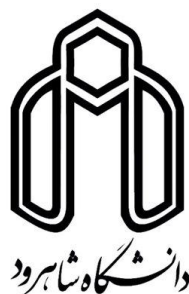


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد

ساخت یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری مقادیر کم روی

سعید رؤفیان

استاد راهنما:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

شهریور ماه ۱۳۹۴

دانشگاه شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی تجزیه

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سعید رؤفیان به شماره دانشجویی: ۹۱۰۳۴۲۴
تحت عنوان: ساخت یک حسگر نوری برای اندازه گیری مقادیر کم روی

در تاریخ ۹۴/۶/۲۸ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی تجزیه مورد ارزیابی و با درجه
..... مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	دکتر منصور عرب چم جنگلی		دکتر قدمعلی باقریان دهقی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر مهدی میرزایی		دکتر ناصر گودرزی
			دکتر فاطمه مصدرالامور

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام زمینی‌ام است:

پدر بزرگوارم و مادر مهربانم؛

که از نگاهشان صلابت، از رفتارشان محبت و از صبرشان ایستادگی را آموختم.

و برادر عزیزم؛

که وجودش شادی‌بخش و صفایش مایه آرامش من است.

شکر و قدردانی

پاس و ستایش مرخصی راجل و جلالت که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تلبان است و انوار حکمت او در دل شب تار، در نشان. آفریدگاری که خویش را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت یازماید. ضمن پاس و ستایش به درگاه ایزدمنان که به من توانایی داد که با استعانت از او بتوانم این پایان نامه را انجام دهم، بر خود لازم می بینم از دگر می و تشویق اساتید و دوستان که مرا یاری نمودند، قدردانی نمایم.

ابتدا از استاد کرامت‌مندی جناب آقای دکتر قدوسی باقریان، دهمی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ گلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهبانی این رساله را بر عهده گرفتند، کمال سپاس را دارم. هم چنین از استاد عالی‌قدرم جناب آقای دکتر منصور عرب‌چم جلی که زحمت مشاوره این پایان نامه را متحمل شدند و در طول انجام این پایان نامه از نظرات کارشناسانه‌شان بهره‌جستم، صمیمانه تشکر می‌کنم. از اساتید بزرگوارم، جناب آقای دکتر ناصر کوردزی و سرکار خانم فاطمه مصدرا لامور که زحمت داور این پایان نامه را متقبل شدند، کمال شکر و قدردانی را دارم.

هم چنین از پدر بزرگوارم، مادر مهربانم و برادر عزیزم که در تمام سختی‌ها و دشواری‌های زندگی، همواره یاری دلسوز و خداکار و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده‌اند، صمیمانه سپاس گذارم.

در خاتمه از تمامی کارکنان محترم دانشگاه شیمی که همکاری صمیمانه‌ای با اینجانب داشته‌اند، همه دانشجویان ورودی سال ۹۱ و سایر دوستان خوب و ارجمندم و دانشجویان دکترا که در مراد انجام این پایان نامه یاری نمودند، قدردانی و تشکر می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب سعید رؤفیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه. دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت یک حسگر نوری برای اندازه گیری مقادیر کم روی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر قدمعلی باقریان دهقی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

