنوان غلظت بهینه واکنشگر PPDOT برای تهیه فیلم‌های حسگر استفاده شد.

جدول (۳-۳) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت واکنشگر PPDOT در اندازه‌گیری

غلظت واکنشگر PPDOT (مولار)	ΔA در ۴۰۱ نانومتر
$2/5 \times 10^{-2}$	۰/۰۴۷
$5/0 \times 10^{-2}$	۰/۰۶۷
$1/0 \times 10^{-2}$	۰/۱۲۷
$2/0 \times 10^{-2}$	۰/۱۶۵
$3/0 \times 10^{-2}$	۰/۲۰۷

۰/۲۳۷	$۴/۰ \times ۱۰^{-۲}$
۰/۲۳۸	$۵/۰ \times ۱۰^{-۲}$
۰/۲۳۵	$۶/۰ \times ۱۰^{-۲}$
۰/۲۳۴	$۷/۰ \times ۱۰^{-۲}$



شکل (۳-۴) - بررسی اثر غلظت واکنشگر PPDOT بر اندازه‌گیری مس (II). شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر PPDOT با غلظت در ناحیه $۷/۰ \times ۱۰^{-۲}$ - $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار و اندازه‌گیری در محلول $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار مس (II) و $pH=۵/۸$ به مدت ۸ دقیقه.

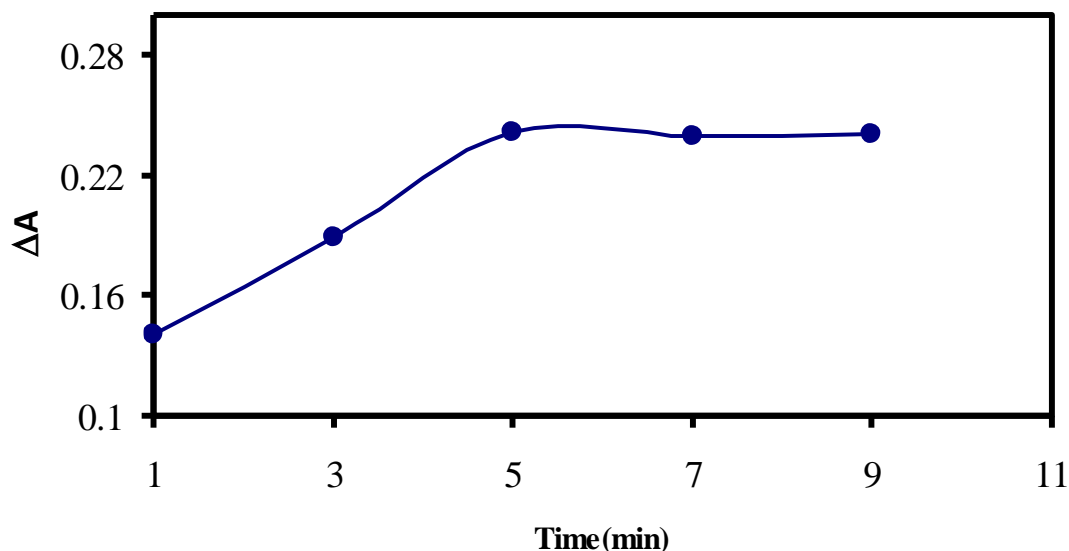
۳-۱-۶-۴- بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه‌گیری مس (II)

به‌منظور بررسی اثر زمان تثبیت، فیلمهایی که لایه ژلاتینی آنها حذف شده است به‌طور جداگانه در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر با غلظت $5/0 \times 10^{-2}$ مولار در زمانهای ۹-۱ دقیقه قرار گرفتند. سپس غشاهای تهیه شده با زمانهای تثبیت متفاوت، به مدت ۸ دقیقه و به‌طور جداگانه در محلولهای $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس (II) و بافر $pH=5/8$ قرار گرفتند و اختلاف جذب حاصله برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) نمایش داده شده است.

همانطور که از داده‌های تجربی به‌دست آمده مشخص می‌باشد، در صورتیکه فرایند تثبیت به مدت ۵ دقیقه صورت گیرد قوی‌ترین سیگنال به‌دست می‌آید و بعد از ۵ دقیقه، افزایش زمان تثبیت تاثیری در سیگنال ندارد به‌طوریکه سیگنال جذب تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، زمان ۵ دقیقه به‌عنوان زمان بهینه برای تثبیت واکنشگر بر روی غشاء انتخاب شد و در کلیه مراحل بعدی برای تهیه غشاهای، از این زمان استفاده گردید.

جدول (۳-۴) - نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت در اندازه‌گیری مس (II)

زمان تثبیت (دقیقه)	ΔA در 401 نانومتر
۱	۰/۱۴۱
۳	۰/۱۸۹
۵	۰/۲۴۲
۷	۰/۲۴۰
۹	۰/۲۴۱



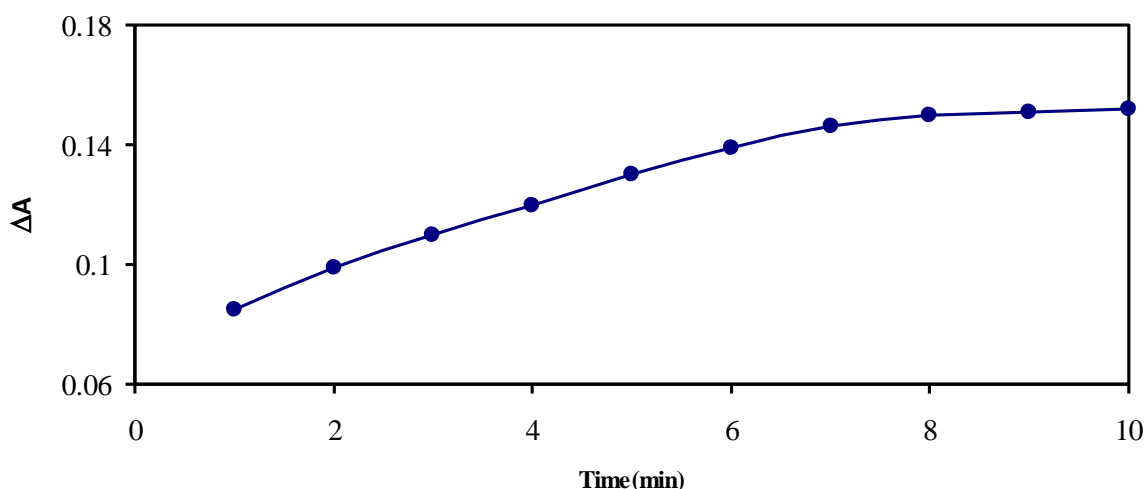
شکل (۳-۵)- بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه‌گیری مس (II). شرایط: تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر PPDOT با غلظت ۰/۰۵۰ مولار در زمان‌های ۱-۹ دقیقه و اندازه‌گیری در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس (II) در $pH=5/8$ به مدت ۸ دقیقه.

۳-۱-۶-۵- بررسی اثر زمان بر پاسخ حسگر

جهت بررسی زمان پاسخ حسگر، حسگر تهیه شده در شرایط بهینه، در دامنه زمانی ۱۰-۰ دقیقه در تماس با محلول مس (II) با غلظت $6/0 \times 10^{-5}$ مولار داده شد و طیف زمانی آن در طی این مدت ثبت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۶) نمایش داده شده است. با توجه به نتایج تجربی، با افزایش مدت زمان تماس حسگر با محلول مس (II) تا زمان ۸ دقیقه، سیگنال جذب افزایش می‌یابد و از ۸ دقیقه به بعد جذب ثابت می‌شود. بررسی‌های بیشتر نشان داد که با افزایش غلظت محلول مس، در زمانهای کمتر از ۸ دقیقه سیگنال تجزیه‌ای به مقدار ثابتی می‌رسد ولی با توجه به اینکه هدف اندازه‌گیری غلظت‌های پایین است بنابراین در کلیه اندازه‌گیری‌های بعدی زمان پاسخ حسگر، ۸ دقیقه در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۵)- نتایج حاصل از بررسی زمان پاسخ در اندازه‌گیری مس (II)

زمان پاسخ (دقیقه)	ΔA در ۴۰۱ نانومتر
۱	۰/۰۸۵
۲	۰/۰۹۹
۳	۰/۱۱۰
۴	۰/۱۲۰
۵	۰/۱۳۰
۶	۰/۱۳۹
۷	۰/۱۴۶
۸	۰/۱۵۰
۹	۰/۱۵۱
۱۰	۰/۱۵۲



شکل (۳-۶) - بررسی اثر زمان بر پاسخ حسگر. شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر PPDOT با غلظت ۰/۰۵۰ مولار و اندازه گیری در محلول $6/0 \times 10^{-6}$ مولار و بافر pH=۵/۸.

۳-۱-۷- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

با توجه مراحل قبلی، نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط برای ساخت حسگر و استفاده از آن برای اندازه گیری مس (II) به ترتیب زیر می باشد:

۱- بافر استاتی pH=۵/۸.

۲- غلظت واکنشگر PPDOT برای عمل تثبیت $5/0 \times 10^{-2}$ مولار.

۳- انجام فرایند تثبیت در ۵ دقیقه.

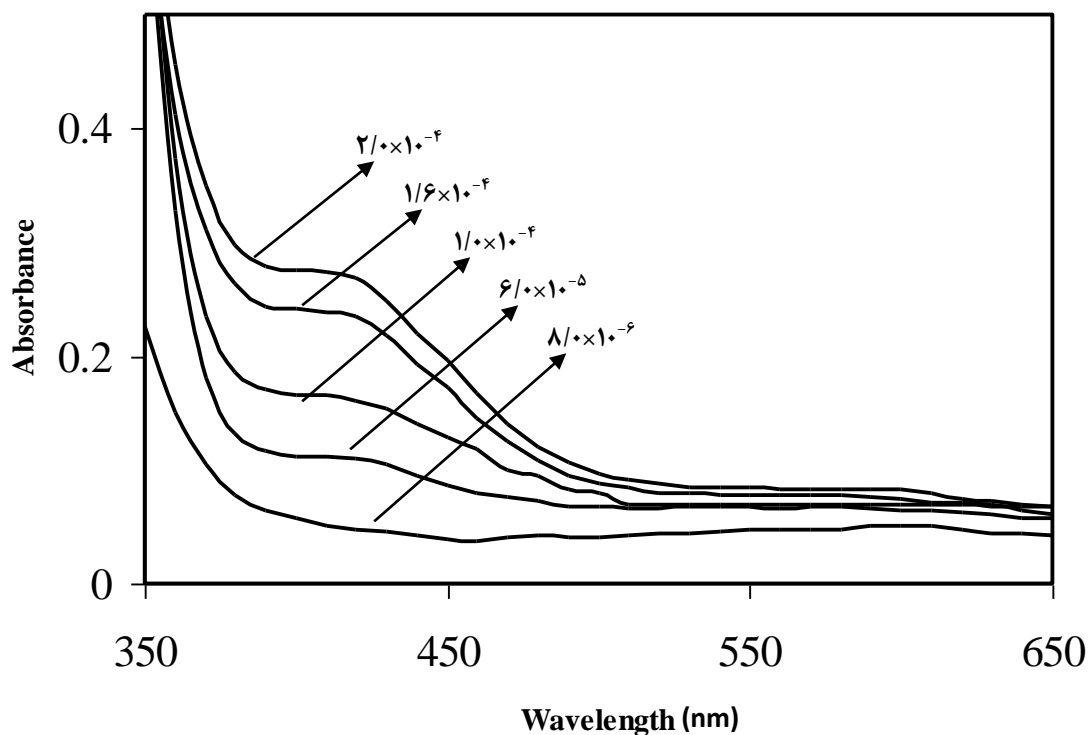
۴- زمان پاسخ ۸ دقیقه.

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

۳-۱-۸- رسم منحنی کالیبراسیون

بررسی های انجام شده نشان داد که افزایش غلظت مس (II) در محلول سبب افزایش تشکیل کمپلکس در سطح حسگر می شود و در نتیجه باعث افزایش سیگنال تجزیه ای می گردد. شکل (۳-۷) طیفهای جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظتهای مختلف مس (II) نشان می دهد. همان طوری که از روی شکل نیز مشهود است سیگنال جذب متناسب با افزایش غلظت مس (II) افزایش می یابد. بنابراین، اندازه گیری

سیگنالهای جذبی در طول موج ماکزیمم ۴۰۱ نانومتر، یک سیگنال مناسب برای رسم منحنی کالیبراسیون در نظر گرفته شد.



شکل (۷-۳) - طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض غلظت‌های متفاوتی از محلول مس (II) در pH=۵/۸

با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۷-۱-۳)، به منظور به دست آوردن داده‌های لازم برای رسم منحنی کالیبراسیون به این ترتیب عمل شد:

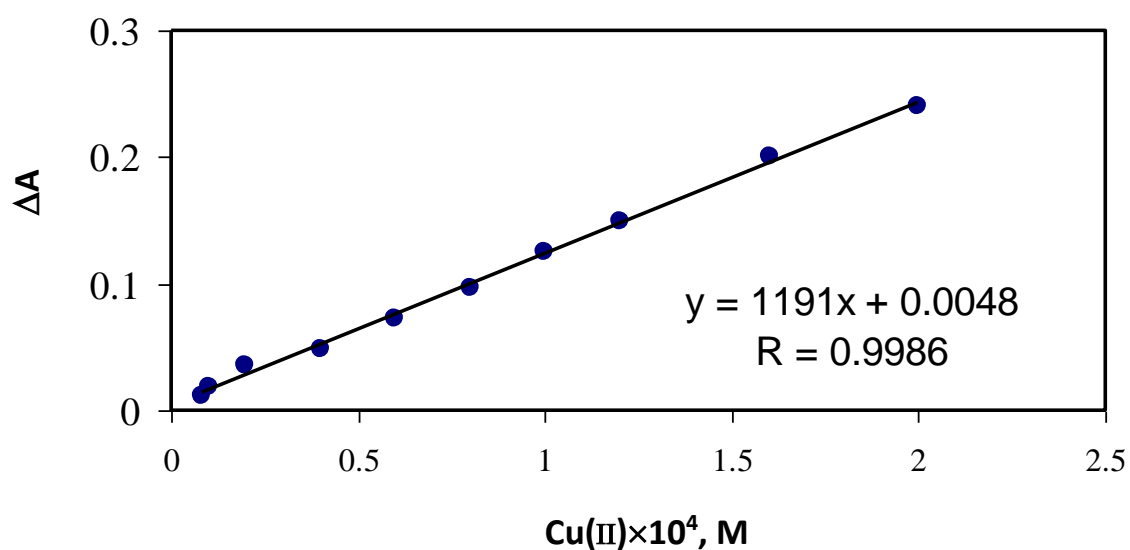
ابتدا حسگرهای لازم در شرایط بهینه و مطابق با روش ذکر شده در بخش‌های قبلی ساخته شدند. سپس نمونه‌هایی استاندارد از محلول مس (II) با فوری شده با دامنه غلظتی 2.0×10^{-4} - 8.0×10^{-6} مولار تهیه شدند و

سیگنال اختلاف جذب هر کدام از محلولهای استاندارد با استفاده از یک حسگر جداگانه اندازه‌گیری شدند. نتایج در جدول (۳-۶) آمده است. در نهایت نمودار سیگنالهای بدست آمده نسبت به غلظت مس (II) به عنوان منحنی کالیبراسیون رسم شد که نمودار حاصل در شکل (۳-۸) نشان داده شده است.

جدول (۳-۶) - داده‌های منحنی کالیبراسیون

غلظت مس (II) (مولار)	ΔA در ۴۰۱ نانومتر
$۸/۰ \times ۱۰^{-۶}$	۰/۰۱۲
$۱/۰ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۱۸
$۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۳۶
$۴/۰ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۴۸
$۶/۰ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۷۳
$۸/۰ \times ۱۰^{-۵}$	۰/۰۹۶
$۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$	۰/۱۲۵

۰/۱۵۰	$۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۲۰۰	$۱/۶ \times ۱۰^{-۴}$
۰/۲۴۰	$۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$



شکل (۸-۳) - ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول واکنشگر PPDOT با غلظت $۱۰^{-۴}$ مولار و اندازه گیری در محلول مس (II) با دامنه غلظت $۸/۰ \times ۱۰^{-۶}$ - $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار و بافر pH=۵/۸ به مدت ۸ دقیقه.

مطابق با شکل (۸-۳) منحنی کالیبراسیون به دست آمده در ناحیه غلظتی $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ - $۸/۰ \times ۱۰^{-۶}$ مولار مس (II) خطی است. با استفاده از روش حداقل مربعات^{۱۴۶} [۲۱۳] معادله رگرسیون برای محدوده غلظتی $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ - $۸/۰ \times ۱۰^{-۶}$ مولار مس (II) به صورت زیر محاسبه گردید:

$$\Delta A = 1191 C_{Cu(II)} + 0/0048 \quad ; \quad r = 0/9986 \quad (n=10) \quad (1-3)$$

که در آن ΔA اختلاف سیگنال جذب شاهد (جذب پایه) و جذب حسگر در محلول مس بعد از ۸ دقیقه، $C_{Cu(II)}$ غلظت مس (II) بر حسب مولار می باشد.

۳-۱-۹- دقت و صحت روش

به منظور بررسی دقت و صحت روش، محلولهای استاندارد از مس (II) با غلظتهای $۸/۰ \times ۱۰^{-۶}$ ، $۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$ و $۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$ مولار تهیه شدند و در شرایط بهینه مطابق با روش ذکر شده، شش اندازه گیری تکراری در مورد هر نمونه صورت گرفت و در هر مورد سیگنال به دست آمده ثبت شد. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمده و به دنبال آن انحراف استاندارد نسبی هر غلظت محاسبه گردید. نتایج در جدول (۷-۳) آمده است. مطابق نتایج تجربی روش از دقت و صحت خوبی برخوردار است.

جدول (۷-۳) - نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

غلظت مس (II) (مولار)	غلظت به دست آمده (n = ۶)	انحراف استاندارد نسبی (%)	در صد بازیابی
$۸/۰ \times ۱۰^{-۶}$	$۷/۸۶ \times ۱۰^{-۶}$	۸/۰۴	۱۰۳
$۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۲/۱ \times ۱۰^{-۵}$	4/75	۱۰۵
$۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۲ \times ۱۰^{-۴}$	۳	۱۰۰

۳-۱-۱۰- حد تشخیص روش

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

$$L.O.D = \frac{K.S_{bl}}{m} \quad (2-3)$$

که در این رابطه K ضریب اطمینان، S_{bl} انحراف استاندارد سیگنالهای اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^{۱۴۷} نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر با ۳ است [۲۱۴]. برای به‌دست آوردن حد تشخیص روش، ده حسگر ساخته شده طبق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۳)، هرکدام به طور جداگانه در سل نمونه که حاوی محلول شاهد یعنی محلول بافر با pH=۵/۸ قرار داده شدند و سیگنالهای جذب ثبت گردیدند و مقدار حد تشخیص به صورت زیر محاسبه شد:

$$L.O.D = \frac{3 \times 0.003}{1191} = 7.55 \times 10^{-6} M$$

بدین ترتیب حد تشخیص تئوری روش $7/55 \times 10^{-6}$ مولار به دست آمد.

۳-۱-۱۱- بررسی بازیابی و برگشت‌پذیری حسگر مس (II)

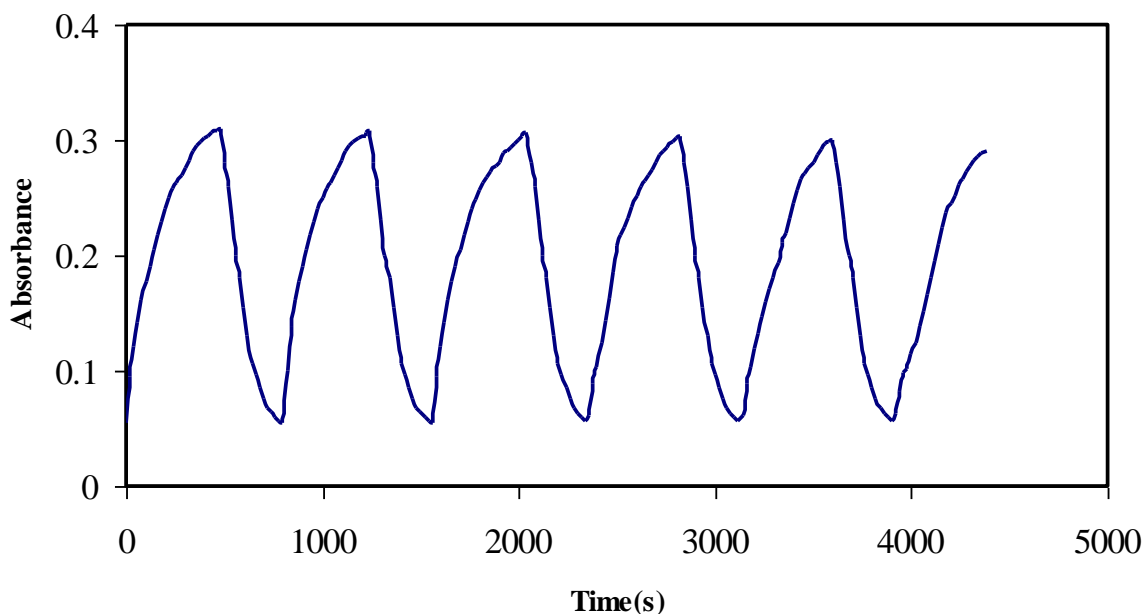
مفهوم بازیابی برای حسگر این است که تغییر رنگ حسگر برگشت‌پذیر باشد و بتوان حسگر استفاده شده را مجدداً جهت اندازه‌گیری عنصر موردنظر به کار برد بدون اینکه تغییری در سیگنال مشاهده شود.

در بررسی بازیابی و برگشت‌پذیری حسگر فاکتور اساسی انتخاب نوع محلول بازیابی کننده می‌باشد. محلول بازیابی کننده بایستی به گونه‌ای باشد که قادر باشد کمپلکس مس(III)-PPDOT را 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 تیواوره، EDTA و ... مورد استفاده قرار گرفتند، نتایج حاصله نشان داد که محلول تیواوره بهترین اثر بازیابی را دارد. به منظور انتخاب بهترین غلظت محلول تیواوره برای بازیابی، غلظت‌های ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد از تیواوره به عنوان محلول‌های بازیابی مورد آزمایش قرار گرفتند. حسگر ساخته شده در شرایط بهینه تثبیت و اندازه‌گیری در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس(III) داخل سل با محلول تیواوره با غلظت مورد نظر جایگزین گردید و طیف زمانی حسگر تا رسیدن به جذب پایه (جذب حسگر قبل از قرار گرفتن در محلول مس) ثبت گردید. سپس محلول تیواوره با محلول مس(III) با غلظت $2/0 \times 10^{-4}$ مولار جایگزین شده و طیف زمانی حسگر ثبت گردید. نتایج حاصله نشان داد که با افزایش

غلظت محلول تیواوره، زمان بازیابی کاهش می‌یابد و بعد از تعداد مراحل که حسگر قابل بازیابی می‌باشد نیز کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که در محلول ۲/۵ درصد تیواوره زمان بازیابی طولانی (حدود ۱۰ دقیقه) بوده و در محلول ۱۰ درصد تیواوره زمان بازیابی کوتاه (حدود ۴۰ ثانیه) است ولی حسگر حداکثر ۳ مرتبه قابل بازیابی است. نتایج حاصله در بررسی بازیابی حسگر با محلول ۵ درصد تیواوره در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۹) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در محلول ۵ درصد تیواوره حداکثر زمان بازیابی حدود ۵ دقیقه بوده و پس از ۶ مرتبه بازیافت سیگنال در حدود ۰.۶٪ کاهش می‌یابد. بنابراین با توجه به زمان بازیابی و تعداد مراحل که حسگر قابل بازیابی است، محلول تیواوره ۵ درصد به عنوان بهترین محلول بازیابی انتخاب گردید.

جدول (۳-۸) - نتایج حاصل از بازیابی

مرتبۀ بازیابی	ΔA در ۴۰۱ نانومتر
۱	۰/۲۴۴
۲	۰/۲۴۲
۳	۰/۲۴۰
۴	۰/۲۳۷
۵	۰/۲۳۴
۶	۰/۲۲۹

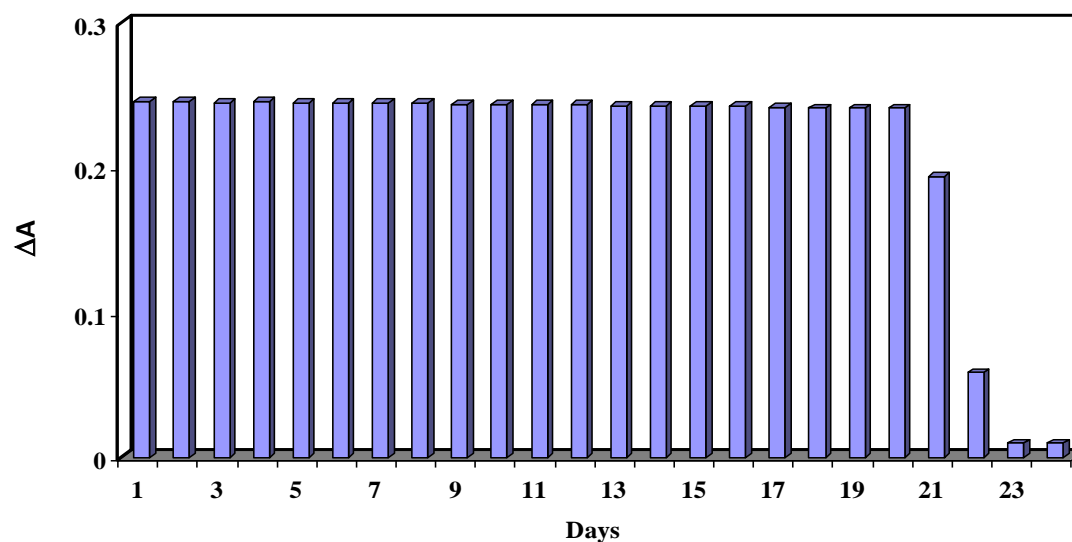


شکل (۳-۹) - طیف جذب-زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس و محلول ۵ درصد تیواوره قرار گرفته است.

۳-۱-۱۲- بررسی پایداری حسگر مس (II)

منظور از پایداری یک حسگر این است که سیگنال ایجاد شده به وسیله حسگر در حضور محلول مس (III) با زمان تغییر نکند [۶۰]. پایداری حسگر یک پارامتر مهمی در استفاده از حسگر در آزمایشات میدانی^{۱۴۸} می باشد. به منظور بررسی پایداری حسگر، یک حسگر در شرایط بهینه تثبیت و اندازه گیری، تهیه شد و سیگنال جذب آن برای محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس ثبت گردید. سپس در داخل محلول بافر با $pH=5/8$ قرار داده شد و در روزهای متوالی سیگنال آن با قرار دادن حسگر در سل اسپکتروفوتومتر حاوی بافر استاتی با $pH=5/8$ ثبت گردید. نتایج حاصله در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۰) آمده است. نتایج نشان می دهند که

سیگنال جذب حسگر تا ۲۰ روز ثابت بوده و بعد از آن شروع به کاهش می‌نماید. بنابراین حسگر ساخته شده از پایداری خوبی برخوردار است.



شکل (۳-۱۰) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول بافر استاتی با $\text{pH}=5/8$ جهت بررسی پایداری حسگر طی ۲۴ روز متوالی. این حسگر ابتدا در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس (II) اندازه‌گیری شده است.

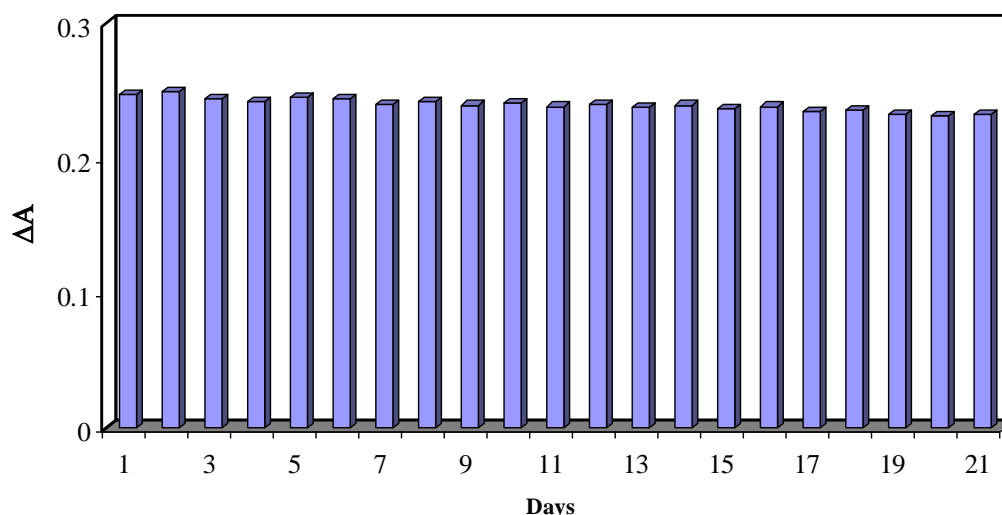
جدول (۳-۹) - نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر مس (II)

تعداد روزها	ΔA در ۴۰۱ نانومتر
۱	۰/۲۴۶
۲	۰/۲۴۶

·/۲۴۵	۳
·/۲۴۶	۴
·/۲۴۵	۵
·/۲۴۵	۶
·/۲۴۵	۷
·/۲۴۵	۸
·/۲۴۴	۹
·/۲۴۴	۱۰
·/۲۴۴	۱۱
·/۲۴۴	۱۲
·/۲۴۳	۱۳
·/۲۴۳	۱۴
·/۲۴۳	۱۵
·/۲۴۳	۱۶
·/۲۴۲	۱۷
·/۲۴۱	۱۸
·/۲۴۱	۱۹
·/۲۴۱	۲۰
·/۱۹۴	۲۱
·/۰۵۹	۲۲
·/۰۱	۲۳
·/۰۱	۲۴

۳-۱-۱۳ - بررسی زمان عمر حسگر مس (II)

منظور از زمان عمر حسگر، مدت زمانی است که می‌توان حسگر ساخته شده را نگهداری کرد، بدون اینکه تغییری در پاسخ آن ایجاد شود [۶۰]. برای بررسی زمان عمر حسگر، حسگرهایی که مطابق با روش ذکر شده در (۳-۱-۳) با شرایط بهینه در یک روز ساخته شدند و طی سه هفته به صورت روزانه برای اندازه‌گیری مس (II) با غلظت $2/0 \times 10^{-4}$ مولار طبق شرایط بهینه استفاده شدند. حسگرهای ساخته شده طی این مدت داخل محلول بافر با $pH=5/8$ نگهداری شدند. نتایج تجربی در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۱) آمده است. نتایج نشان می‌دهند که مقدار سیگنال پاسخ حسگرها در مدت سه هفته، ۶ درصد کاهش یافته است. این نتیجه نشانگر آن است که حسگر ساخته‌شده طبق روش ذکر شده، زمان عمر طولانی دارد و می‌تواند تا سه هفته نگهداری شده و در کارهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گیرد.



شکل (۳-۱۱) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری حسگر در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس (II)، برای بررسی زمان عمر حسگر مس (II) طی ۲۱ روز متوالی.
جدول (۳-۱۰) - نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر

تعداد روزها	ΔA در 401 نانومتر
۱	۰/۲۴۸
۲	۰/۲۵۰

·/۲۴۵	۳
·/۲۴۳	۴
·/۲۴۶	۵
·/۲۴۵	۶
·/۲۴۱	۷
·/۲۴۳	۸
·/۲۴۰	۹
·/۲۳۹	۱۰
·/۲۴۱	۱۱
·/۲۳۸	۱۲
·/۲۴۱	۱۳
·/۲۳۸	۱۴
·/۲۴۰	۱۵
·/۲۳۷	۱۶
·/۲۳۹	۱۷
·/۲۳۵	۱۸
·/۲۳۶	۱۹
·/۲۳۳	۲۰
·/۲۳۳	۲۱

۳-۱-۱۴- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها

وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی که در یک دفعه^{۱۴۹} به همراه یکدیگر ساخته می‌شوند (تکرارپذیری) و همچنین بین حسگرهایی که در دفعات جداگانه^{۱۵۰} ساخته می‌شوند (تکثیرپذیری)، امری لازم و ضروری می‌باشد.

جهت انجام این بررسی مطابق با شرایط بهینه به دست آمده، در طی چهار روز متفاوت ۳۲ عدد حسگر (هر روز ۸ عدد) ساخته شد و در هر مرحله پس از تهیه حسگرها، جذب آنها در طول موج ۴۰۱ نانومتر در محلول $2/0 \times 10^{-4}$ مولار مس (III) ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۱) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۱)- داده‌های حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها

روز اول (ΔA در ۴۰۱ نانومتر)	روز دوم (ΔA در ۴۰۱ نانومتر)	روز سوم (ΔA در ۴۰۱ نانومتر)	روز چهارم (ΔA در ۴۰۱ نانومتر)	
۰/۲۴۷	۰/۲۴۸	۰/۲۴۵	۰/۲۴۳	نمونه شماره (۱)
۰/۲۴۶	۰/۲۵۲	۰/۲۴۸	۰/۲۴۴	نمونه شماره (۲)
۰/۲۵۱	۰/۲۵۳	۰/۲۵۰	۰/۲۴۸	نمونه شماره (۳)
۰/۲۵۰	۰/۲۴۴	۰/۲۴۲	۰/۲۴۴	نمونه شماره (۴)
۰/۲۵۳	۰/۲۴۲	۰/۲۵۱	۰/۲۵۲	نمونه شماره (۵)
۰/۲۴۶	۰/۲۴۴	۰/۲۴۵	۰/۲۴۸	نمونه شماره (۶)

- 1- Within – run
2- Between – run

نمونه شماره (۷)	۰/۲۴۷	۰/۲۳۹	۰/۲۴۴	۰/۲۴۳
نمونه شماره (۸)	۰/۲۵۲	۰/۲۴۸	۰/۲۴۴	۰/۲۵۰
RSD	%۱/۱	%۱/۶	%۱/۷	۱/۴

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنی داری بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس دوجانبه^{۱۵۱} (ANOVA) استفاده شد. برای استفاده از این آزمون جدول ANOVA تشکیل می‌دهیم. با توجه به جدول (۳-۱۲) پارامترهای SS ، K ، N و df به ترتیب نشان‌دهنده مجموع مربعات، تعداد گروه اندازه‌گیری، تعداد کل اندازه‌گیری‌های تکراری و درجه آزادی هستند.

جدول (۳-۱۲) - جدول ANOVA

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

با انجام محاسبات نتایج جدول (۳-۱۳) بدست آمد:

جدول (۳-۱۳) - محاسبات جدول ANOVA برای حسگر مس (II)

Source of Variation	SS	df	Mean Square(MS)
Between Group	$4/51 \times 10^{-5}$	$4-1=3$	$1/50 \times 10^{-5}$
Within Group	$3/76 \times 10^{-4}$	$32-4=28$	$1/34 \times 10^{-5}$

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

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

$$F_{\text{calculate}} = 1/12$$

$$F_{\text{table}} = 3/63$$

کاربرد آزمون F، عدم وجود اختلاف معنی داری را بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات کرد که این امر نشان دهنده تکرارپذیری و تکثیرپذیری حسگرهای ساخته شده می‌باشد.

۳-۱-۱۵- بررسی اثر مزاحمتها

به منظور بررسی کاربرد این روش در اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های حقیقی، اثر مزاحمت تعدادی از گونه‌های کاتیونی و آنیونی متداول در این نمونه‌ها مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت و حد مجاز وجود این گونه‌ها در کنار مس (II) مشخص شد. بدین منظور غلظت $4/0 \times 10^{-5}$ مولار از مس (II) انتخاب شد و با استفاده از حسگرهای ساخته شده، اندازه‌گیری آن چند مرتبه تکرار شد تا اینکه متوسط سیگنال و همچنین ناحیه $\pm 3S$ نیز مشخص شود.

به منظور بررسی اثر مزاحمت‌های احتمالی، سیگنال حسگر در محلول‌های آبی حاوی گونه مورد نظر با نسبت وزنی ۱۰۰۰ برابر نسبت به مس (II) با غلظت $4/0 \times 10^{-5}$ مولار ثبت شد. آنیون و کاتیونی که سیگنال تولید شده در حضور آن، خارج از محدوده $\pm 3S$ قرار داشت به عنوان یون مزاحم در نظر گرفته شد. در غیر این صورت

مزامح محسوب نمی‌شود. در صورت مشاهده مزامحت، نسبت وزنی گونه مذکور تا حدی کاهش یافت که مزامحت گونه از بین برود و سیگنال به‌دست آمده در ناحیه $\pm 3S$ قرار گیرد. لازم به‌ذکر است که کلیه اندازه‌گیری‌های 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 (۳-۱۴) آمده است.

نتایج حاصله نشان می‌دهد که اکثر آنیونها و کاتیونها مزامحت جدی در اندازه‌گیری مس (II) با حسگر ساخته شده ایجاد نمی‌کنند. مزامحت برخی از گونه‌های مزامح مطابق روشهای زیر برطرف گردید:

کاتیونهای جیوه (I)، نقره (I) و آهن (III) به‌وسیله محلول تیوسیانات 2500 میلی‌گرم برلیتر، به ترتیب تا حد مجاز 20 ، 200 و 20 برابر نسبت به مس (II) رفع مزامحت شدند.

کاتیون نیکل (II) به وسیله سیترات 5000 میلی‌گرم برلیتر تا حد مجاز 20 برابر نسبت به مس (II) رفع مزامحت شد.

کاتیونهای کبالت (II) و آهن (II) به‌وسیله فلورید 5000 میلی‌گرم بر لیتر تا حد مجاز به ترتیب 10 و 4 برابر نسبت به مس (II) رفع مزامحت شدند.

جدول (۳-۱۴) - نتایج حاصل از بررسی اثر مزامحت‌ها بر اندازه‌گیری مس (II)

گونه مورد بررسی	حد مجاز نسبت به غلظت گونه مزامح به غلظت مس (II)
F^- و سیترات	5000
SCN^-	2500
Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , MoO_4^{2-} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , IO_4^- , IO_3^-	1000

NO_2^-	۴۰۰
Sn^{2+}	۲۰۰
$\text{As}^{3+}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	۴۰
$\text{Cr}^{3+}, \text{WO}_4^{2-}$	۲۰
Hg^{1+}	۴
$\text{Ni}^{2+}, \text{EDTA}$	۲
$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ag}^+$	۱

۳-۱-۱۶- اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های حقیقی

به‌منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته‌شده در این پروژه برای اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های حقیقی، از نمونه‌های سنتزی شامل آب شهر شاهرود و دو آلیاژ سنتزی استفاده شد.

در آزمایش آب شهر، چهار غلظت از مس (II) که در محدوده منحنی کالیبراسیون قرار دارند انتخاب شدند و به آب شهر اضافه گردیدند. سپس هرکدام از این نمونه‌های آب شهر به طور جداگانه با استفاده از حسگر و روش ذکر شده مورد تجزیه قرار گرفتند و مس کوجود در آنها اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری هرکدام از نمونه‌ها، پنج بار تکرار شد و سیگنال‌های حاصل داخل معادله منحنی کالیبراسیون قرار گرفت و غلظت معادل برای مس (II) به‌دست آمد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۱۵) آمده است.