هدف از این کار تحقیقی ساخت و تعیین خصوصیات یک حسگر نوری جدید برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز یون‌های روی (II) می‌باشد. برای ساخت این حسگر، واکنشگر ۱- (۲-تiazolylazo)-۲-نفتول^۱ روی فیلم پلیمری تری استات سلولز تثبیت گردید. سازوکار اندازه‌گیری بر اساس تشکیل کمپلکس بین یون‌های روی (II) و واکنشگر تثبیت شده در $pH=8/00$ می‌باشد. افزایش مقدار جذب حسگر در طول موج ۵۸۰ نانو متر به طریق اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. تحت شرایط بهینه یون‌های روی (II) در دامنه غلظتی $7/0 \times 10^{-5}$ تا $2/0 \times 10^{-6}$ مولار با حد تشخیصی برابر $9/0 \times 10^{-7}$ مولار و زمان پاسخی برابر ۱۲ دقیقه، قابل اندازه‌گیری هستند. این حسگر را می‌توان با قرار دادن در محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۲۰ ثانیه تا ۱۷ مرتبه بازیابی کرد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری غلظت‌های $4/0 \times 10^{-6}$ ، $2/0 \times 10^{-5}$ و $5/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) به ترتیب ۸/۴٪، ۷/۳٪ و ۹/۲٪ به دست آمد. این حسگر دارای تکرار پذیری و تکثیر پذیری مناسب بوده و زمان عمر آن برابر ۶ هفته می‌باشد. حسگر ارائه شده برای اندازه‌گیری روی (II) در نمونه‌های آب شهر، موی سر و شربت خوراکی با موفقیت به کار برده شده است.

لغات کلیدی: حسگر نوری، جذب، ۱- (۲-تiazolylazo)-۲-نفتول، روی (II)

1. 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol

مقالات مستخرج از پایان نامه:

* بیست و یکمین کنفرانس شیمی تجزیه ایران، دانشگاه شهید چمران اهواز، اسفند ماه ۱۳۹۳

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
------	-------

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱-اهمیت و کاربردهای روی.....
۲	۱-۱-۱-ویژگی ها.....
۲	۱-۱-۲-ترکیبات روی.....
۳	۱-۱-۳-کاربردهای روی.....
۴	۱-۱-۳-۱-کاربرد روی به عنوان آلیاژ.....
۴	۱-۱-۳-۲-کاربرد روی در باتری ها و عوامل ضد خوردگی.....
۵	۱-۱-۳-۳-کاربرد روی در پزشکی.....
۶	۱-۱-۳-۴-کاربردهای دیگر روی.....
۷	۱-۱-۴-نقش زیست شناختی روی.....
۸	۱-۱-۵-روی در محیط زیست.....
۹	۱-۲-مروری بر کارهای انجام شده.....

فصل دوم: تئوری

۱۶	۱-۲-مقدمه.....
۱۷	۲-۲-انواع حسگرهای شیمیایی.....
۱۷	۲-۲-۱-حسگرهای الکترو شیمیایی.....
۱۸	۲-۲-۱-۱-حسگرهای پتانسیومتری.....

- ۱۸.....۲-۱-۲-۲- حسگرهای آمپرومتری.....
- ۱۹.....۳-۱-۲-۲- حسگرهای هدایت سنجی.....
- ۲۰.....۲-۲-۲- حسگرهای جرمی.....
- ۲۱.....۳-۲-۲- حسگرهای گرمایی.....
- ۲۳.....۴-۲-۲- حسگرهای نوری.....
- ۲۳.....۳-۲- حسگرهای شیمیایی نوری.....
- ۲۵.....۱-۳-۲- حسگرهای نوری برگشت پذیر و برگشت ناپذیر.....
- ۲۵.....۱-۱-۳-۲- حسگرهای نوری برگشت پذیر.....
- ۲۷.....۲-۱-۳-۲- حسگرهای برگشت ناپذیر.....
- ۲۸.....۲-۳-۲- حسگرهای نوری یونی.....
- ۲۹.....۱-۲-۳-۲- حسگرهای فیبر نوری.....
- ۳۱.....۲-۲-۳-۲- حسگرهای نوری با صفحه‌ی حساس.....
- ۳۲.....۳-۲-۳-۲- حسگرهای نوری جریان پیوسته.....
- ۳۳.....۴-۲-۳-۲- حسگرهای نوری هادی موج.....
- ۳۳.....۴-۲- قانون بیر در حسگرهای نوری.....
- ۳۴.....۵-۲- پلیمرها و کاربرد آن‌ها در حسگرهای نوری.....
- ۳۴.....۱-۵-۲- مزایا و اهمیت پلیمرها.....
- ۳۶.....۲-۵-۲- انواع پلیمرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری.....

- ۳۶.....۱-۲-۵-۲- پلیمرهای چربی دوست.....
- ۳۷.....۲-۲-۵-۲- پلیمرهای یونی.....
- ۳۷.....۳-۲-۴-۲- پلیمرهای آب دوست.....
- ۳۹.....۴-۲-۵-۲- پلیمرهای آب دوست / آب گریز.....
- ۳۹.....۵-۲-۵-۲- پلیمرهای سل-ژل شیشه‌ای.....
- ۴۰.....۶-۲-۵-۲- پلیمرهای قالب مولکولی.....
- ۴۱.....۶-۲-۶-۲- روش‌های تثبیت واکنشگر.....
- ۴۱.....۱-۶-۲- تثبیت فیزیکی.....
- ۴۲.....۲-۶-۲- تثبیت الکترواستاتیکی.....
- ۴۲.....۳-۶-۲- تثبیت شیمیایی (کووالانسی).....
- ۴۳.....۴-۶-۲- تثبیت با استفاده از ژل.....
- ۴۴.....۷-۲-۷-۲- حسگرهای توده‌ای و سطحی.....
- ۴۵.....۸-۲-۸-۲- بررسی مشخصه‌های حسگر.....
- ۴۵.....۱-۸-۲- زمان پاسخ حسگر.....
- ۴۵.....۲-۸-۲- پایداری حسگر.....
- ۴۶.....۳-۸-۲- گزینش پذیری حسگر.....
- ۴۶.....۴-۸-۲- بازیابی و برگشت پذیری حسگر.....
- ۴۶.....۵-۸-۲- طول عمر حسگر.....

۴۶-۶-۸-۲-تکرار پذیری و تکثیر پذیری حسگر.....

فصل سوم: تجربی

۴۸-۱-۳-دستگاه‌های مورد استفاده.....

۴۸-۱-۱-۳-مواد شیمیایی مورد استفاده.....

۴۹-۲-۱-۳-محلول‌های به کار رفته و طرز تهیه آن‌ها.....

۵۰-۳-۱-۳-تهیه غشاء.....

۵۱-۴-۱-۳-تعیین طول موج ماکزیمم.....

۵۴-۵-۱-۳-روش کار در بهینه سازی و اندازه‌گیری روی (II) توسط حسگر.....

۵۴-۶-۱-۳-بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر در اندازه‌گیری روی (II).....

۵۵-۷-۱-۳-بررسی اثر pH.....

۵۷-۸-۱-۳-بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری روی (II).....

۵۸-۹-۱-۳-بررسی حجم بافر در اندازه‌گیری روی (II).....

۶۱-۱۰-۱-۳-بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN.....

۶۳-۱۱-۱-۳-بررسی اثر زمان تثبیت.....

۶۵-۱۲-۱-۳-بررسی اثر زمان هیدرولیز.....

۶۷-۱۳-۱-۳-بررسی زمان پاسخ حسگر.....

۷۱-۱۴-۱-۳-بررسی اثر قدرت یونی.....

- ۷۳-۱-۳-۱۵-نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط.....
- ۷۳-۱-۳-۱۶-رسم منحنی کالیبراسیون.....
- ۸۳-۱-۳-۱۷-دقت و صحت روش.....
- ۸۳-۱-۳-۱۸-حد تشخیص روش.....
- ۸۴-۱-۳-۱۹-بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر روی (II).....
- ۸۵-۱-۳-۲۰-بررسی پایداری حسگر روی (II).....
- ۸۹-۱-۳-۲۱-بررسی زمان عمر حسگر روی (II).....
- ۹۱-۱-۳-۲۲-بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها.....
- ۹۴-۱-۳-۲۳-بررسی اثر مزاحمت‌ها.....
- ۹۶-۱-۳-۲۴-کاربرد روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی.....