جدول (۳-۱۵)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس (II) در آب شهر

درصد بازیابی	RSD% (n=5)	مس اندازه‌گیری شده (مولار)	مس اضافه شده (مولار)
۱۱۰	۸/۵	$۱/۱ \times ۱۰^{-۵}$	$۱/۰ \times ۱۰^{-۵}$
۹۷/۶	۲/۱	$۴/۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۴/۱ \times ۱۰^{-۵}$
105	1/88	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$
98/0	1/75	$۱/۹۶ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$

برای تجزیه آلیاژهای سنتزی که هرکدام حاوی مقداری مس (II) بودند، پس از ساختن آنها داخل سل اسپکتروفتومتر ریخته شدند و اندازه‌گیری توسط حسگر طبق روش ذکر شده و در شرایط بهینه انجام شد. اندازه‌گیری هر آلیاژ پنج بار تکرار شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۶) آمده است.

جدول (۳-۱۶)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری مس (III) در آلیاژهای سنتزی

درصد بازیافت	RSD% (n=5)	مس اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	مس موجود در آلیاژ (میلی گرم بر لیتر)	نمونه
۱۰۰	۱/۸	۸۰/۰۳	۸۰/۰	آلیاژ (۱)

۹۷/۳	۳/۰	۷۸/۸۰	۸۱/۰	آلیاژ (۲)
------	-----	-------	------	-----------

ترکیب آلیاژهای سنتزی برحسب میکروگرم بر لیتر به صورت زیر است:

آلیاژ ۱ : Bronze SAE 64 با ترکیب (Cu(/.۸۰), pb(/.۱۰), Sn(/.۱۰).

آلیاژ ۲ : Metal tek MTEK 230-B Aluminium Bronze با ترکیب (Ni(/.۴), Fe(/.۴), Al(/.۱۱), Cu(/.۸۱).

۳-۲- اندازه‌گیری سیانید توسط حسگر نوری با استفاده از واکنشگر کریستال ویولت^{۱۵۲} (C. V)

۳-۲-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌هایی که برای اندازه‌گیری سیانید استفاده شدند، دستگاه‌هایی بودند که در بخش (۳-۱-۱)، برای اندازه‌گیری مس (II) ذکر شده است.

۳-۲-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها

محلول سیانید با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۲۵۷۹ گرم سیانید پتاسیم با درصد خلوص ۹۷ درصد- (مرک) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد.

واکنشگر کریستال ویولت (مرک) با غلظت ۰/۰۱۰ مولار، از حل کردن ۰/۱۰۲۰ گرم از این واکنشگر در ۲۵ میلی‌لیتر حلال اتیلن دی‌آمین به دست آمد.

محلول بافر با pH=۵/۴ از اختلاط محلولهای ۱/۰ مولار اسیداستیک (مرک) و ۱/۰ مولار هیدروکسید سدیم (مرک) و تنظیم pH محلول به کمک pH- متر تهیه شد.

سایر مواد شیمیایی استفاده شده در این پروژه، همگی محصولاتی از شرکت‌های مرک و فلوکا بوده که دارای خلوص تجزیه‌ای بالایی بودند.

غشاهای پلیمری تری استات سلولز، از فیلم‌های عکاسی رنگی مستعمل، محصول شرکت کونیکامینولتا ساخته شدند.

۳-۲-۳- تهیه غشاء

مرحله حذف لایه ژلاتینی روی سطح فیلم دقیقاً مشابه به روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۳) است. سپس فیلمها به منظور تثبیت واکنشگر کریستال ویولت روی سطح آنها، به‌طور جداگانه داخل یک بشر حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول کریستال ویولت با غلظت مشخص به‌مدت زمان معینی قرار گرفتند. پس از آن، غشا تهیه شده با آب مقطر و ماده شوینده کاملاً شسته شد تا واکنشگر تثبیت نشده از روی سطح فیلم کاملاً حذف شود. غشاهای تهیه شده که به رنگ بنفش بودند، داخل آب مقطر نگهداری شدند.

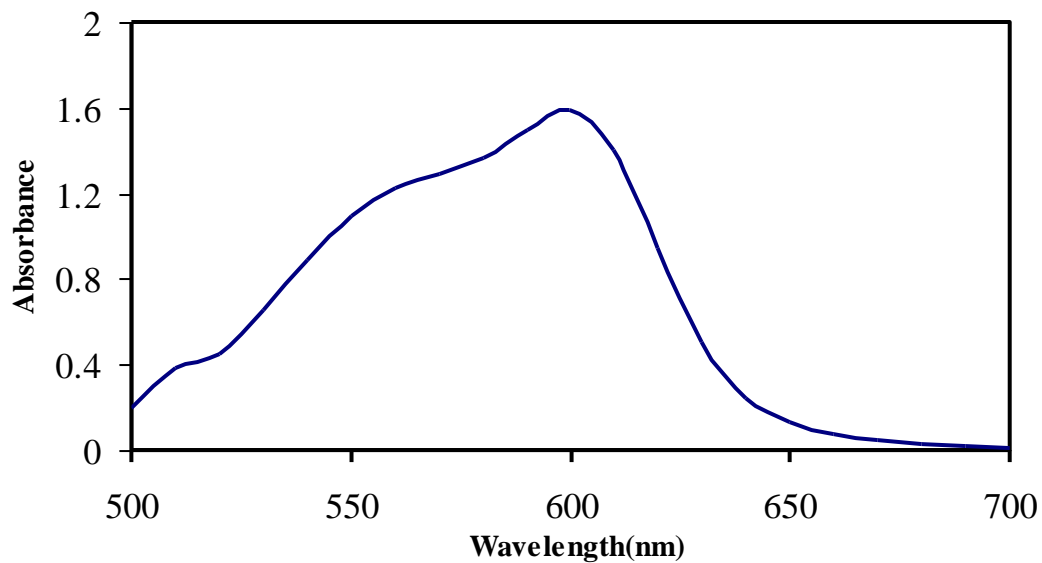
۳-۲-۴- تعیین طول موج ماکزیمم

برای تعیین طول موج ماکزیمم جذب ترکیب کریستال ویولت تثبیت شده بر روی غشاء، آن را درون سل اسپکتروفتومتر حاوی بافر با $\text{pH}=5/4$ قرار داده و طیف جذبی آن در ناحیه ۵۰۰-۷۰۰ نانومتر ثبت گردید. طیف حاصل در شکل (۳-۱۲)، نمایش داده شده است.

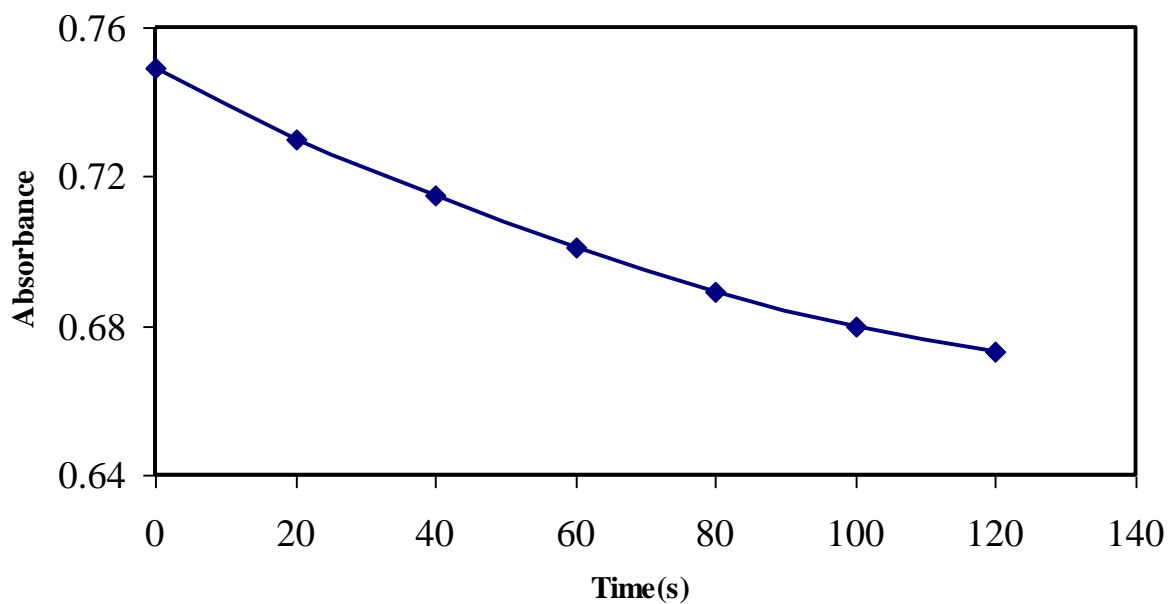
با توجه به شکل (۳-۱۲) در طول موج برابر ۶۰۰ نانومتر، حداکثر میزان جذب نور وجود دارد که با قرار دادن فیلم در محلول حاوی سیانید بافری شده در $\text{pH}=5/4$ میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر با گذشت زمان کاهش می‌یابد که طیف جذب-زمان حاصله در این طول موج در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است. مطابق شکل کاهش جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در اندازه‌گیری یون سیانید مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲-۵- روش اندازه‌گیری سیانید توسط حسگر ساخته‌شده

به‌منظور اندازه‌گیری سیانید، غشاء تهیه شده در بخش (۳-۲-۲)، داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول سیانید و بافر مورد نظر قرار گرفت و طیف زمانی آن طی مدت ۴ دقیقه در برابر شاهد حاوی بافر ثبت شد. برای به‌دست آوردن سیگنال پاسخ متناسب با غلظت سیانید محلول، جذب انتهای طیف زمانی از جذب ابتدای طیف زمانی کم شد. سیگنال به‌دست آمده (ΔA)، سیگنال تجزیه‌ای مورد نظر بوده که با غلظت یون سیانید متناسب است. این سیگنال به‌عنوان سیگنال پاسخ حسگر در بهینه‌سازی‌ها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۳-۱۲)-طیف جذبی واکنشگر کریستال ویولت تثبیت شده بر روی غشاء. شرایط: ۵ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول 2×10^{-3} مولار کریستال ویولت در $\text{pH}=5/4$.



شکل (۳-۱۳)-طیف جذب-زمان حسگر ساخته شده در حضور یون سیانید. شرایط: ۲ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول $1/0 \times 10^{-3}$ مولار کریستال ویولت و در حضور یون سیانید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر و بافر $\text{pH}=5$.

۳-۲-۶- بررسی پارامترهای موثر در اندازه‌گیری سیانید

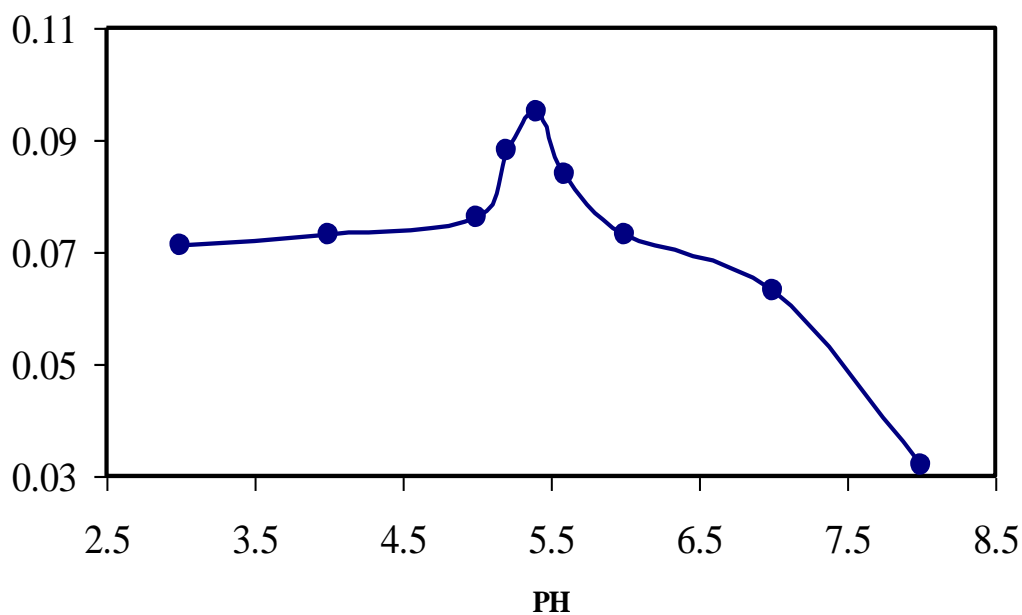
۳-۲-۶-۱- بررسی اثر pH در اندازه‌گیری سیانید

برای بررسی pH در تعیین سیانید، محلولهای ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید در ناحیه pH های ۸/۰ - ۳/۰ تهیه شدند. پس از تهیه محلولهای مذکور سیانید، اندازه‌گیری هر کدام از آنها جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۲-۵)، انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۴)، نمایش داده شده است.

طبق داده‌های تجربی به‌دست آمده در $pH=5/4$ بیشترین سیگنال اختلاف جذب به‌دست می‌آید. بنابراین در اندازه‌گیری‌های بعدی، pH بهینه محلول سیانید در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۱۷)- نتایج حاصل از بررسی اثر pH در اندازه‌گیری سیانید.

محلول سیانید pH	ΔA در ۶۰۰ نانومتر
۳/۰	۰/۰۷۱
۴/۰	۰/۰۷۳
۵/۰	۰/۰۷۶
۵/۲	۰/۰۸۸
۵/۴	۰/۰۹۵
۵/۶	۰/۰۸۴



۰/۰۷۳	۶/۰
۰/۰۶۳	۷/۰
۰/۰۳۲	۸/۰

شکل (۳-۱۴) - بررسی اثر pH در اندازه‌گیری سیانید. شرایط: ۲ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر کریستال ویولت با غلظت 10^{-3} مولار و اندازه‌گیری در محلول ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید در pH های ۳/۰ تا ۸/۰ به مدت ۴ دقیقه.

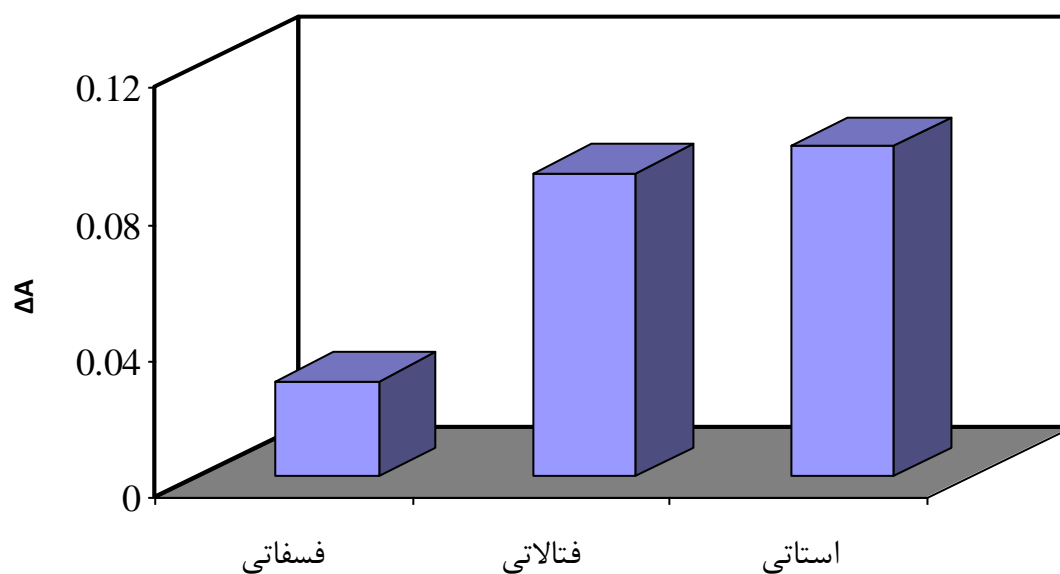
۳-۲-۶-۲-۳- بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری سیانید

به منظور بررسی نوع بافر بر میزان کاهش جذب، بافرهایی با ترکیب مختلف ولی با pH یکسان و برابر با ۵/۴ ساخته شدند، مورد آزمایش قرار گرفتند و مشاهده شد که بهترین نتیجه متعلق به بافر استاتی می‌باشد.

در نتیجه بافر استاتی با $pH=5/4$ برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۵) نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۸)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری سیانید.

نوع بافر	ΔA در ۶۰۰ نانومتر
فسفاتی	۰/۰۲۸
فتالاتی	۰/۰۸۹
استاتی	۰/۰۹۷



شکل (۳-۱۵) - اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر. شرایط: ۲ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر واکنشگر کریستال ویولت با غلظت $1/0 \times 10^{-3}$ مولار و اندازه گیری در محلول ۵۰۰ میلی گرم سیانید و $pH=5/4$ با استفاده از بافرهای فسفاتی، فتالاتی و استاتی به مدت ۴ دقیقه.

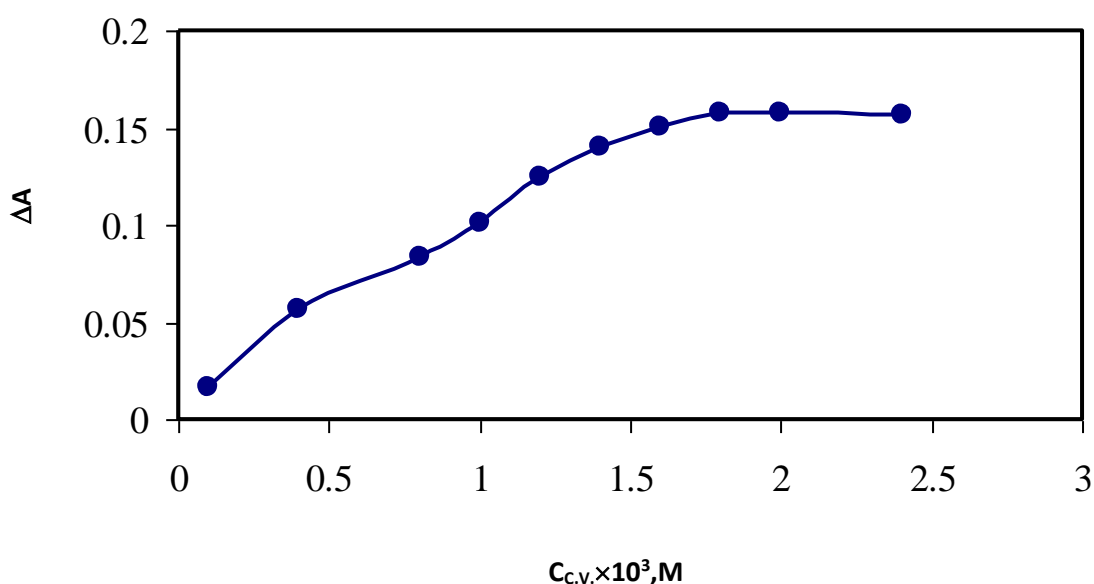
۳-۲-۶-۳- بررسی اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت در اندازه گیری سیانید

اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت بر اندازه گیری سیانید در دامنه غلظتی $2/4 \times 10^{-3}$ - $1/0 \times 10^{-4}$ مولار محلول واکنشگر مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که محلولهای واکنشگر در ناحیه غلظتی مورد نظر از رقیق کردن محلول $1/0 \times 10^{-3}$ مولار واکنشگر به وسیله حلال اتیلن دی آمین تا حجم ۱۰ میلی لیتر تهیه شدند و سپس فیلمهایی که لایه ژلاتینی آنها حذف شده بود، داخل این محلولها به مدت ۲ دقیقه قرار گرفتند و سپس غشاهای تهیه شده به طور جداگانه مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۲-۳)، برای اندازه گیری سیانید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۶)، نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت در اندازه گیری سیانید.

غلظت واکنشگر کریستال ویولت	ΔA در ۶۰۰ نانومتر
$1/0 \times 10^{-4}$	۰/۰۱۷
$4/0 \times 10^{-4}$	۰/۰۵۷

$\cdot/ \cdot 84$	$8/ \cdot \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 1 \cdot 1$	$1/ \cdot \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 125$	$1/ 5 \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 14 \cdot$	$1/ 4 \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 151$	$1/ 6 \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 158$	$1/ 8 \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 158$	$2/ \cdot \times 1 \cdot^{-2}$
$\cdot/ 157$	$2/ 4 \times 1 \cdot^{-2}$



شکل (۳-۱۶)- بررسی اثر غلظت واکنشگر کریستال ویولت بر اندازه‌گیری سیانید. شرایط: ۲ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر کریستال ویولت با غلظت در رنج $2/4 \times 10^{-2}$ - $1/0 \times 10^{-4}$ مولار و اندازه‌گیری در محلول ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سیانید و بافر $pH=5/4$ به مدت ۴ دقیقه.