فصل چهارم: نتیجه گیری و آینده نگری

- ۱۰۵-۱-۴-۱-حسگر پیشنهادی برای اندازه‌گیری روی (II).....
- ۱۰۶-۱-۴-۱-ارقام شایستگی روش.....
- ۱۰۷-۱-۴-۲-تجزیه نمونه‌های حقیقی.....
- ۱۰۷-۱-۴-۳-بازیابی حسگرهای ساخته شده.....
- ۱۰۸-۱-۴-۴-پایداری حسگر.....
- ۱۰۸-۱-۴-۵-زمان عمر حسگر.....

۴-۲- مقایسه روش پیشنهادی با روش حسگرهای شیمیایی نوری موجود برای اندازه‌گیری روی.....۱۰۸

۴-۳- نتیجه‌گیری.....۱۰۹

۴-۴- آینده‌نگری.....۱۰۹

منابع و مراجع.....۱۱۰

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۱۷.....	شکل (۱-۲)- اجزاء و عملکرد سنسور شیمیایی.....
۲۱.....	شکل (۲-۲)- نمونه‌ای از یک حسگر جرمی نوع SAW.....
۲۲.....	شکل (۳-۲)- یک حسگر گرمایی با لایه دوگانه.....
۲۷.....	شکل (۴-۲)- منحنی پاسخ نظری برای سنسورهای برگشت پذیر.....
۲۹.....	شکل (۵-۲)- چهار نوع اپتود یون گزین.....
۳۰.....	شکل (۶-۲)- اولین فیبر نوری ساخته شده برای اندازه گیری اکسیژن.....
۳۲.....	شکل (۷-۲)- شمای حسگر نوری با صفحه حساس.....
۳۳.....	شکل (۸-۲)- دو نوع موجبر.....
۵۲.....	شکل (۱-۳)- a- طیف جذبی لیگاند TAN در حالت محلول.....
۵۲.....	شکل (۱-۳)- b- طیف جذبی ترکیب TAN تثبیت شده بر روی غشاء.....
۵۲.....	شکل (۱-۳)- c- طیف جذبی کمپلکس Zn-TAN بر روی غشاء.....
۵۳.....	شکل (۲-۳)- طیف جذبی حسگرهای ساخته شده شده.....
۵۷.....	شکل (۳-۳)- اثر تغییرات pH بر حساسیت حسگر.....
۵۹.....	شکل (۴-۳)- اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر.....
۶۰.....	شکل (۵-۳)- اثر حجم بافر بر حساسیت حسگر.....
۶۲.....	شکل (۶-۳)- اثر غلظت واکنشگر TAN بر حساسیت حسگر.....

- شکل (۷-۳)- اثر زمان تثبیت بر حساسیت حسگر..... ۶۴
- شکل (۸-۳)- اثر زمان هیدرولیز بر حساسیت حسگر..... ۶۶
- شکل (۹-۳)- بررسی اثر زمان پاسخ حسگر..... ۷۰
- شکل (۱۰-۳)- بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت حسگر..... ۷۲
- شکل (۱۱-۳)- طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه..... ۷۴
- شکل (۱۲-۳)- منحنی کالیبراسیون پس از ۱۰ دقیقه..... ۷۶
- شکل (۱۳-۳)- منحنی کالیبراسیون پس از ۱۲ دقیقه..... ۷۸
- شکل (۱۴-۳)- منحنی کالیبراسیون پس از ۱۵ دقیقه..... ۷۹
- شکل (۱۵-۳)- منحنی کالیبراسیون پس از ۲۰ دقیقه..... ۸۱
- شکل (۱۶-۳)- منحنی کالیبراسیون پس از ۲۵ دقیقه..... ۸۲
- شکل (۱۷-۳)- طیف جذب-زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) و محلول $0/010$ مولار هیدروکلریک اسید قرار گرفته است..... ۸۷
- شکل (۱۸-۳)- سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول شاهد جهت بررسی پایداری حسگر در ۳۰ روز متوالی..... ۸۹
- شکل (۱۹-۳)- سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) جهت بررسی طول عمر حسگر در ۴۵ روز متوالی..... ۹۱
- شکل (۱-۴)- ساختار شیمیایی سلولز..... ۱۰۵
- شکل (۲-۴)- ساختمان شیمیایی لیگاند TAN..... ۱۰۵

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۹.....	جدول (۱-۳)- مواد شیمیایی مورد استفاده.....
۵۶.....	جدول (۲-۳)- نتایج حاصل از بررسی pH.....
۵۹.....	جدول (۳-۳)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.....
۶۰.....	جدول (۴-۳)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.....
۶۲.....	جدول (۵-۳)- نتایج حاصل از بررسی غلظت واکنشگر TAN.....
۶۴.....	جدول (۶-۳)- نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت.....
۶۶.....	جدول (۷-۳)- نتایج حاصل از بررسی زمان هیدرولیز.....
۶۸.....	جدول (۸-۳)- نتایج حاصل از بررسی زمان پاسخ حسگر.....
۷۲.....	جدول (۹-۳)- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی.....
۷۵.....	جدول (۱۰-۳)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۱۰ دقیقه.....
۷۶.....	جدول (۱۱-۳)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۱۰ دقیقه.....
۷۷.....	جدول (۱۲-۳)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۱۲ دقیقه.....
۷۷.....	جدول (۱۳-۳)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۱۲ دقیقه.....
۷۸.....	جدول (۱۴-۳)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۱۵ دقیقه.....
۷۹.....	جدول (۱۵-۳)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۱۵ دقیقه.....
۸۰.....	جدول (۱۶-۳)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۲۰ دقیقه.....

- جدول (۳-۱۷)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۲۰ دقیقه..... ۸۰
- جدول (۳-۱۸)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۲۵ دقیقه..... ۸۱
- جدول (۳-۱۹)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۲۵ دقیقه..... ۸۲
- جدول (۳-۲۰)- نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش..... ۸۳
- جدول (۳-۲۱)- نتایج حاصل از بررسی بازیابی حسگر..... ۸۶
- جدول (۳-۲۲)- نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر..... ۸۸
- جدول (۳-۲۳)- نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر..... ۹۰
- جدول (۳-۲۴)- داده‌های حاصل از بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها..... ۹۲
- جدول (۳-۲۵)- روابط مربوط به تحلیل واریانس ANOVA..... ۹۳
- جدول (۳-۲۶)- محاسبات جدول ANOVA برای حسگر روی (II)..... ۹۳
- جدول (۳-۲۷)- داده‌های حاصل از بررسی اثر مزاحمت‌ها بر اندازه‌گیری روی (II)..... ۹۶
- جدول (۳-۲۸)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی (II) در آب شهر..... ۹۷
- جدول (۳-۲۹)- داده‌های کالیبراسیون مربوط به جذب اتمی..... ۹۹
- جدول (۳-۳۰)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی (II) در موی سر..... ۹۹
- جدول (۳-۳۱)- نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی (II) در شربت خوراکی..... ۱۰۱
- جدول (۴-۱)- مقایسه روش پیشنهادی را با روش‌های گزارش شده..... ۱۰۹

فصل اول:

مقدمه

۱-۱-اهمیت و کاربردهای روی

روی عنصر سی ام جدول تناوبی، با نشانه Zn و وزن اتمی ۶۵/۳۸ گرم بر مول می‌باشد. روی بعد از آهن، آلومینیوم و مس چهارمین فلز مورد استفاده در دنیا می‌باشد. از موارد استفاده روی می‌توان به آلیاژهای مختلف، فولاد گالوانیزه و کاربردهای پزشکی اشاره کرد [۱].