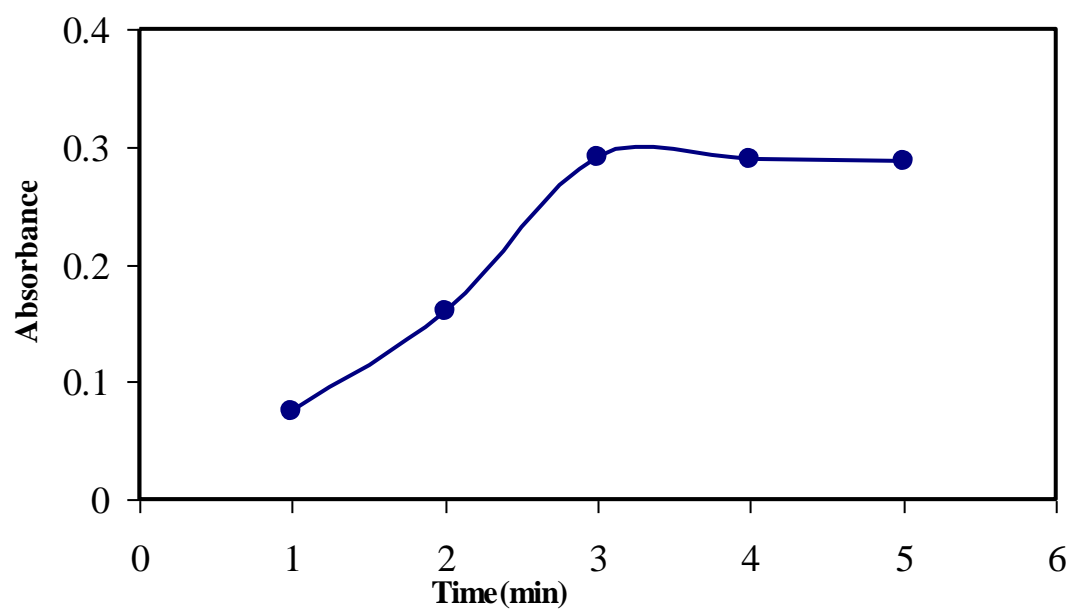
با توجه به داده‌های تجربی حاصل، اگر عمل تثبیت در محلول $1/8 \times 10^{-3}$ مولار واکنشگر کریستال ویولت انجام شود، بیشترین سیگنال اختلاف جذب در اندازه‌گیری سیانید به دست می‌آید، البته غلظت‌های بالاتر واکنشگر تاثیر چندانی نداشته و سیگنالها تقریباً ثابت است. در اندازه‌گیری‌های بعدی این غلظت به عنوان غلظت بهینه واکنشگر کریستال ویولت برای تثبیت استفاده شده است.

۳-۲-۶-۴- بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه‌گیری سیانید

برای بررسی اثر زمان تثبیت، فیلم‌هایی که لایه ژلاتینی آنها حذف شده است به‌طور جداگانه در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر کریستال ویولت با غلظت محلول $1/8 \times 10^{-3}$ مولار در زمانهای ۵-۱ دقیقه قرار گرفتند. سپس غشاهای فوق به مدت ۴ دقیقه و به‌طور جداگانه در محلولهای ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول سیانید و بافر با $pH=5/4$ مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۲-۳)، برای اندازه‌گیری استفاده شدند. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۷) آمده است.

جدول (۳-۲۰)- نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت در اندازه‌گیری سیانید.

زمان تثبیت (دقیقه)	جذب در ۶۰۰ نانومتر
۱	۰/۰۷۳
۲	۰/۱۶۰
۳	۰/۲۹۱
۴	۰/۲۸۹
۵	۰/۲۸۷



شکل (۳-۱۷) - بررسی اثر زمان تثبیت در اندازه‌گیری سیانید. شرایط: تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول واکنشگر کریستال ویولت با غلظت 10^{-3} - $10 \times 1/8$ مولار در زمان‌های ۵-۱ دقیقه و اندازه‌گیری در محلول ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید در $pH=5/4$ به مدت ۴ دقیقه.

با توجه به داده‌های تجربی، در صورتیکه فرایند تثبیت به مدت ۳ دقیقه صورت گیرد قویترین سیگنال به دست می‌آید و بعد از ۳ دقیقه، افزایش زمان تثبیت، تاثیری در سیگنال ندارد به‌طوریکه سیگنال جذب تقریباً ثابت باقی می‌ماند. بنابراین زمان ۳ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای تثبیت واکنشگر بر روی غشاء انتخاب شد و در کلیه مراحل بعدی برای تهیه حسگر از این زمان استفاده گردید.

۳-۲-۶-۵- بررسی اثر زمان پاسخ در اندازه‌گیری سیانید

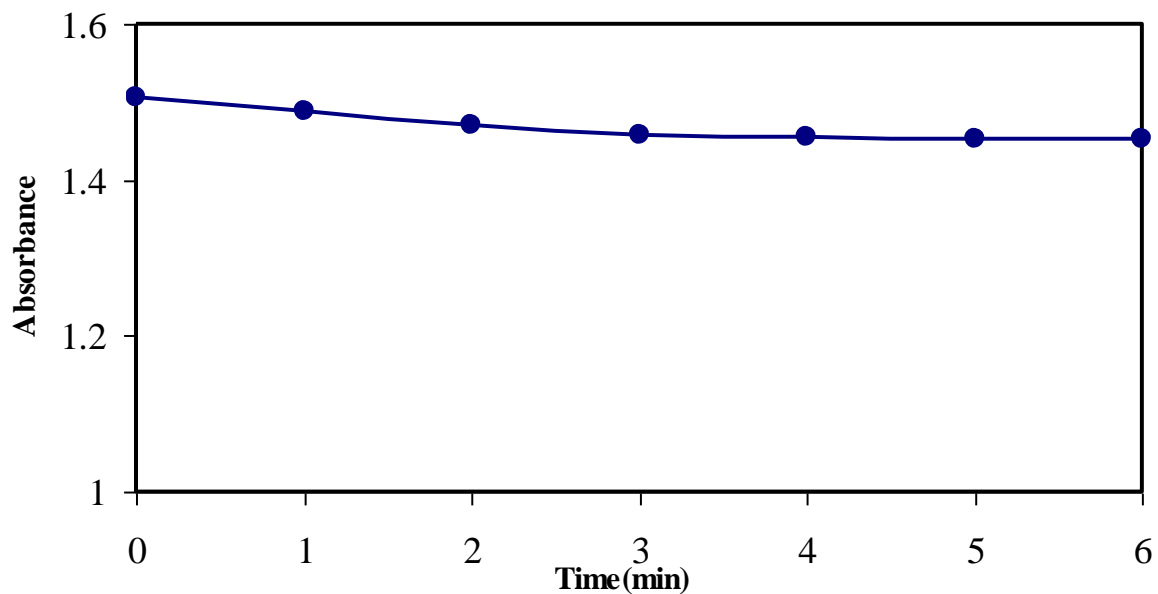
به‌منظور بررسی زمان پاسخ، حسگرهای تهیه شده در شرایط بهینه، در دامنه زمانی ۶-۱ دقیقه در تماس با محلول سیانید با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر قرار داده شد و طیف زمانی آن در طی این مدت گردید. نتایج حاصل در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۱۸) نمایش داده شده است.

جدول (۳-۲۱) - بررسی اثر زمان پاسخ در اندازه‌گیری سیانید

زمان پاسخ (دقیقه)	جذب در 600 نانومتر
۱	۱/۴۸۸
۲	۱/۴۷۰
۳	۱/۴۵۸
۴	۱/۴۵۴
۵	۱/۴۵۳

۱/۴۵۲	۶
-------	---

شکل (۳-۱۸)- بررسی اثر زمان بر پاسخ در حسگر سیانید. شرایط: ۴ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی‌لیتر محلول



واکنشگر کریستال ویولت با غلظت $1/8 \times 10^{-3}$ مولار و اندازه‌گیری در محلول ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیانید و بافر $\text{pH}=5/4$.

با توجه به نتایج تجربی، با افزایش مدت زمان تماس حسگر با محلول سیانید تا زمان ۴ دقیقه، سیگنال جذب کاهش یافته و از ۴ دقیقه به بعد جذب تقریباً ثابت می‌شود که با افزایش غلظت محلول سیانید، در زمانهای کمتر از ۴ دقیقه سیگنال تجزیه‌ای به مقدار ثابتی می‌رسد. ولی با توجه به اینکه هدف، اندازه‌گیری غلظتهای پایین است بنابراین در کلیه اندازه‌گیری‌های بعدی زمان پاسخ حسگر، ۴ دقیقه در نظر گرفته شده است.

۳-۲-۷- نتایج حاصل از بهینه‌سازی شرایط

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر جذب، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- بافر استاتی pH=۵/۴.

۲- غلظت واکنشگر کریستال ویولت برای عمل تثبیت $1/8 \times 10^{-3}$ مولار.

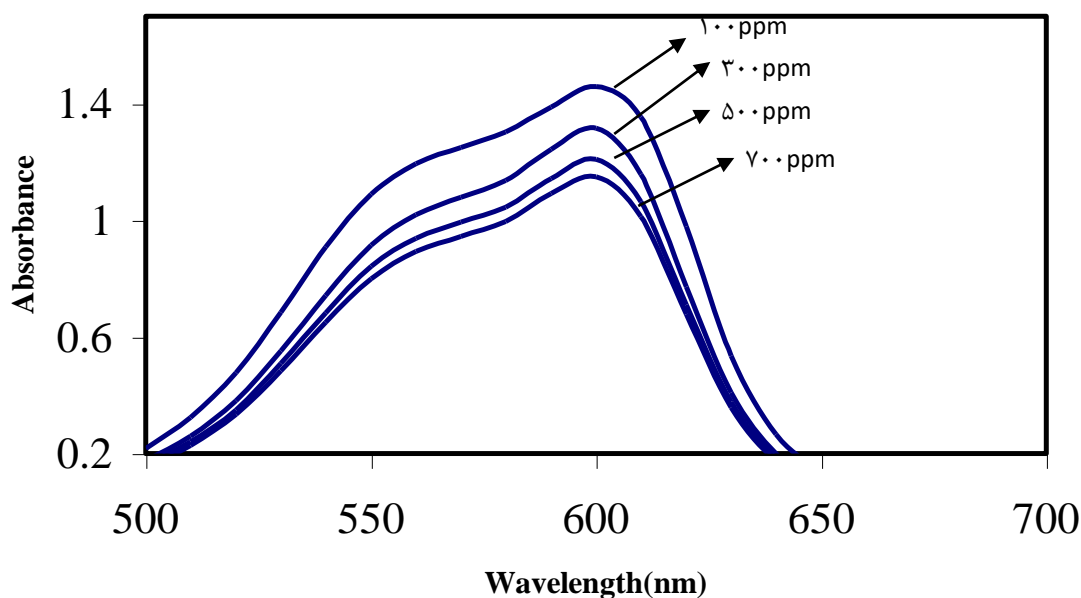
۳- انجام فرایند تثبیت در ۴ دقیقه.

۴- زمان پاسخ در ۴ دقیقه.

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

۳-۲-۸- رسم منحنی کالیبراسیون

بررسی‌های انجام شده نشان داد که افزایش غلظت سیانید در محلول سبب واکنش بیشتر سیانید با واکنشگر کریستال ویولت موجود در سطح حسگر می‌شود و در نتیجه جذب، کاهش بیشتری می‌یابد. شکل (۳-۱۹) طیف جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظتهای مختلف سیانید نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل نشان داده شده است سیگنال جذب متناسب با افزایش غلظت سیانید کاهش می‌یابد. بنابراین، اندازه‌گیری سیگنالهای جذبی در طول موج ماکزیمم ۶۰۰ نانومتر، یک سیگنال مناسب برای رسم منحنی کالیبراسیون در نظر گرفته شد.



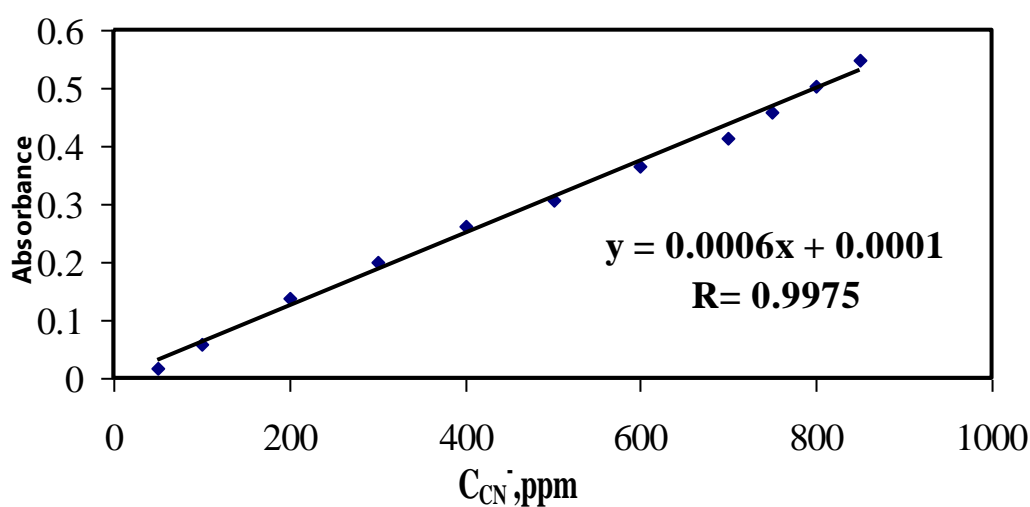
شکل (۳-۱۹) - طیفهای جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض غلظت‌های متفاوتی از محلول سیانید در pH=۵/۴.

با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۲-۷)، به منظور به دست آوردن داده‌های لازم برای رسم منحنی کالیبراسیون به این ترتیب عمل شد: ابتدا حسگرهای لازم در شرایط بهینه و مطابق با روش ذکر شده ساخته شدند. سپس نمونه‌هایی استاندارد از محلول سیانید بافری شده با دامنه غلظتی ۵۰-۸۵۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه و سیگنال اختلاف جذب هر کدام از محلولهای استاندارد با استفاده از یک حسگر جداگانه اندازه‌گیری شدند. نتایج در جدول (۳-۲۲) آمده است. در نهایت نمودار سیگنال‌های به دست آمده نسبت به غلظت سیانید به عنوان منحنی کالیبراسیون رسم شد که نمودار حاصل در شکل (۳-۲۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۲) - داده‌های منحنی کالیبراسیون

غلظت سیانید (میلی گرم بر لیتر)	جذب در ۶۰۰ نانومتر
۵۰	۰/۰۱۸
۱۰۰	۰/۰۶۰
۲۰۰	۰/۱۳۴
۳۰۰	۰/۱۹۹

۰/۲۶۲	۴۰۰
۰/۳۰۸	۵۰۰
۰/۳۶۵	۶۰۰



شکل (۳-۲۰) - ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۴ دقیقه تثبیت در ۱۰ میلی لیتر محلول ماکنش گر کریستال ویولت با غلظت $10^{-3} \times 1/8$ مولار و اندازه گیری در محلول سیانید با دامنه غلظت ۵۰-۸۵۰ میلی گرم بر لیتر و بافر pH=۵/۴ به مدت ۴ دقیقه.

مطابق نتایج تجربی، در گستره غلظتی ۵۰-۸۵۰ میلی گرم بر لیتر از سیانید، منحنی کالیبراسیون خطی است. با استفاده از روش حداقل مربعات معادله رگرسیون برای محدوده غلظتی ۵۰-۸۵۰ میلی گرم بر لیتر به صورت زیر محاسبه گردید:

$$\Delta A = 0.00062 C_{CN^-} + 0.0001, \quad r = 0.9975 \quad (n=11) \quad (3-3)$$

که در آن ΔA اختلاف سیگنال جذب شاهد (جذب پایه) و جذب بعد از ۴ دقیقه C_{CN^-} غلظت سیانید بر حسب میلی گرم بر لیتر می باشد.

۳-۲-۹- دقت و صحت روش

برای بررسی دقت و صحت روش، محلولهای استاندارد از سیانید با غلظتهای ۱۰۰، ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم برلیتر انتخاب شدند و مطابق با شرایط بهینه ذکر شده، شش اندازه گیری تکراری در مورد هر نمونه، صورت گرفت و در هر مورد سیگنال به دست آمده ثبت شد. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و به دنبال آن انحراف استاندارد نسبی هر کدام محاسبه گردید. نتایج در جدول (۳-۲۳) آمده است. طبق نتایج تجربی روش پیشنهادی دقت و صحت خوبی دارد.

جدول (۳-۲۳)-نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

غلظت سیانید (میلی گرم بر لیتر)	غلظت به دست آمده (n=۶)	انحراف استاندارد نسبی	درصد بازیابی
۱۰۰	۹۵/۲	۴/۵	۹۵/۲
۲۰۰	۲۰۶	۲/۹	۱۰۳
۵۰۰	۴۹۶	۰/۸۵	۹۹/۲

۳-۲-۱۰- حد تشخیص روش

حد تشخیص روش را می توان با استفاده از رابطه ذکر شده در بخش (۳-۱-۱۰) به دست آورد. برای به دست آوردن حد تشخیص روش، ده حسگر ساخته طبق روش ذکر شده در بخش (۳-۲-۳)، هر کدام به طور جداگانه در سل نمونه که حاوی شاهد یعنی بافر با pH=۵/۴ بوده با زمان پاسخ ۴ دقیقه قرار داده شدند و سیگنال های ثبت گردیدند. مقدار حد تشخیص به صورت زیر محاسبه شد :

$$\text{Mg.Lit}^{-1} L.O.D = \frac{3 \times 1.1 \times 10^{-3}}{0.00062} = 5/5$$

بدین ترتیب حد تشخیص تئوری روش ۵/۵ میلی گرم برلیتر به دست آمد.

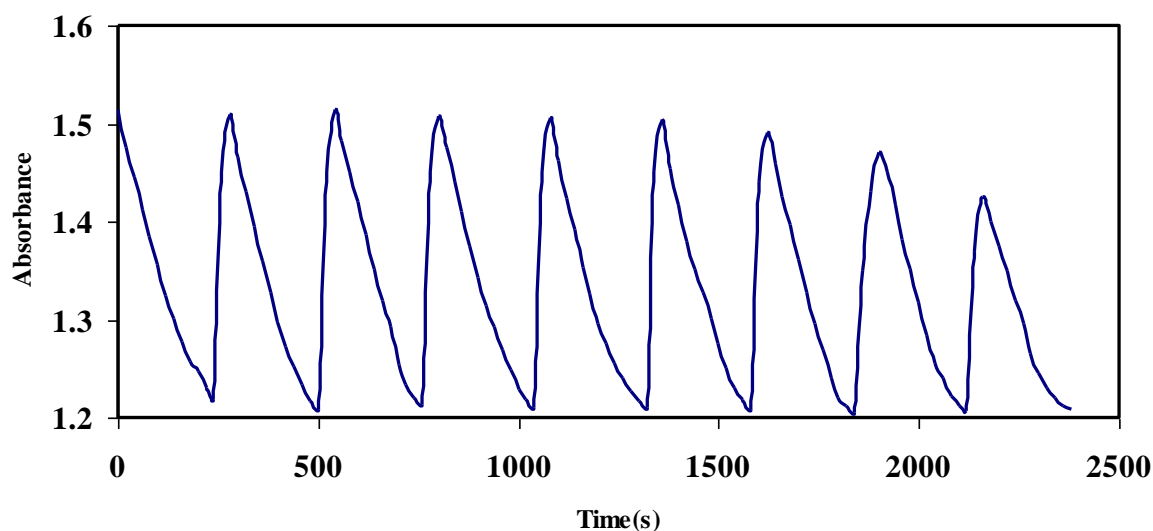
۳-۲-۱۱- بررسی بازیافت و برگشت پذیری حسگر سیانید

مفهوم بازیابی برای حسگر سیانید این است که مقداری از کریستال ویولت که توسط واکنش با سیانید از سطح حسگر جدا شده، دوباره روی حسگر تثبیت شود و در نتیجه حسگر بتواند در استفاده مجدد، سیگنالی برابر با سیگنال ایجاد شده در اولین اندازه گیری را ایجاد نماید. برای این منظور از محلول کریستال ویولت (حلال آب) با غلظت 10^{-4} مولار استفاده شد [140]. روش کار به این صورت بود که حسگر ساخته شده در شرایط بهینه تثبیت و اندازه گیری در محلول ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر سیانید قرار داده شد و طیف زمانی آن در مدت ۴ دقیقه ثبت گردید. سپس محلول سیانید داخل سل با محلول کریستال ویولت با غلظت 10^{-4} مولار جایگزین گردید و طیف زمانی حسگر تا رسیدن به جذب پایه (جذب حسگر قبل از قرار گرفتن در محلول سیانید) ثبت شد. بررسی طیف حاصل نشان می دهد طی مدت ۳۰ ثانیه جذب پایه به دست می آید و همچنین با استفاده مجدد برای اندازه گیری سیانید، سیگنال اولیه، یعنی اولین سیگنال قبل از بازیابی حاصل شد. عمل بازیابی چندین مرتبه تکرار شد که نتایج در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۲۱) نمایش داده شده است. نتایج نشان می دهد که پس از ۹ مرتبه بازیافت حسگر و استفاده مجدد برای اندازه گیری سیانید، سیگنال در حدود ۶٪ کاهش می یابد.