۱-۱-۱-ویژگی‌ها

فلز روی دارای رنگ سفید متمایل به نقره‌ای و دمای ذوب و جوش به ترتیب ۴۱۹/۵ و ۹۰۷ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در حالت غیر آلیاژی (خالص عنصری)، استحکام و سختی آن بیشتر از قلع و سرب است. روی در دماهای معمولی به حالت شکننده و کریستالی است اما در دمای بین ۱۱۰ تا ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خاصیت چکش خواری و تورق دارد. روی قابل حل در اسیدها و بازها و غیر قابل حل در آب می‌باشد. ویژگی دیگر این فلز این است که در مواجهه با اکسیژن لایه سطحی آن اکسید و تشکیل ZnO می‌دهد که به دلیل چسبندگی؛ باعث ایجاد یک لایه محافظ شده که از نفوذ اکسیژن به سطح فلز جلوگیری می‌کند، در نتیجه فلز را از اکسیداسیون بعدی محافظت می‌کند. ZnO در آب نامحلول است به همین علت روی در مقابل اکسیژن آب و املاح دریایی مقاوم است. غلظت روی در پوسته‌ی زمین حدود ۷۵ ppm می‌باشد و جزء ۲۴ عنصر فراوان محسوب می‌شود [۲].

۱-۱-۲-ترکیبات روی

روی یکی از عناصر واسطه است که آرایش الکترونی آن به صورت $[Ar]4s^23d^{10}$ می‌باشد. روی دارای ۵ ایزوتوپ پایدار با اعداد جرمی ۶۴، ۶۶، ۶۷، ۶۸ و ۷۰ به ترتیب با درصد فراوانی، ۴۸/۶۳٪، ۲۷/۹۰٪،

۴/۱۰٪، ۱۸/۷۵٪ و ۰/۶۲٪ می‌باشد ۸ عدد ایزوتوپ ناپایدار نیز برای روی شناخته شده است. ساختار کریستالی روی به صورت منشور شش ضلعی است. روی به سه حالت Zn^0 (فلزی) Zn^{1+} و Zn^{2+} وجود دارد که حالت اکسایش $+2$ متداول تر است محاسبات نشان می‌دهند ترکیبات روی با عدد اکسایش $+4$ بسیار ناپایدارند. ترکیبات روی (I) کمیابند و برای ثبات نیاز به لیگاندهای بزرگ دارند. اکثر ترکیبات روی (I) دارای فرمول عمومی $[Zn_2]^{2+}$ هستند (مشابه $[Hg_2]^{2+}$ در ترکیبات جیوه (I)). این ترکیبات شامل پیوند روی-روی هستند مثل $(\eta^5-C_5Me_5)_2Zn_2$ که یک نوع دی متالوسن است. یون‌های $[Zn_2]^{2+}$ به سرعت طی عمل تسهیم نامتناسب به روی فلزی و روی (II) تبدیل می‌شوند. ترکیبات دوتایی روی با اکثر شبه فلزات و نافلزات (به جز گازهای نجیب) شناخته شده هستند. از ترکیبات مهم روی (II) می‌توان ZnO ، ZnS ، $ZnCl_2$ و $ZnSO_4$ را نام برد. روی تمایل زیادی به تشکیل کمپلکس‌های کئوردینانسیون دارد. در محلول‌های آبی معمولاً کمپلکس هشت وجهی، $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ گونه غالب است. ترکیبات آلی روی شامل پیوند روی - کربن هستند. دی اتیل روی $[(C_2H_5)_2Zn]$ به عنوان اولین نمونه از این دسته در سال ۱۸۴۸ گزارش شد [۳].

۱-۱-۳- کاربردهای روی

روی و ترکیبات آن در صنایع مختلف از جمله آلیاژها، به عنوان عامل ضد خوردگی، باتری‌ها، کاربرد-های پزشکی، مکمل‌های غذایی و کاربرد دارند.

۱-۳-۱-۱- کاربرد روی به عنوان آلیاژ

به طور گسترده از روی در آلیاژ برنج^۲ استفاده می‌شود. آلیاژ برنج بسته به نوع آن شامل مخلوط ۳٪ تا ۴۵٪ روی به همراه مس است. آلیاژ برنج به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای مثل مقاومت در برابر خوردگی و انعطاف پذیری کاربردهای وسیعی در ساخت تجهیزات ارتباطی، سخت افزارها، ابزار موسیقی و شیر آلات دارد. روی در لوله‌های امروزی به عنوان یک جایگزین برای آلیاژ سرب-قلع استفاده می‌شود. آلیاژهای ۸۵٪ تا ۸۸٪ روی، ۴٪ تا ۱۰٪ مس و ۲٪ تا ۸٪ آلومینیوم در ساخت نوع خاصی از یاطاقان ماشین کاربرد دارند. آلیاژ روی به همراه مس (روی پوشش داده شده با مس) در ساخت سکه کاربرد فراوان دارد. در سال ۱۹۹۴ حدود ۳۳۲۰۰ تن روی برای تولید ۱۳/۶ میلیارد سکه مورد استفاده قرار گرفته است. آلیاژهای شامل روی با مقادیر کمی از مس، آلومینیوم و منیزیم در ریخته‌گری و به طور خاص در صنایع خودرو، برق و سخت افزار کاربرد دارند. این آلیاژها با نام تجاری Zamak به بازار عرضه می‌شوند؛ این آلیاژها به دلیل نقطه ذوب و ویسکوزیته‌ی پائین می‌توانند در اشکال کوچک و پیچیده تولید شوند. آلیاژ دیگری که با نام تجاری Prestal به بازار عرضه می‌شود، شامل ۷۸٪ روی و ۲۲٪ آلومینیوم است. این آلیاژ به مستحکمی فولاد و انعطاف پذیری پلاستیک است و به عنوان قالب در ساخت سرامیک و سیمان کاربرد دارد. سایر آلیاژهای روی در مهر سازی، نمای ساختمان و ساخت دستگاه‌های حسگر کاربرد دارند [۴].

۱-۳-۱-۲- کاربرد روی در باتری‌ها و عوامل ضد خوردگی

فلز روی به طور عمده به عنوان یک عامل ضد خوردگی استفاده می‌شود. گالوانیزه کردن فلزات برای حفاظت از خوردگی شکل آشنای این کاربرد است (گالوانیزه کردن در واقع پوشش دادن سطح آهن و استیل

1. Brass

برای جلوگیری از خوردگی است). با توجه به پتانسیل احیاء منفی روی، این فلز زودتر از اکثر فلزات اکسید شده و با دادن الکترون به آهن و استیل باعث احیاء آن و در نتیجه مانع اکسید شدن آن‌ها می‌شود. قرار دادن روی به عنوان پوشش از طریق الکتروشیمیایی، فروبردن در روی مذاب و اسپری کردن امکان پذیر است. گالوانیزه کردن فلزات در سقف‌های فلزی، نرده‌ها و پل‌های معلق، مبدل‌های حرارتی و ... حائز اهمیت است.

روی با پتانسیل الکتروود استاندارد ۰/۷۶ ولت به عنوان آند در باتری‌های لیتیومی کاربرد وسیع دارد. پودر روی در باتری‌های قلیایی هم چنین ورقه‌های روی به عنوان آند در باتری‌های روی-کربن استفاده می‌شود.

۱-۱-۳-۳- کاربرد روی در پزشکی

- کمک به جلوگیری از سرطان.
- جلوگیری و درمان ریزش مو.
- تقویت فعالیت سیستم ایمنی.
- تسریع بخشیدن به بهبود زخم‌ها.
- درمان آکنه.
- کمک به درمان افسردگی.
- جلوگیری از بیماری تباهی لکه زرد (از بین رفتن بینایی که در افراد مسن اتفاق می‌افتد).
- درمان بعضی از موارد بی‌اشتهایی عصبی (بی‌اشتهایی نشانه‌ای از کمبود روی است و افراد در دهه دوم زندگی بیشتر در معرض خطر کمبود روی ناشی از فقر غذایی هستند).
- درمان روماتیسم مفصلی.