جدول (۳-۲۴)- نتایج حاصل از بازیابی حسگر

مرتبه بازیافت	ΔA در ۶۰۰ نانومتر
۱	۰/۲۹۷
۲	۰/۲۹۵
۳	۰/۲۹۷
۴	۰/۲۹۳
۵	۰/۲۹۱

۰/۲۸۹	۶
۰/۲۸۷	۷
۰/۲۸۲	۸



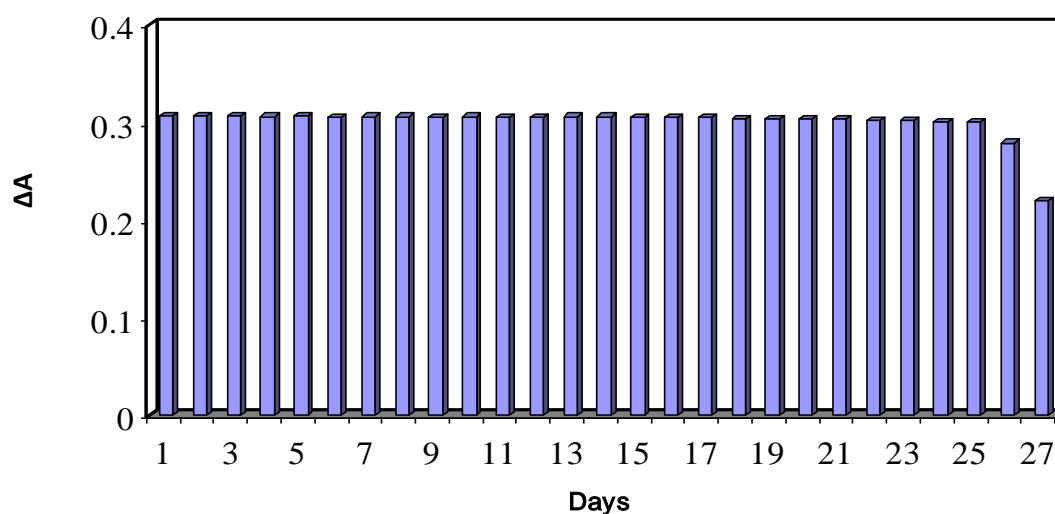
شکل (۳-۲۱)- بررسی بازیافت و برگشت پذیری حسگر. شرایط: همه مراحل طبق بهینه انجام شده و از محلول سیانید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر برای اندازه گیری و محلول کریستال و بولت با غلظت $1/0 \times 10^{-9}$ مولار برای بازیافت استفاده شده است.

۳-۲-۱۲- بررسی پایداری حسگر سیانید

برای بررسی پایداری حسگر، یک حسگر در شرایط بهینه تثبیت و اندازه گیری، تهیه شد و سیگنال جذب آن برای محلول سیانید با غلظت ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر ثبت گردید. سپس به مدت یک ماه در داخل آب مقطر نگهداری شد و در روزهای متوالی سیگنال آن با قرار دادن حسگر در سل اسپکتروفتومتر حاوی بافر استاتی با $\text{pH}=5/4$ ثبت گردید. نتایج تجربی در جدول (۳-۲۵) و شکل (۳-۲۲) آمده است. نتایج نشان می دهند که سیگنال جذب حسگر تا ۲۵ روز ثابت بوده و بعد از آن شروع به کاهش می نماید. بنابراین حسگر ساخته شده از پایداری خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۲۵) - نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر سیانید

تعداد روزها	ΔA در ۶۰۰ نانومتر
۱	۰/۳۰۸
۲	۰/۳۰۸
۳	۰/۳۰۸



شکل (۳-۲۲) - سیگنالهای حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول بافر لیبنتاتی با $pH=5/4$ جهت بررسی پایداری حسگر طی ۲۷ روز متوالی. این حسگر ابتدا در محلول ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول سیانید اندازه‌گیری شده است.

۰/۳۰۶	۱۲	<p>۳-۲-۱۳ - بررسی سیانید برای بررسی حسگرهایی که شده در بخش (۳-۲) در یک روز ساخته هفته به طور روزانه سیانید با غلظت</p>
۰/۳۰۷	۱۳	
۰/۳۰۷	۱۴	
۰/۳۰۶	۱۵	
۰/۳۰۶	۱۶	
۰/۳۰۶	۱۷	
۰/۳۰۵	۱۸	
۰/۳۰۴	۱۹	
۰/۳۰۴	۲۰	
زمان عمر حسگر		
زمان عمر حسگر، مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۲)، با شرایط بهینه شدند و طی پنج برای اندازه‌گیری ۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر		

استفاده شدند.	۰/۳۰۴	۲۱	طبق شرایط بهینه
شده طی این مدت	۰/۳۰۳	۲۲	حسگرهای ساخته-
نگهداری شدند. نتایج	۰/۳۰۳	۲۳	داخل آب مقطر
شکل (۲۳-۳) آمده	۰/۳۰۲	۲۴	در جدول (۲۶-۳) و
می‌دهند که مقدار	۰/۳۰۲	۲۵	است. نتایج نشان
حسگرها در مدت	۰/۳۰۲	۲۵	سیگنال پاسخ
کاهش یافته است. در	۰/۲۸۰	۲۶	پنج هفته، ۵ درصد

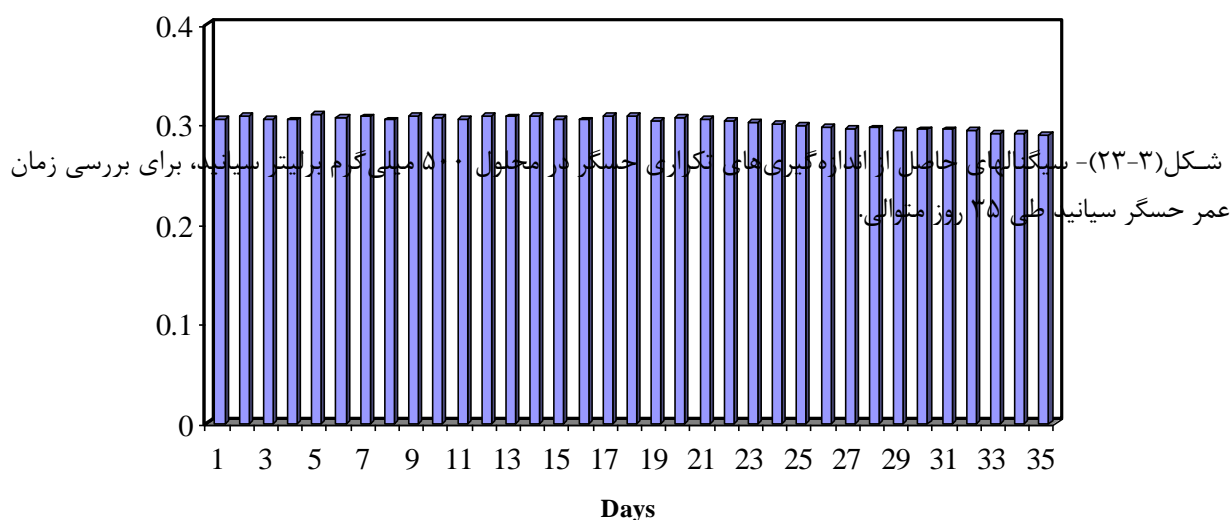
نتیجه حسگر ساخته شده طبق روش ذکر شده، زمان عمر طولانی دارد و می‌تواند در کارهای تجزیه‌ای، مورد استفاده قرار گیرد.

جدول (۲۶-۳) - نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر سیانید

تعداد روزها	ΔA در ۶۰۰ نانومتر
۱	۰/۳۰۶
۳	۰/۳۰۶
۵	۰/۳۰۵
۷	۰/۳۰۸
۹	۰/۳۰۶
۱۱	۰/۳۰۶
۱۳	۰/۳۰۸
۱۵	۰/۳۰۶
۱۷	۰/۳۰۶
۲۰	۰/۳۰۷
۲۱	۰/۳۰۶
۲۲	۰/۳۰۴
۲۳	۰/۳۰۲
۲۴	۰/۳۰۱
۲۵	۰/۲۹۹
۲۶	۰/۲۹۸
۲۷	۰/۲۹۶
۲۸	۰/۲۹۷
۲۹	۰/۲۹۴
۳۰	۰/۲۹۵

ΔA

۰/۲۹۵	۳۱
۰/۲۹۴	۳۲
۰/۲۹۱	۳۳
۰/۲۹۱	۳۴
۰/۲۹۰	۳۵



۳-۲-۱۴- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها

به منظور بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری حسگر، در طی چهار روز متفاوت ۳۲ عدد حسگر (هر روز ۸ عدد) ساخته شد و در هر مرحله پس از تهیه حسگرها، جذب آنها در طول موج ۶۰۰ نانومتر ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۷)، نشان داده شده است.

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنی‌داری بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس دوجانبه (ANOVA) استفاده شد. برای استفاده از این آزمون مانند بخش (۳-۱-۱۴) جدول ANOVA تشکیل می‌دهیم. با انجام محاسبات نتایج جدول (۳-۲۸) بدست آمد.

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

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

$$F_{\text{calculate}} = ۰/۰۱۱$$

$$F_{\text{table}} = ۳/۶۳$$

کاربرد آزمون F، عدم وجود اختلاف معنی داری را بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات کرد که این امر

نشان‌دهنده تکرارپذیری و تکثیرپذیری حسگرهای ساخته شده می‌باشد.

جدول (۳-۲۷) - داده‌های حاصل از بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگرها

روز اول (جذب در ۶۰۰ نانومتر)	روز دوم (جذب در ۶۰۰ نانومتر)	روز سوم (جذب در ۶۰۰ نانومتر)	روز چهارم (جذب در ۶۰۰ نانومتر)	
۰/۳۰۸	۰/۳۰۵	۰/۳۰۹	۰/۳۰۴	نمونه شماره (۱)
۰/۳۰۴	۰/۳۱۰	۰/۳۰۳	۰/۳۰۳	نمونه شماره (۲)
۰/۳۰۶	۰/۳۰۲	۰/۳۰۵	۰/۳۰۷	نمونه شماره (۳)
۰/۳۱۰	۰/۳۰۵	۰/۳۰۸	۰/۳۰۶	نمونه شماره (۴)
۰/۳۰۸	۰/۳۰۸	۰/۳۱۰	۰/۳۱۰	نمونه شماره (۵)
۰/۳۱۰	۰/۳۱۰	۰/۳۰۲	۰/۳۰۸	نمونه شماره (۶)
۰/۳۰۵	۰/۳۰۵	۰/۳۰۸	۰/۳۰۵	نمونه شماره (۷)

نمونه شماره (۸)	۰/۳۰۳	۰/۳۰۸	۰/۳۰۷	۰/۳۱۰
RSD	۰/۸۷	۰/۹۲	۰/۹۴	۰/۸۵

جدول (۳-۲۸) - جدول محاسبات جدول ANOVA برای حسگر سیانید

Source of Variation	SS	df	Mean Square(MS)
Between Group	$۲/۵۰ \times ۱۰^{-۷}$	3	$۸/۳۳ \times ۱۰^{-۸}$
Within Group	$۲/۱۱ \times ۱۰^{-۴}$	28	$۷/۵۴ \times ۱۰^{-۶}$

۳-۲-۱۵- بررسی اثر مزاحمتها

بعد از به دست آوردن بهترین شرایط برای اندازه گیری سیانید لازم بود که میزان مزاحمت ایجاد شده در نتیجه حضور سایر یونها در نمونه های حقیقی بررسی شود. به همین منظور غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر سیانید انتخاب شد و با استفاده از حسگرهای ساخته شده اندازه گیری آن چند مرتبه تکرار شد تا اینکه متوسط سیگنال و همچنین ناحیه $\pm 3S$ نیز مشخص شود. به منظور بررسی اثر مزاحمت های احتمالی، سیگنال حسگر در محلول های آبی حاوی گونه مورد نظر با نسبت وزنی ۱۰۰ برابر نسبت به سیانید با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر ثبت شد. آنیون و کاتیونی که سیگنال تولید شده در حضور آن، خارج از محدوده ($\pm 3S$) سیگنال متوسط قرار داشت به عنوان یون مزاحم در نظر گرفته شد. در غیر این صورت مزاحم محسوب نمی شد. در صورت مشاهده مزاحمت، نسبت وزنی گونه مذکور تا حدی کاهش یافت که مزاحمت گونه از بین

برود و سیگنال بدست آمده در ناحیه ($\pm 3S$ متوسط سیگنال) قرار گیرد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۹) آمده است.

مزاومت تعدادی از کاتیونها به صورت زیر برطرف شد:

کاتیونهای آهن (II) و آهن (III) ، کروم (III) ، مس (II) به وسیله EDTA با غلظت ۳۰۰ میلی گرم برلیتر تا حد مجاز ۲ برابر نسبت به سیانید رفع مزاومت شدند .

کاتیون کبالت (II) به وسیله فلورید ۵۰۰۰ میلی گرم برلیتر تا حد ۲ برابر نسبت به سیانید رفع مزاومت شد.

کاتیونهای نیکل (II) و روی (II) توسط محلول سیترات ۵۰۰۰ میلی گرم برلیتر تا حد ۱ برابر سیانید رفع مزاومت شد.

کاتیون جیوه (I) به وسیله محلول تیوسیانات ۵۰۰ میلی گرم برلیتر تا حد ۱ برابر سیانید رفع مزاومت شد.

جدول (۳-۲۹) - نتایج حاصل از بررسی اثر مزاومتها بر اندازه گیری سیانید

گونه مورد بررسی	حد مجاز نسبت به غلظت گونه مزاوم به غلظت سیانید
-----------------	---

سيترات , Na^+ , K^+ , F^-	٥٠
NO_2^-	٣٠
Cl^-	٢٠
Sr^{+2}	١٥
NO_3^-	١٠
Ba^{+2} , Al^{3+}	٨
SCN^-	٥
$EDTA$, $C_2O_4^{2-}$, Br^- , I^-	٣
SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$	٢
Co^{2+} , Fe^{2+} , $Fe^{3+(a)}$, Cr^{3+} PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	١
Cd^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} Zn^{2+} , Hg^{1+}	٠/٥

۳-۲-۱۶- اندازه‌گیری سیانید در نمونه‌های حقیقی

به‌منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در این پروژه برای اندازه‌گیری سیانید در نمونه‌های حقیقی، از نمونه‌های آب شهر شاهرود و آب رودخانه هراز استفاده شد.

روش کار به‌این صورت بوده که مقادیر مشخصی از سیانید به آب شهر و آب رودخانه اضافه گردید تا نمونه‌های مورد تجزیه به‌دست آیند. این نمونه‌ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفتند و سیانید موجود در آنها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری ۵ بار تکرار شد و در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۳۰) آمده است.

جدول (۳-۳۰)-نتایج حاصل از اندازه‌گیری سیانید در آب شهر و آب رودخانه

نمونه	مس (II) اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	مس (II) اندازه‌گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	٪RSD (n=5)	درصد بازیافت
آب شهر	۱۰۰	۹۷	۵/۱	۹۷/۰
	۵۰۰	۴۹۷	۰/۸۷	۹۹/۴
	۸۰۰	۸۰۳	۰/۵۷	۱۰۰/۴
آب رودخانه	۲۰۰	۲۰۵	۳/۲	۱۰۲/۵
	۳۰۰	۳۰۶	۲/۳	۱۰۲/۰
	۴۰۰	۴۰۸	۲/۶	۱۰۲/۰

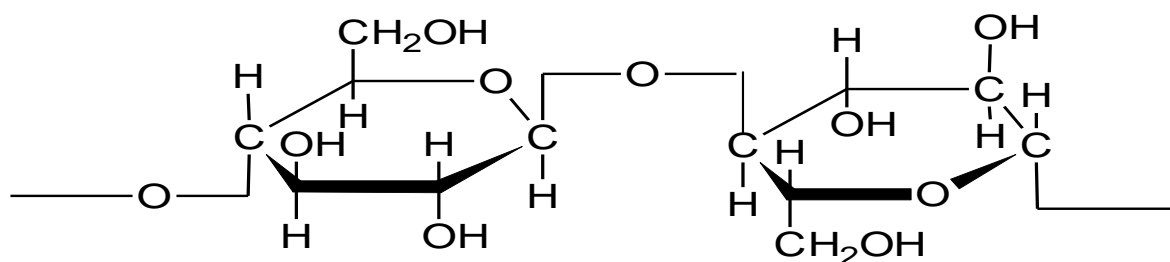
فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

در سال‌های اخیر، تهیه و ساخت حسگرهای شیمیایی نوری برای اندازه‌گیری عناصر در مقادیر ناچیز بسیار مورد توجه شیمی‌دانان تجزیه بوده است. امتیازات ویژه‌ای از قبیل اندازه کوچک، شیوه آسان ساخت و تهیه، قیمت ارزان، عدم مزاحمت‌های الکتریکی و عدم احتیاج به عنصر مرجع برای اندازه‌گیری سبب توسعه استفاده از این حسگرها بوده است.

اساس کار حسگرهای نوری به این صورت است که یک واکنشگر روی یک بستر پلیمری تثبیت می‌شود. بستر پلیمری انتخاب شده باید به گونه‌ای باشد که اولاً برهم‌کنش واکنشگر با آن به اندازه‌ای محکم و قوی باشد که در طول اندازه‌گیری از روی آن جدا نشود و ثانیاً در طی فرایند تثبیت، مراکز مورد نیاز برای تشکیل کمپلکس در واکنشگر مورد نظر اشغال نشود. در این پروژه از فیلم پلیمری استات سلولز به عنوان بستر مناسب برای تثبیت واکنشگر استفاده شده است. خواصی از قبیل قیمت ارزان و مناسب، نفوذپذیری بالا نسبت به آب و ظرفیت بالای جذب واکنشگر به دلیل وجود تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل در سطح، دلایل انتخاب این بستر می‌باشند. شکل (۴-۱) ساختار شیمیایی سلولز را نشان می‌دهد. اکثر واکنشگرهای

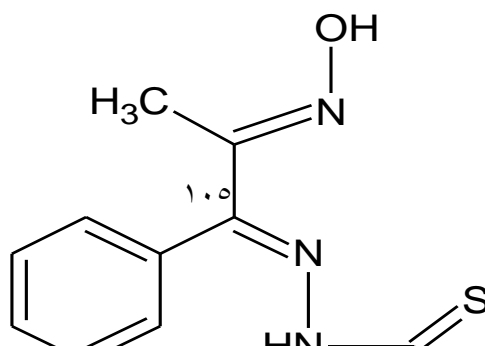
مورد استفاده در تهیه حسگرهای نوری، شناساگرهای رنگی آلی از نوع درشت حلقه‌ها هستند که در اثر واکنش با آنالیت مورد اندازه‌گیری، کمپلکس رنگی تشکیل می‌دهند و سبب تغییراتی در جذب یا فلورسانس می‌شوند.



شکل (۴-۱)- ساختمان شیمیایی سلولز

۴-۱- حسگر پیشنهادی برای اندازه‌گیری مس (II)

۱- فنیل-۲ و ۱- پروپان دی ان-۲ اکسیم تیو سمی کربازون (یا PPDOT) که ساختمان آن در شکل (۲-۴) نمایش داده شده است، به عنوان یک واکنشگر بسیار حساس نسبت به مس(II) از طریق تثبیت آن بر روی یک فیلم پلیمری سلولزی، برای ساخت یک حسگر نوری در این پروژه به کار برده شده است. کمپلکسی که لیکاند PPDOT در حالت محلول با مس(II) تشکیل می‌دهد ۲۴ ساعت پایدار است و ثابت پایداری آن برابر $۸/۲۵ \times ۱۰^۷$ است. جذب مولی کمپلکس مس(II) با PPDOT برابر $۵/۵۶ \times ۱۰^۳$ لیتر بر مول بر سانتیمتر می‌باشد [۲۱۲] کمپلکس مربوطه ۱:۲ است [۲۱۲]. کمپلکس $Cu(PPDOT)_2$ در حالت محلول در شکل (۳-۴) نمایش داده شده است. با توجه به شکل، ماکزیمم جذب مربوط به کمپلکس در حالت محلول، در طول موج ۴۷۰ نانومتر مشاهده می‌شود.

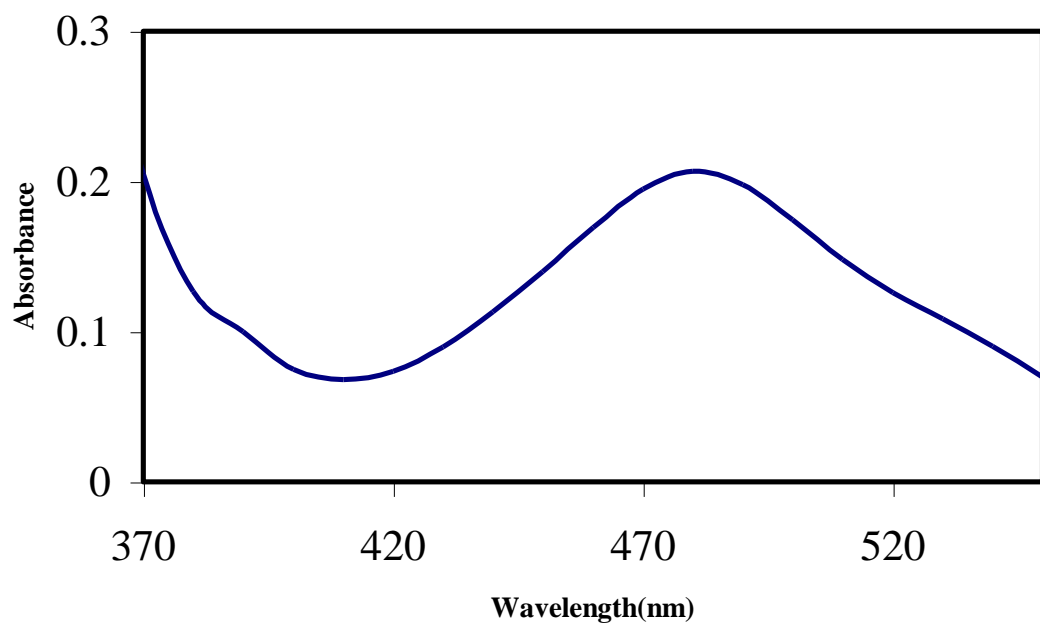


شکل (۲-۴)- ساختمان شیمیایی لیگاند PPDOT

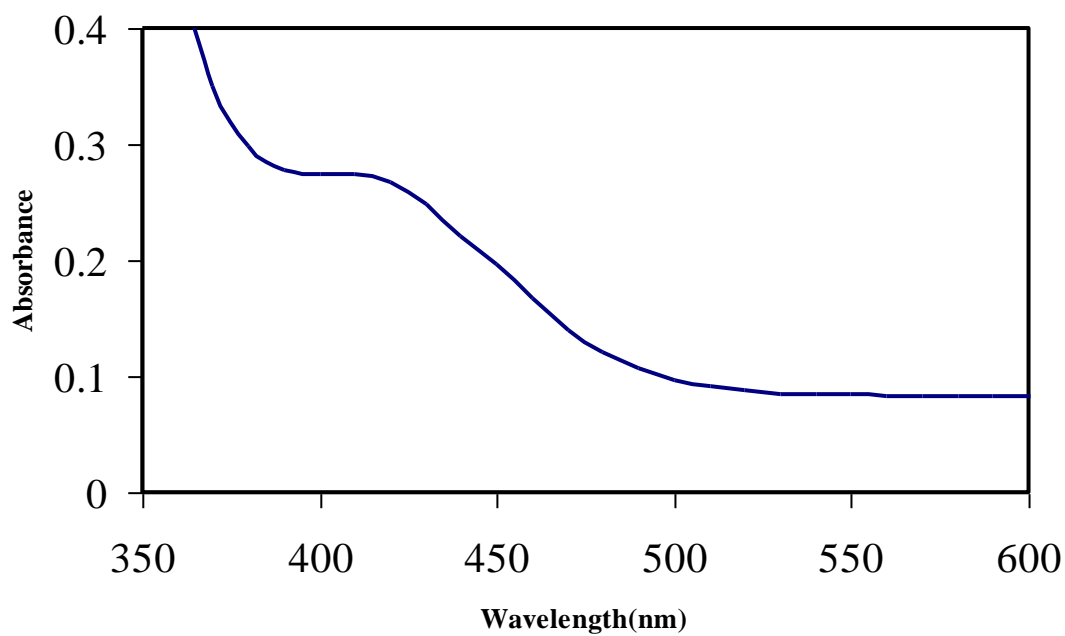
مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان داد که PPDOT در حضور اتیلن‌دی‌آمین می‌تواند روی پلیمر استات سلولز تثبیت شود. احتمالاً این تثبیت از طریق پیوند کووالانسی صورت می‌گیرد. طیف کمپلکس PPDOT با مس (II) که روی فیلم تشکیل شده در شکل (۴-۴) نمایش داده شده است. ماکزیمم جذب کمپلکس در طول موج ۴۰۱ نانومتر مشاهده می‌شود. این جابجایی طول موج تأییدی بر تشکیل پیوند کووالانسی است. با توجه به گزارش‌های موجود، در این نوع تثبیت، پیوند کووالانسی بین گروه‌های OH- سطح سلولز و NH₂- مولکول واکنشگر تشکیل می‌شود. [۲۱۵].

۴-۱-۱- بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی

نتایج بررسی pH موجود در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) نشان می‌دهند که در pH=۵/۸، بیشترین حساسیت بدست می‌آید. در محیط اسیدی PPDOT پروتونه می‌شود و تمایل برای تشکیل کمپلکس کاهش می‌یابد. در pH های بالاتر که تفکیک پروتون صورت می‌گیرد، شرایط برای کئوردینه شدن لیگاند با یون مس (II) فراهم می‌گردد و در نتیجه جذب افزایش می‌یابد. در pH های بالاتر از ۵/۸ و pH های بازی رقابت یونهای OH⁻ با واکنشگر موجود در روی سطح، برای تشکیل کمپلکس با یونهای مس (II) سبب کاهش پاسخ حسگر می‌شود.



شکل (۳-۴)-طیف جذبی لیگاند PPDOT با مس(II) در حالت محلول



شکل (۴-۴)-طیف کمپلکس Cu-PPDOT روی مسگر

اثر نوع بافر بر شدت پاسخ در $\text{pH}=5/8$ بافرهای فتالاتی، سیتراتی، فسفاتتی و استاتی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج موجود در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۳) نشان می‌دهند که شدت پاسخ در بافر فسفاتتی، فتالاتی و سیتراتی نسبت به استاتی کمتر است که احتمالاً به خاطر توانایی آنیونهای فتالات، فسفات و سیترات در تشکیل کمپلکسهای احتمالی با یون مس (II) می‌باشد. بیشترین جذب متعلق به بافر استاتی می‌باشد. بنابراین بافر استاتی به عنوان بهترین محیط بافری استفاده گردید.

تأثیر غلظت واکنشگر PPDOT به عنوان عامل کمپلکس دهنده در دامنه غلظتی $2/5 \times 10^{-3}$ - $7/0 \times 10^{-2}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۴-۳) نشان می‌دهند که افزایش غلظت واکنشگر تا غلظت $5/0 \times 10^{-2}$ مولار سبب افزایش پاسخ می‌شود و بعد از آن پاسخ تقریباً ثابت

می‌ماند. با افزایش غلظت تا $5/0 \times 10^{-2}$ مولار، واکنشگر کاملاً سطح فیلم پلیمری را می‌پوشاند و با افزایش بیشتر غلظت واکنشگر، تثبیت بیشتری صورت نمی‌گیرد زیرا سطح فیلم کاملاً پوشش داده شده است.

زمان تثبیت پارامتر بعدی است که مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به جدول (۴-۳) و شکل (۵-۳) در صورتی که فرایند تثبیت در شرایط مذکور بیشتر از ۵ دقیقه صورت گیرد، پاسخ حسگر ثابت می‌ماند. به نظر می‌رسد در مدت ۵ دقیقه حداکثر مقدار واکنشگر PPDOT روی غشاء پلیمری می‌نشیند و بعد از این مدت مکان فعال جهت ایجاد پیوند PPDOT با پلیمر سلولز باقی نمی‌ماند.

زمان پاسخ پارامتری است که در نهایت مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج جدول (۵-۳) و شکل (۶-۳)، پس از گذشت ۸ دقیقه تماس حسگر با محلول مس (II) پاسخ تولید شده ثابت می‌گردد که نشان‌دهنده برقراری تعادل بین محلول و واکنشگر موجود در حسگر است.

۴-۱-۲- ارقام شایستگی روش ۱۵۳

همانطور که در بخش (۳-۱-۸) توضیح داده شد اندازه‌گیری سیگنالهای جذبی در طول موج ۴۰۱ نانومتر، یک معیار مناسب برای رسم منحنی درجه‌بندی در نظر گرفته شد. مطابق با شکل (۳-۸) منحنی

درجه‌بندی مذکور در ناحیه غلظتی $2/0 \times 10^{-4}$ - $8/0 \times 10^{-6}$ مولار (معادل ۱۲/۷ - ۰/۵۱ قسمت در میلیون) خطی می‌باشد و در این ناحیه رابطه بین سیگنالهای بدست آمده و غلظت مس (II) از معادله زیر تبعیت می‌کند:

$$\Delta A = 1191 [Cu^{2+}] + 0/048$$

حد تشخیص اندازه‌گیری مس (II) با این روش برابر $7/5 \times 10^{-6}$ مولار (معادل ۰/۴۸ قسمت در میلیون) بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی حاصل از اندازه‌گیری‌های تکراری محلول‌هایی با غلظت $2/0 \times 10^{-1}$ ، $5/2 \times 10^{-4}$ و $8/0 \times 10^{-6}$ مولار به ترتیب برابر با ۳/۰، ۵/۲، ۸/۰۴ درصد بدست آمد که نشان دهنده دقت خوب روش می‌باشد.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری روشی پیشنهادی در بخش (۳-۱-۱۴)، با ساختن ۳۲ حسگر طی چهار روز متفاوت (هر روز ۸ عدد) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج جدول (۳-۱۱) با به کار بردن آزمون F، ثابت شد حسگرها به صورت تکرارپذیر و تکثیرپذیر تهیه شده‌اند.

نتایج جدول (۳-۱۴) بیانگر کارایی حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری مس (II) در حضور آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف است. مزاحمت کاتیون‌هایی از قبیل جیوه، نقره، کبالت، آهن و نیکل به علت تمایل آنها به تشکیل کمپلکس با PPDOT می‌باشد که مزاحمت آنها به وسیله عوامل پوشاننده مناسب حذف شده است. در نتیجه روش پیشنهادی از گزینش‌پذیری خوبی برخوردار است.

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در آنالیز نمونه‌های حقیقی اندازه‌گیری مس (II) در نمونه‌های آب شهر و دو آلیاژ سنتزی نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مطابق با داده‌های گزارش شده در جدول‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) نتایج رضایت‌بخشی از این اندازه‌گیری‌ها به دست آمده است.

۴-۱-۳- بازیابی حسگرهای ساخته شده

همان طور که در بخش (۳-۱-۱۱) توضیح داده شد، تیواوره ۵ درصد برای بازیابی حسگر مناسب است. با توجه به نتایج جدول (۳-۸) و شکل (۳-۹)، بعد از ۶ مرتبه استفاده از حسگر تهیه شده، سیگنال در حدود ۶ درصد کاهش می‌یابد که این موضوع به جدا شدن واکنشگر PPDOT از سطح حسگر طی بازیابی متعدد مربوط می‌شود. در نتیجه یک حسگر را می‌توان با بازیابی به وسیله تیواوره ۵ درصد حداکثر ۶ مرتبه مورد استفاده قرار داد.

۴-۱-۴- پایداری حسگر

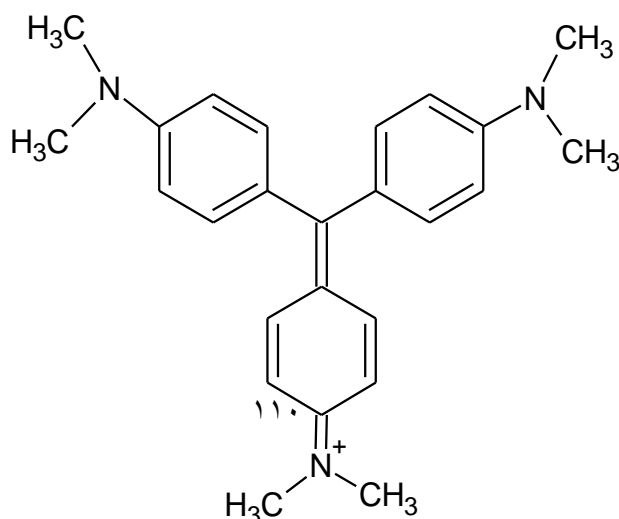
اگر حسگر ساخته شده پس از اندازه‌گیری مس (II) در آب مقطر قرار گیرد، با توجه به نتایج جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۰) این حسگر به مدت ۲۰ روز پایدار بوده و سیگنال آن تقریباً ثابت است. میانگین سیگنال پاسخ طی بیست روز ($n=20$) برابر $0/443$ با انحراف استاندارد $0/003 \pm$ بوده است. این نتیجه نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده از پایداری بسیار خوبی برخوردار است و می‌تواند در تجزیه میدانی مورد استفاده قرار گیرد.

۴-۱-۵- زمان عمر حسگر

در صورتیکه حسگر ساخته شده، بلافاصله پس از آماده شدن در محلول بافر استاتی با $pH=5/8$ قرار گیرد در طول مدت سه هفته نتایج تکرار پذیری بدست می‌آید. مطابق نتایج تجربی موجود در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۱) پس از سه هفته پاسخ حسگر ۵ درصد کاهش می‌یابد که این کاهش سیگنال به دلیل ریزش واکنشگر PPDOT از روی سطح حسگر و یا تجزیه نوری این واکنشگر بوده است. در نتیجه حسگر ساخته شده می‌تواند بدون تغییر در ساختار آن به مدت سه هفته در محیط بافری $pH=5/8$ نگهداری شود.

۴-۲- حسگر پیشنهادی برای اندازه‌گیری سیانید

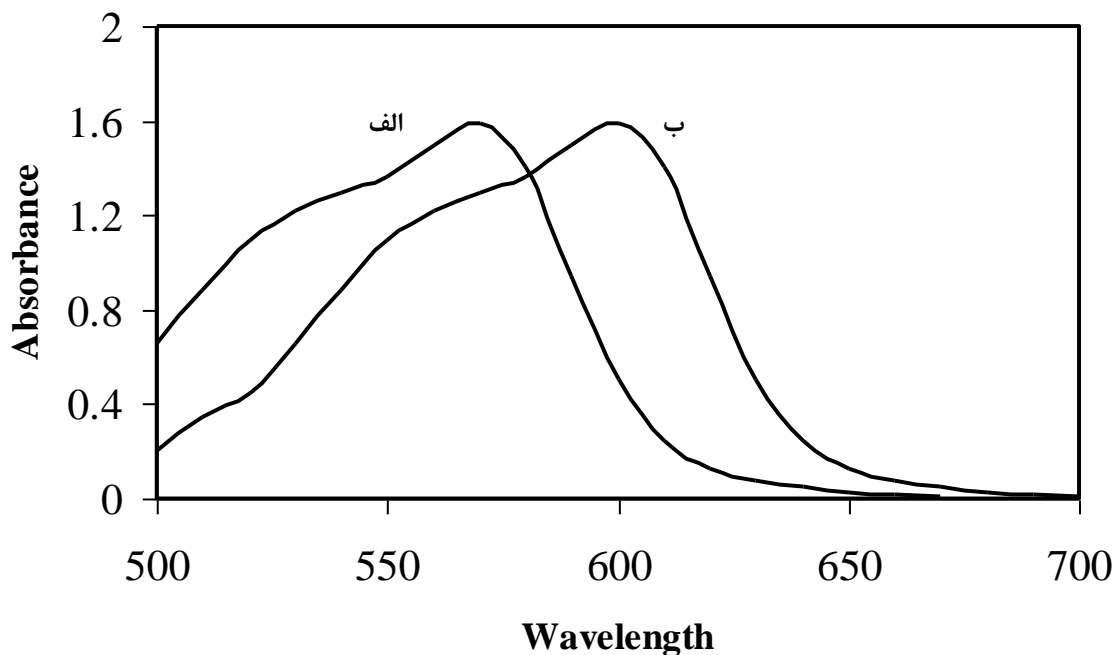
کریستال ویولت که ساختمان آن در شکل (۴-۵) نشان داده شده است، در تجزیه به عنوان شناساگر اسید و باز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱۶]. همچنین به عنوان شناساگر برای اندازه‌گیری کاتالیکی نیتريت‌ها کاربرد دارد [۲۱۷]. در این پروژه کریستال ویولت به عنوان واکنشگر در اندازه‌گیری سیانید بر روی غشاء پلیمری سلولز تثبیت شده است. طیف کریستال ویولت محلول و همچنین طیف کریستال ویولت تثبیت شده روی غشاء



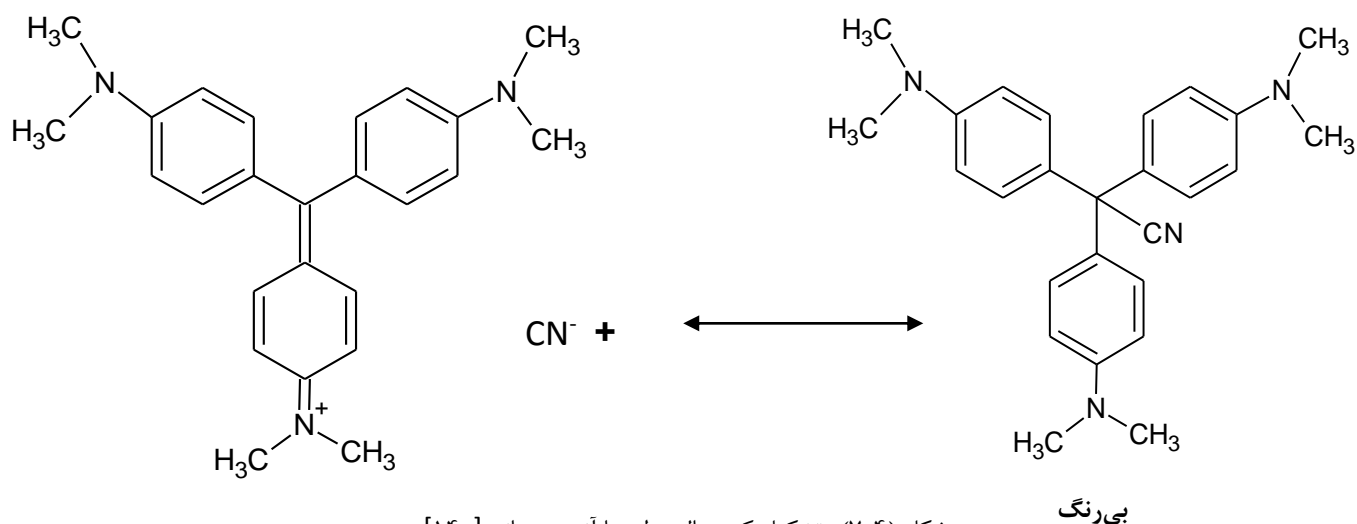
شکل (۴-۵)-ساختمان شیمیایی کریستال ویولت [۱۴۰]

پلیمری در شکل (۴-۶) نمایش داده شده است. با توجه به شکل (۴-۶-الف)، ماکزیمم جذب محلول کریستال ویولت در طول موج ۵۸۰ نانومتر مشاهده می‌شود، درحالی‌که طول موج ماکزیمم جذب کریستال ویولت در حالت تثبیت شده در ۶۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود شکل (۴-۶-ب). جابجایی قرمز در طیف حالت تثبیت شده نسبت به محلول، نشان‌دهنده این موضوع است که کنفورماسیون ساختمان رنگ تثبیت شده، مسطح‌تر از حالت محلول بوده و این امر دلیلی بر تثبیت رنگ بر سطح پلیمر سلولزاستات است.

یک مولکول کریستال ویولت با یک یون سیانید تشکیل کمپلکس می‌دهد، با توجه به اینکه ساختار رزونانسی کریستال ویولت در اثر این واکنش از بین می‌رود لذا میزان جذب کریستال ویولت تثبیت شده در طول موج ۶۰۰ نانومتر کاهش می‌یابد شکل (۳-۱۳). بنابراین کاهش در میزان جذب در طول موج ۶۰۰ نانومتر به عنوان یک سیگنال تجزیه‌ای مناسب برای اندازه‌گیری سیانید می‌باشد. واکنش احتمالی سیانید با کریستال ویولت را در شکل (۴-۷) نمایش داده شده است.



شکل (۴-۶) - (الف): طیف کریستال ویولت محلول. (ب): طیف کریستال ویولت تثبیت شده



۴-۲-۱- بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای تجربی

برای بررسی اثر pH محیط بر کاهش جذب از بافر استاتی استفاده گردید. نتایج موجود در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۱۴) نشان می‌دهند که در pH=۵/۴، بیشترین حساسیت بدست می‌آید. در pHهای پایینتر، H⁺ با واکنشگر برای واکنش با آنیون سیانید رقابت می‌کند و سبب کاهش غلظت سیانید و در نتیجه کاهش پاسخ حسگر می‌شود. در pHهای بالاتر از ۵/۴ و در pHهای بازی، سرعت واکنش سیانید با واکنشگر موجود در روی سطح کاهش می‌یابد و با توجه به اینکه کاهش جذب در یک فاصله زمانی ثابت اندازه‌گیری می‌شود لذا حساسیت کاهش می‌یابد.

اثر نوع بافر بر پاسخ حسگر در pH=۵/۴ با بافرهای فتالاتی، فسفات و استاتی مورد آزمایش قرار گرفت. با توجه به نتایج موجود در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۵) استفاده از بافر فسفات سبب کاهش پاسخ می‌شود که احتمالاً به دلیل واکنش سیانید با فسفات است. پاسخ حسگر در محیط بافری استاتی و فتالاتی

تفاوت کمی دارد، اما به دلیل اینکه سیگنال حسگر در محیط بافری استاتی اندکی بیشتر است، بافر استاتی به عنوان بهترین محیط بافری انتخاب شد.

تاثیر غلظت واکنشگر کریستال ویولت به عنوان واکنشگر تثبیت شونده در دامنه غلظتی $10^{-4} \times 1/0$ - $2/4 \times 10^{-3}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۶) نشان داده می-دهند با افزایش غلظت واکنشگر تا غلظت $1/8 \times 10^{-3}$ مولار، کاملاً سطح فیلم پلیمری با واکنشگر پوشانده می شود و با افزایش بیشتر غلظت واکنشگر، تثبیت بیشتری صورت نمی گیرد.

زمان تثبیت پارامتر مهمی در ساخت حسگر نوری است که در زمانهای ۵-۱ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت با توجه به نتایج تجربی در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۷) در صورتیکه فرایند تثبیت بیشتر از ۳ دقیقه صورت گیرد، پاسخ حسگر ثابت می ماند. حداکثر مقدار واکنشگر کریستال ویولت در مدت ۳ دقیقه روی سطح پلیمر می نشیند و بعد از این مدت واکنشگر PPDOT مکان فعال جهت ایجاد پیوند با پلیمر نمی یابد.

با توجه به نتایج تجربی زمان پاسخ. در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۱۸) پس از گذشت ۴ دقیقه تماس حسگر با محلول سیانید، پاسخ تولید شده ثابت می گردد که نشان دهنده برقراری تعادل بین محلول و واکنشگر موجود در روی حسگر است.

۴-۲-۲-۴-ارقام شایستگی روش

همانطور که در بخش (۳-۲-۸) توضیح داده شد، اندازه گیری سیگنالهای جذبی در طول موج ۶۰۰ نانومتر، یک معیار مناسب برای رسم منحنی درجه بندی در نظر گرفته شد. مطابق شکل (۳-۲۰) منحنی درجه بندی مذکور در ناحیه غلظتی ۵۰-۸۵۰ میلی گرم بر لیتر خطی می باشد و در این ناحیه رابطه بین سیگنالهای بدست آمده و غلظت سیانید از معادله زیر تبعیت می کند:

$$\Delta A = 0.0006[\text{CN}^-] + 0.0001$$

حد تشخیص اندازه گیری سیانید با این روش برابر با ۵/۵ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی حاصل از شش اندازه گیری تکراری محلولهایی با غلظت ۵۰۰، ۲۰۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۸۵، ۲/۹ و ۴/۷ درصد بدست آمد که نشان دهنده دقت خوب روش می باشد.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری روش پیشنهادی در بخش (۳-۲-۱۴) با ساختن ۳۲ حسگر طی چهار روز متفاوت (هر روز ۸ عدد) مورد بررسی قرار گرفت. آزمون F در مورد نتایج تجربی موجود در جدول‌های (۳-۲۷) و (۳-۲۸) نشان می‌دهند حسگرها به صورت تکرارپذیر و تکثیرپذیر تهیه شده‌اند.

نتایج جدول (۳-۲۹) بیانگر کارایی حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری سیانید در حضور آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف است. مزاحمت کاتیون‌ها به دلیل تمایل آنها به تشکیل کمپلکس با CN^- می‌باشد و مزاحمت آنیون‌ها به دلیل تمایل آنها به تشکیل کمپلکس با واکنشگر کریستال ویولت در روی سطح حسگر است. کاتیون‌ها و آنیون‌های مزاحم تا حدی توسط عوامل پوشاننده مناسب حذف شده‌اند که نشان‌دهنده گزینش‌پذیری نسبتاً خوب روش پیشنهادی است.

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در آنالیز نمونه‌های حقیقی، اندازه‌گیری سیانید در نمونه‌های آب شهر و آب رودخانه مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مطابق با داده‌های گزارش شده در جدول (۳-۳۰) نتایج رضایت‌بخشی از این اندازه‌گیری‌ها بدست آمد.

۴-۲-۳- باز یابی حسگرهای ساخته شده

با توجه به بررسی انجام شده که در بخش (۳-۲-۱۱) توضیح داده شده است، کریستال ویولت با غلظت 10^{-4} مولار (حلال آب) برای باز یابی حسگر مناسب است. با توجه به نتایج جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۲۱) بعد از ۹ مرتبه استفاده از حسگر تهیه شده سیگنال در حدود ۶ درصد کاهش می‌یابد. این کاهش پاسخ به این دلیل است که در اثر واکنش کریستال ویولت محلول با سیانید موجود در روی سطح حسگر کارایی حسگر کاهش می‌یابد. بنابراین یک حسگر تهیه شده را می‌توان حداکثر ۹ مرتبه مورد استفاده قرار داد.

۴-۲-۴- پایداری حسگر

اگر حسگر ساخته شده که برای اندازه‌گیری سیانید به کار رفته، در آب مقطر قرار گیرد مطابق نتایج جدول (۳-۲۵) و شکل (۳-۲۲) به مدت ۲۵ روز پایدار بوده و سیگنال آن تقریباً ثابت است. میانگین سیگنال پاسخ طی ۲۵ روز ($n=25$) برابر 0.307 با انحراف استاندارد ± 0.003 بوده است. این نتیجه نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده از پایداری بسیار خوبی برخوردار است. و می‌توان از این حسگر در آزمایشات میدانی استفاده کرد.

۴-۲-۵- زمان عمر حسگر

در صورتیکه حسگر ساخته شده، بلافاصله پس از آماده شدن در آب مقطر قرار گیرد در طول مدت پنج هفته نتایج تکرارپذیری بدست می‌آید. با توجه به نتایج جدول (۳-۲۶) و شکل (۳-۲۳) پس از پنج هفته پاسخ حسگر ۵ درصد کاهش می‌یابد که این کاهش سیگنال به دلیل ریزش واکنشگر کریستال ویولت از روی سطح حسگر بوده است. در نتیجه حسگر ساخته شده را می‌توان به مدت ۵ هفته، بدون تغییر در ساختار آن در آب مقطر نگهداری کرد.

۴-۳- نتیجه‌گیری

به دلیل نیاز به روشهای حساس و ساده و ارزان قیمت برای اندازه‌گیری گونه‌های مختلف در شیمی تجزیه، مطالعه در زمینه روشهای حسگری نوری و توسعه و گسترش این روشها مورد توجه زیادی می‌باشد. به کار بردن سایر واکنشگرها و شناساگرها می‌تواند گامی در تهیه و ساخت حسگرهای حساس به سایر گونه‌ها باشد. همچنین کاربرد آنزیمها و آنتی‌بادیها به عنوان عناصر حسگر می‌تواند منجر به ساخت زیست‌حسگرهای حساس بیولوژیکی شود.

۴-۴- آینده‌نگری

به منظور افزایش سرعت و کاهش زمان آنالیز، طراحی و ساخت سلهای جاری و استفاده از آنها می‌تواند راهکار مناسبی باشد. همچنین استفاده از واکنشگرهایی که اندازه‌گیری همزمان گونه‌ها را با استفاده از حسگرهای نوری ممکن سازند، مد نظر می‌باشد. علاوه بر این تهیه حسگرهای قابل حمل و تجاری از اهداف فعالیت در این زمینه است.

Abstract:

The aim of this investigation is designing optical sensors for determination of Cu(II) and CN⁻ ions.

The first sensor has been designed for determination of copper(II). New chromogenic reagent 1-phenyl-1,2-propanedione-2-oxime thiosemi-carbazone (PPDOT) has been synthesized and utilized to prepare a novel sensing membrane (optode) for determination of copper (II) by immobilizing on

triacetylcellulose membrane. The sensing mechanism involves the complex formation between Cu(II) and immobilized PPDOT at pH=5.8, which results in the absorbance increasing at 401 nm. The sensor shows sufficient repeatability, reproducibility, operational lifetime of 3 weeks, and a response of less than 10 min. Cu(II) can be determined in the range between 8.0×10^{-6} and 2.0×10^{-4} mol l⁻¹ with a detection limit of 7.55×10^{-6} mol l⁻¹ with a response time of 8 min. The sensor can be regenerated by placing the film onto a 5% thiourea solution for 5 min and then washing with water. Most commonly coexisting ions do not interfere with the Cu(II) assay. This sensor was used for the determination of copper ion in water and alloy samples with satisfactory results.

The second sensor has been designed for determination of free cyanide. This sensor is based on immobilization of crystal violet on a triacetylcellulose membrane. Cyanide ion reacts with the immobilized crystal violet at pH=5.4 and causes a decrease in the absorbance of the film at 600 nm. The sensor shows sufficient repeatability, reproducibility, operational lifetime of 5 weeks, and a response of less than 5 min. This sensing phase has a linear range of 50-850 mgL⁻¹ for CN⁻ ions with a limit of detection of 5.5 mgL⁻¹ with a response time of 4 min. The sensor can be regenerated by placing the film onto a 10⁻⁴M crystal violet solution for 30 sec and then washing with water. The sensor was applied to determination of cyanide in river and tap water.

Keywords: Optical sensor, Absorbance, PPDOT, Cu(II), Crystal violet, Cyanide.

مراجع

[1]- <http://Fa.Wikipedia.Org/Wiki/U>.

[۲]- م. کوفی، مفاهیم شیمی فلز های واسطه، انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۷۵.

[۳]- اف. آ. کاتن و ج. ویلکنسون، ترجمه م. عابدینی، ی. فرهنگی و م. ارجمند، مبانی شیمی معدنی، مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۳.

- [4]-L. S. Clesceri, A. E. Greenberg and R. R. Trussell, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, Washington, DC, 1989.
- [5]-A. E. Lindsay, A. R. Greenbaum and D. Hare, *Anal. Chim. Acta*, 511 (2004) 185.
- [6]-W. J. Williams, "Handbook of Anion Determination", Butterworth and Co. (Publishers) Ltd., UK, 1979.
- [7]-C. Knowles, *Bacteriol. Rev.*, 40 (1976) 652.
- [8]-Guidelines for Drinking-Water Quality, in: *Health Criteria and Supporting Information*, 2 (1996) 949.
- [9]-M. Noroozifar, M. Khorasani-Motlagh, R.Zare-Dorabei, *Talanta*, 12 (2007) 1773.
- [10]-A. Akcil, *Miner Eng.*, 15 (2002) 695.
- [11]-N. Zhou, Z. Qiang-Ju, R. Qiang-Yu, X. Zhang-Yao and Z. Ren-Lu, *Talanta*, 28 (1990) 701.
- [12]-Sh. Li, Shengquan Li and A. Chen, *Talanta*, 31 (1993) 1085.
- [13]-M. I. Prodromidis, C. D. Stalikas and M. I. Karayannis, *Talanta*, 37(1994) 1645.
- [14]-L. B. Bjorkland and G. M. Morrison, *Anal. Chim. Acta*, 398 (1997) 259.
- [15]-N. K. Agnihotri, V. K. Singh and H. B. Singh, *Talanta*, 45 (1997) 331.
- [16]-J. F. Van Staden and A. Botha, *Talanta*, 49 (1999) 1099.
- [17]-M. Thakur and M. K. Deb, *Talanta*, 49 (1999) 561.
- [18]-S. Nohut and S. Karabocek, "Pharmaceutical and Biomedical Analysis", 20 (1999) 309.
- [19]-M. A. Taher, *Anal. Chim. Acta*, 408 (2000) 153.
- [20]-W. Winkler, A. Arenhovel-Pacula, *Talanta*, 53 (2000) 277.
- [21]-R. Chaisuksant, W. Palkawong-na-ayuthaya, K. Grudpan, *Talanta*, 53 (2000) 579.
- [22]-R. J. Cassella, *J. Microchem.*, 72 (2002) 17.
- [23]-P. Rumorio and V. Cerda, *Anal. Chim. Acta*, 486 (2003) 227.
- [24]-A. Asan, I. Isilak, M. Andac and F. Yilmoz, *Talanta*, 60 (2003) 861.
- [25]-J. Pinto, C. Moreno and M. Garcia-Vargas, *Talanta*, 64 (2004) 562.
- [26]-D. M. Magni, A. C. Olivieri and A. L. Bonivardi, *Anal. Chim. Acta*, 528 (2005) 275.

- [27]-L. Morales, M. Inestoral and M. J. Alvarez, *Talanta*, 74 (2007) 110.
- [28]-D. Fu and D. Yuan, *Spectrochim. Acta*, 66 (2007) 434.
- [29]-A. A. Ensafi and S. Abbasi, *J. Microchem.*, 64 (2000) 195.
- [30]-M. H. Pournaghi-azar and H. Dastangoo, *J. Microchem.*, 64 (2000) 194.
- [31]-T. Khayamion, A. A. Ensafi and M. Atabati, *J. Microchem.*, 65 (2000) 347.
- [32]-A. Abbaspour and S. M. Moosavi, *Talanta*, 56 (2002) 91
- [33]-K. C. Honeychurch, D. M. Hawkins, J. P. Hartand and D. C. Cowell, *Talanta*, 57 (2002) 565.
- [34]- S. K. Alpat, V. Yuksel and H. Akcay, *Electrochem. Commun.*, 7 (2005) 130.
- [35]-A. Profumo, D. Merli and M. Pesarento, *Anal. Chim. Acta*, 557 (2006) 45.
- [36]-T. G. Diaz, A. Gaiberteau, M. D. Lopez Soto and J. Mrtiz, *Food Chem.*, 96 (2006) 156.
- [37]-A. Mohadesi and M. A. Taher, *Talanta*, 72 (2007) 95.
- [38]-E. M. Moraes, A. B. Costa, J. S. Barin, V. L. Dressler, J. N. Gottfried Paniz and A. F. Martins, *Spectrochim. Acta B*, 56 (2001) 1875.
- [39]-J. L. Manzoori and A. Bavili-Tabrizi, *J. MicroChem.*, 72 (2002)7.
- [40]-L. F. Almedia, V. L. Martins, E. C. Silva, P. N. Tales Moreira and M. C. Ugulino Araujo, *Anal. Chim. Acta*, 486 (2003) 143.
- [41]-E. Matosa, L. T. Kubota and S. Cadore, *Talanta*, 60 (2003) 1105.
- [42]-N. Tokman, S. Akman and C. Ozeroglu, *Talanta*, 63 (2004) 699.
- [43]-B. F. Reis, M. Knochen, G. Pignalosa, N. Cabrera and J. Giglio, *Talanta*, 64 (2004) 1220.
- [44]-G. Doner and A. Ege, *Anal. Chim. Acta*, 547 (2005) 14.
- [45]-A. N. Anthemidis, K. Loanna and G. Loonnou, *Anal. Chim. Acta*, 567 (2006) 126.
- [46]-J. guo CHEN, H. Wu CHEN, S. hong CHEN, L. LIN and Y. Ying ZHONG, *Chem. Res. in Chin. Univ.*, 23 (2007) 143.
- [47]-Y. Liang Yu, Z. Du and J. Hua Wang, *Chin. J. of Anal. Chem.*, 35 (2007) 431.
- [48]- E. A. Takara, S. D. Pasini-Cabello, S. Cerutti, J. A. Gasquez and L. D. Martinez, *J. Pharm. and Biomed. Anal.*, 39 (2005) 735.

- [49]- Z. Kowalewska, A. Ruszczynska and E. Bulska, *Spectrochim. Acta* , 60 (2005) 351.
- [50]-C. Sanchez-Pedreno, J. A. Ortuno, M. I. Albero, M. S. Garcia and J. C. Garcia Delas Bayonas, *J. Anal. Chem.*, 366 (2000) 811.
- [51]-N. Alizadeh, A. Moemeni and M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta*, 464 (2002) 187.
- [52]-T. J. Sands, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, J. R. Farrel, P. J. Les and S. D. Kolev, *Sens. Actuators B*, 85 (2002) 33.
- [53]-T. Mayr, I. Klimant, O. S. Wolfbeis and T. Werner. *Anal. Chim. Acta*, 462 (2002) 1.
- [54]-L. D. Coe and Ch. J. Belmonte, *Talanta*, 58 (2002) 1063.
- [55]-T. Mayr and T. Werner, *Analyst*, 127 (2002) 248.
- [56]-N. Mahendra, Ph. Gangaiya, S. Sotheeswaran and R. Narayanaswamy, *Sens. Actuators B*, 90 (2003) 118.
- [57]-I. M. Steinberg, A. Lobnik and O. S. Wolfbeis, *Sens. Actuators B*, 90 (2003) 230.
- [58]-I. Qehme, B. Prokes, I. Murkovic, T. Werner, I. Klimant and S. Wolfbeis, *Anal. Chem.*, 350 (2004) 563.
- [59]-A. Safavi and M. Bagher, *Sens. Actuators B*, (2005) submitted.
- [60]-A. Safavi and M. Bagheri, *Sens. Actuators B*, 104 (2005) 6.
- [61]-x. b. Zhang, J. Peng, C. L. He, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Anal. Chim. Acta*, 189 (2006) 195.
- [62]-M. B. Gholivand, P. Niroomand, A. Yani and M. Joshagani, *Anal. Chim. Acta*, 538 (2005) 225.
- [63]-X. Bing Zhang, J. Peng, C. Lian He, G. Li Shen and Qin Yu, *Anal. Chim. Acta*, 567 (2006) 189.
- [64]- C. Cano-Raya, M. D. Fernandez-Ramos and L. F. Capitan-Vallvey, *Anal. Chim. Acta.*, 555 (2006) 299.
- [65]- J. Sheng Wu, P. Fei Wang, X. Hong Zhang and S. Kang Wu, *Spectrochim. Acta A*, 65 (2006) 749.
- [66]-H. Yang, Z. Qiang Liu, Z. Guozhou, E. Xianshi, F. You Li, Y. Kou Du, Tao Yi and C. Hai Huang, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 2911.
- [67]-R. Sundari, M. Ahmad, L. Yook Heng, *Sens. Actuators, B* , .113 (2006) 201.

- [68]-Y. Q. Weng, Y. L. Teng, F. Yue, Y. R. Zhang and B. H. Ye, *Inorg. Chem. Commun.*, (2007) 446.
- [69]-T. Leelasattarathkul, S. Liawruangrath, M. Rayanakorn, B. Liawruangrath, W. Oungpipat and N. Youngvises, *Talanta*, 72 (2007) 126.
- [70]-H. Ishii and K. Kohata, *Talanta* 38 (1991)511.
- [71]-J. A. Cox, H. L. Norak and R. M. Montgomery, *J.Chromatogr.*, 739 (1996) 229.
- [72]-A. T. Haj-Hussein, *Talanta* 44 (1997)545.
- [73]-M.Wang and D. L. Luo, *Chin. J. Anal. Chem.*, 28 (2000) 519.
- [74]-K. Geetha and N. Balasubramanian, *Anal. Lett.*, 34 (2001)2507.
- [75]-G. Drochioiu, *Talanta*, 56 (2002) 1163.
- [76]-B.Deep, N. Balasubramanian and K. S. Nagaraja, *Anal. Lett.*, 36 (2003) 2865.
- [77]-D. Cacac, H. Ashbaugh, N. Kouri, S. Bledsoe, S. Lancaster and S. Chalk, *Anal. Chim. Acta.*, 589 (2007) 137.
- [78]-T. Imanari, S. Tanabe and T. Toida, *Chem. Pharm. Bull.*, 30 (1982) 3800.
- [79]-Y.Suzuki and T .Inoue, *Bunseki Kagaku* 33 (1984) 425.
- [80]-J. W. O'Laughlin and M. W .Carpenter, *J Chromatogr.*, 386 (1987) 173.
- [81]-K.Gamoh and H. Sawamoto, *Anal .Sci.*, 4 (1988) 665.
- [82]-A. Sano, M. Takezawa and S. Takitani, *Biomed. Chromatogr.*, 3 (1989) 209.
- [83]-K. Gamoh and S. Imamichi, *Anal. Chim. Acta.*, 251 (1991) 255.
- [84]-K. Sumiyoshi, T. Yagi and H. Nakamura, *J. Chromatogr.*, 690 (1995) 77.
- [85]-J. A. Cox, H. L. Novak and R. M. Montgomery, *J. Chromatogr.*, 73 (1996) 229.
- [86]-C. Pohlandt, *S Afr. J. Chem.*, 37 (1984) 133.
- [87]-D. L .Wilson , and H. B. Durham and R .C. Thurnau, *LC–GC*, 4 (1986) 578.
- [88]-Y .Liu, R. D. Rocklin, R. J. Joyce and M. J. Doyle, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 766.
- [89]-P. A. Fagan and P. R. Haddad, *J. Chromatogr.*, 550 (1991) 559.
- [90]-P. R. Haddad and C. Kalambaheti, *Anal. Chim. Acta.*, 250 (1991) 21.

- [91]-K. Shen, Q. Liu, K. Zheng, *Yankuang Ceshi*, 10 (1991) 286.
- [92]-Y. Inoue, Y. Suzuki, M. Ando, *Bunseki Kagaku*, 42 (1993) 617.
- [93]-K. Fujimura, N. Watanabe, T. Sawada, *Bunseki Kagaku*, 43 (1994) 655.
- [94]-E. O. Otu, J. J. Byerley and C. W. Robinson, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 63 (1996) 81.
- [95]-T. T. Chritison and J. S. Rohrer, *J. Chromatogr.*, 1155 (2007) 31.
- [96]-T. Peng, R. Lu, *Huaxue Xuebao*, 40 (1982) 598.
- [97]-M. S. Na, Y. S. Kwon, M. Z. Czae, *Taehan Hwahakhoe Chi.*, 32 (1988) 130.
- [98]-D. Wu, Q. Sun, Y. Zhang, *Fenxi Huaxue*, 18 (1990) 557.
- [99]-N. A. Ulakhovich, D. Z. Zakieva, G. Yu, G. K. Galyametdinov, Bud-nikov, *Zh. Anal. Chim.*, 48 (1993) 1048.
- [100]-M. F. B. Sousa, O. E. S. Godinho and L. M. Aleixo, *Electroanalysis*, 7 (1995) 1095.
- [101]-A. Safavi, N. Maleki and H. R. Shahbaazi, *Anal. Chim. Acta.*, 503 (2004) 213.
- [102]-J. A. Polta and D. C. Johnson, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1373.
- [103]-A. G. Fogg and R. M. Alonso, *Analyst*, 112 (1987) 1071.
- [104]-S. D. Nikolic, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix and J. H. Nelson, *Analyst*, 117 (1992) 47.
- [105]-H. D. Suschke, H. Kaden, U. Enseleit, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 597.
- [106]-K. Kolodsick and T. Ramstad, *Anal. Chim. Acta* 313 (1995) 75.
- [107]-U. Backofen, F. H. Matysik, G. Werner, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356 (1996) 271.
- [108]-C. Giuriati, S. Cavallai, A. Gorni, D. Badocco and P. Pastore, *J. Chromatogra.*, 1023 (2004) 105.
- [109]-G. Hanagata, K. Ohzeki and T. Kambara, *Bull. Chem. Soc. Rev.*, 53 (1980) 3025.
- [110]-V. Stara, M. Kopanica, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 47 (1982) 2214.
- [111]-S. B. Adeloju and K. M. Gawne, *Anal. Chim. Acta.*, 188 (1986) 275.
- [112]-P. C. Do Nascimento and G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta*, 283 (1993) 755.
- [113]-G. Schwedt, P. C. Do Nascimento, *CLB Chem. Lab. Biotech.*, 48 (1997) 183.
- [114]-K. Toth, E. Pungor, *Anal. Chim. Acta.*, 51 (1970) 221.

- [115]-M. Mascini and A. Napoll, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 447.
- [116]-V. P. Guro, *Zavod. Lab.*, 47 (12)(1981) 18.
- [117]-K. Akiyama, M. Naashima, C. Okumoto, K. Terashima, T. Hogiwara, *Bunseki Kagaku*, 31 (1982) 402.
- [118]-G. T. Hefter, A. R. Longmore, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 16 (1984) 315.
- [119]-K. Zhou, X. Wang, D. Zhu, *Huaxue Shijie*, 28 (1987) 261.
- [120]-G. S. Vasilikiotis and J. A. Stratis, *J. Microchem.* 29 (1984) 209.
- [121]-X. B. Xu, T. M. Xu and Y. Z. Fang, *Talanta*, 31 (1984) 141.
- [122]-P. C. Do Nascimento and G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta*, 283 (1993) 755.
- [123]-F. T. Esmadi, M. Kharaof and A. S. Attiyat, *J. Flow. Injection Anal.*, 10(1993) 33.
- [124]-B. F. Barcelo, F. B. Serrat, R. M. Marin Saez and A. R. Mauri Aucejo, *Anal. Lett.*, 28 (1995) 2247.
- [125]-F. T. Esmadi, *J. Microchem.*, 54 (1996) 154.
- [126]-S. Bledsoe, S. Lancaster and S. Chalk, *Anal. Chim. Acta.*, 589 (2007) 137.
- [127]-G. Q. Gong, H. Zhao and L. F. Wang, *Anal. Lett.*, 27 (1994) 2797.
- [128]-E. Miralles, D. Prat, R. Compano and M. Granados, *Analyst*, 122 (1997) 553.
- [129]-A. E. Bentley and J. F. Alder, *Anal. Chim.*, 237 (1989) 63.
- [130]-M. K. Freeman and L. G. Bachas, *Anal. Chim. Acta.*, 242 (1990) 119.
- [131]-J. Lu, W. Qin, Z. Zhang, M. Feng and Y. Wang, *Anal. Chim. Acta.*, 304 (1995) 369.
- [132]-K. Ikebukuro, M. Shimomura, N. Onuma, A. Watanabe, Y. Nomura, K. Nakanishi, Y. Arikawa, I. Karube, *Anal. Chim. Acta.*, 329 (1996) 111.
- [133]-A. Mirmohseni, A. Alipour, *Sens. and Actuators B.*, 84 (2002) 245.
- [134]-J. A. Legako, B. T. White, H. J. Harmon, *Sens. Actuators B.*, 91 (2003) 128.
- [135]-S. R. Cordero, M. Beshay, A. Low, H. Mukamal, D. Ruiz, R. A. Lieberman, *Sens. Actuators B*, 104 (2005) 725.
- [136]-C. Evans, *Chemistryworld*, 2 (2005) 21.

- [137]-. Sun, Y. Y. Zhang, S. H. Si, D. R. Zhu, Y. S. Fung, *Sens. Actuators B*, 108 (2005) 925.
- [138]-K. Poland, E. Topoglidis, J. R. Durrant, and E. Palomares, *Inorg. Chem. Commun.*, 9 (2006) 1239.
- [139]-M. Valledor, J. C. Campo, F. J. Ferrero, M. T. Fernandez-Arguelles and A. Sana Medel, Conference 2007.
- [140]-A. Afkhami and N. Sarlak, *Sens. Actuators B*, 122 (2007) 437.
- [141]- "Chemical sensors", subject: Chemical detectors, Glasgow and London: Blackie, New York: Chapman and Hall, 1988.
- [142]-J. Janata and A. Bezegh, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 62.
- [143]-I., Karube and S. Suzuki, *Biotechnol. Ser.*, 5 (1985) 209.
- [144]-J. Hicks and M. Clin, *Chem. (Winston-Salem, N. C.)*, 31 (1985) 1931.
- [145]-A. Turner and A. P. Pickup, *Biosensors*, 1 (1985) 85.
- [146]-B. H. Weigl, B. H. Holobar, A. Rodriguez and N. V. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta.*, 282 (1993) 335.
- [147]-N. Yamazoe and Y. Shimizu, *Sens. Actuators B*, 10 (1986) 379.
- [148]-S. J. Gentry and T. S. Jones, *Sens. Actuators B*, 10 (1986) 141.
- [149]-G. Schwotzer, I. Latka, H. Lehmann and R. Willsch, *Sens. Actuators B*, 38 (1997) 150.
- [150]-O. W. Merten, G. E. Palfi and J. Steiner, *Adv. Biotechnol. Processes*, 6 (1986) 111.
- [151]-B. R. Eggins, "Biosensors" An Introduction, John Wiley & Sons, Inc. 1996.
- [152]-J. Janata, *Anal. Chem.*, 66 (1994) 207.
- [153]-J. Janata, M. Josowicz Vanysek and D. M. Devaney, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 179.
- [154]-P. Vadgama and P. W. Crump, *Analyst*, 117 (1992) 1657.
- [155]-M. Mazloun, M. Salavati Niassary and M. K. Amini, *Sens. Actuators B*, 82 (2002) 259.
- [156]-M. K. Amini, M. Mazloun and A. A. Ensafi, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364 (1999) 690.
- [157]-M. Mazloun, M. K. Amini and I. Mohammadpoor, *Sens. Actuators B.*, 63 (2000) 80.
- [158]-C. Jimenez and J. Bartroli, *Electroanalysis*, 9 (1997) 316.
- [159]-J. I. Anzai, K. Sakamura, Y. Hasebe and T. Osa, *Anal. Chim. Acta.*, 281 (1993) 543.

- [160]-M. Kubelka, *Sens. Actuators B*, 9 (1986) 249.
- [161]-I. Bergman, *Analyst*, 110 (1985) 365.
- [162]-F. Pariente, J. L. Alonso and H. D. Abruna, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1994) 191.
- [163]-W. R. Seitz, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 16.
- [164]-T. M. Freeman and W. R. Seitz, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 98.
- [165]-I. Oehme, S. Prattes, O. S. Wolfbeis and G. J. Mohr, *Talanta*, 47 (1998) 595.
- [166]-H. Hisamoto and K. Suzuki, *mTrends in Anal. Chem.*, 16 (1999) 513.
- [167]-H. Hisamoto, E. Nakagowa, K. Nagatsaka, Y. Abe, S. Sato, Di. Siswanta, *Sens. Suzuki, Anal. Chem.*, 67 (1995) 1315.
- [168]-N. J. Harrick, "Internal. Reflection. Spectroscopy", 2nd. Ed. Harrick Scientific, New York, (1979).
- [169]-H. Hisamoto, K. H. Kim, Y. Manabe, K. Sasaki, H. Minamitani and K. Suzuki, *Anal. Chim. Acta.*, 342 (1997) 31.
- [170]- M. R. Shortreed, E. Bakker and R. Kopelman, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 265.
- [171]-M. Ohtsu and J. Lightwave Tech., 13 (1995) 1200.
- [172]-H. O. Albrecht, *Z. Phys. Chem.*, (1928) 136.
- [173]-K. Kurihara, M. Ohtsu, T. Yoshida, T. Abe, H. Hisamoto and K. Suzuki, *Anal. Chem.*, (Submitted).
- [174]-K. Kurihara, M. Ohtsu, T. Yoshida, T. Abe, H. Hisamoto and K. Suzuki, *Proc. Europt.* 4 (1998) 49.
- [175]-H Hisamoto, N. Miyashita, K. Watanabe, E. Nakagawa, K. Suzuki, *Sens. Actuators, B*, 29 (1995) 378.
- [176]-J. P. Dix and F. Votage, *Chem. Ber.*, 144 (1981) 1613.
- [177]-W. E. Morf and K. Seiler, *Pure Appl. Chem.*, 61 (1989) 513.
- [178]-E. Baker, p. buhlmann and E. Pretsch, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3083.
- [179]-M. Mccarrick and S. Harris, *Analyst*, 118 (1993) 1127.
- [180]-K. Seiler and W. Simon, *Anal. Chim. Acta.*, 226 (1992) 73.
- [181]-G. Harsanyi, *Sens. Rev.*, 20 (2000) 98.
- [182]-G. J. Mohr, www.chemsens.ethz.ch, *Materials and Polymers in Optical Sensing*.

- [183]-P. T. Sotomayor, I. M. Raimundo, A. J. Zarbin, J. R. Rohwedder, *Sens. Actuators B.*, 74 (2001) 157.
- [184]-S. D. Marcos, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta.*, 334 (1996)149.
- [185]-G. J. Mohr, www.chemsens.ethz.ch, *Materials and Polymers in Optical Sensing*.
- [186]-I. Leray, M. C. Vernières and C. B. Charreton, *Sens. Actuators B* , 54 (1999) 243.
- [187]-P. Blum, G. J. Mohr, K. Matern, J. Reichert, Spichiger-Keller, U. E *Anal. Chim. Acta.*, 432 (2001) 269.
- [188]-A. A. Ensafi and A. Kazemzadeh, *J. Microchem.*, 63 (1999) 381.
- [189]-A. A. Ensafi and A. Kazemzadeh, *J. Microchem.*, 72 (2002) 193.
- [190]-J. E. Madden, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, L. W. Deady, *Anal. Chim. Acta*, 319 (1996) 129.
- [191]-T. J. Sands, T. J. Cardwell, R. W. Cattrall, J. R. Farrel, P. J. Iles and S. D. Kolev, *Sens. Actuators B* , 85 (2002) 33.
- [192]-T. S Lee and C. Yang, *Synth. Met.*, 117 (2001) 135.
- [193]-I. Oehme, S. Prattes, O. S. Wolfbeis and G. J. Mohr, *Talanta*, 47 (1998) 595.
- [194]-L. S. S. YangSaavedra, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 1307.
- [195]-M. D. Porter and L. K. Chau, *Anal.Chem.*, 62 (1990) 1964 .
- [196]-T. P. Jones and M. D. Porter, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 404.
- [197]-م. امیرخیزی، آمیزه کاری در صنایع پلیمر(ترجمه)، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، ۱۳۷۳.
- [198]-R. L. Whistler, "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. III, Academic press, New York, 1963.
- [199]-L. Henke, P. A. Piunno, A. C. McClure and U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta.*, 344 (1997) 201.
- [200]-M. A. Krysteva, S. R. Blagov and T. T. Sokolov, *J. Appl. Biochem.*, 6 (1984) 367.
- [201]-A. Dybko, W. Wrblewski, J. Maciejewski, R. Romaniuk and Z. Brzcka, *Sens. Actuators B*, 39 (1997) 1997.
- [202]-M. Ahmad and R.Narayanaswamy, *Anal. Chim. Acta*, 291 (1994) 255.
- [203]-O. Lev, B. I. Kuyayskaya, I. Gigozin, M. Ottolenghi and D. Avnir, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343 (1992) 370.
- [204]-I. Oehme, B. Prokes and O. S. Wolfbeis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350 (1994) 563.

- [205]-S. Ozawa, P. C. Hauser, K. Seiler, S. S. Tan, W. E. Morf and W. Simon, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 640.
- [206]-K.Wang, K. Seiler, B. Rusterholz and W. Simon, *Analyst*, 117 (1992) 57.
- [207]-R. Czolk, J. Reichert and H. J. Ache, *Sens. Actuators, A.*, 26 (1991) 439.
- [208]-A. Saari, W. R. Seitz, *Analyst*, 109 (1984), 655.
- [209]-Y. Kostov, S. TzonkovYotova and M. Krysteva, *Anal. Chim. Acta.*, 280 (1993) 15.
- [210]-A. Holobar, B. H.Weigl, W.Trettnak, O. S. Wolfbeis and R. Benes, *Sens. Actuators, B*, 11 (1993) 425.
- [211]-G. J Mohr and O. S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta.*, 292 (1994) 41.
- [212]-K. H. Reddy, N. B. L. Prasad and T. S. Reddy, *Talanta*, 59 (2003) 425.
- [213]-D. A. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, 1992.
- [214]-H. Kaiser, *Anal. Chem.*, 42 (1987) 100.
- [215]-A. A. Esafi, M. Bakhshi, *Sens. Actuators, B*, 96 (2003) 435.
- [216]- ز. برنجی، اندازه‌گیری سینتیکی- کاتالیتیکی- اسپکتروفوتومتری آهن و تیوسیانات با استفاده از اثر کاتالیزوری آنها بر واکنش کریستال ویولت بر سدیم برومات، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، گزارش علمی، سال ۱۳۸۵.
- [217]-X. F. Yue, Z. Q. Zhang and H. T. Yau, *Talanta*, 62 (2004) 97.