- کمک به درمان بیماری ویلسون^۳ (یک اختلال ناشی از ذخیره بیش از حد مس).
- سرعت بخشیدن به فرایند درمان بعد از عمل جراحی.
- درمان ورم معده و روده.
- به عنوان یک عامل ضد میکروب.
- جلوگیری از پیری پوست.
- کمک به بهبود سرماخوردگی.
- کمک به درمان آکرودرماتیت آنتروپاتیکا^۴ (بیماری ارثی که به علت سوء جذب روی ایجاد می‌شود) [۴، ۵، ۶، ۷].

۱-۱-۳-۴- کاربردهای دیگر روی

روی اکسید (ZnO) به طور گسترده‌ای به عنوان رنگ دانه سفید در رنگ‌ها و به عنوان یک کاتالیزور در تولید لاستیک استفاده می‌شود. روی اکسید به عنوان یک لایه محافظ در برابر اشعه UV در پلیمرها کاربرد دارد. روی اکسید هم چنین به دلیل خواص نیمه رسانایی در دستگاه‌های فتوکپی مورد استفاده است. روی اکسید به دلیل خواص ضد باکتریایی در پمادهای سوختگی و پمادهای ضد عفونی کننده کاربرد دارد. این ترکیب هم چنین در درمان بیماری‌های پوستی و تولید شامپوهای ضد شوره به کار می‌رود. روی اکسید به همراه آهن اکسید در ساخت فیلتر سیگار به کار می‌روند. روی اکسید به عنوان یک منبع روی به بسیاری از محصولات غذایی اضافه می‌شود [۸]. روی (II) کلرید ($ZnCl_2$) به عنوان یک ماده بازدارنده‌ی احتراق در صنایع چوب کاربرد دارد. روی (II) کلرید در ساخت دهان‌شویه و در سنتز ترکیبات آلی کاربرد دارد. این

1. Wilson
2. Acrodermatitis Enteropathica

ترکیب هم چنین در درمان سرطان پوست استفاده می‌شود [۹]. ترکیبات آلی روی به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های سنتزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰]. روی سولفید (ZnS) در رنگ دانه‌های درخشان مانند عقربه‌های ساعت و رنگ‌های نورانی استفاده می‌شود [۱۱]. روی سولفات ($ZnSO_4$) ماده‌ی اصلی مورد استفاده در رنگ مو است. روی سولفات به عنوان منبع تامین کننده‌ی روی در غذای حیوانات، کود و اسپری‌های کشاورزی مورد استفاده است. این ترکیب به عنوان الکترولیت در آبکاری روی و نگهدارنده برای پوست و چرم کاربرد دارد [۱۲]. روی هم چنین به عنوان یک ردیاب برای مطالعه آلیاژهای حاوی روی و نقش روی در بدن موجودات زنده مورد استفاده قرار می‌گیرد. روی نفتات به عنوان یک ماده نگهدارنده چوب قابل استفاده است. کمپلکس روی دی تیو کربامات^۵ به عنوان یک قارچ کش در صنایع کشاورزی کاربرد عمده دارد. کی لیت‌های روی در ساخت نوع خاصی از خمیر دندان و دهان‌شویه به کار می‌روند [۱۳، ۱۴].

۱-۱-۴- نقش زیست شناختی روی

روی یک عنصر ضروری برای انسان، حیوانات، گیاهان و میکرو ارگانیسم‌ها محسوب می‌شود. روی در ساختار حدود ۱۰۰ آنزیم یافت می‌شود. در واقع روی یک ماده معدنی اصلی کمیاب است که بعد از آهن، بیشترین میزان را در بدن داراست. روی تنها فلزی است که در انواع آنزیم‌ها یافت می‌شود. در پروتئین‌ها یون‌های روی به زنجیرهای جانبی اسید آمینه‌ها کئوردینه شده‌اند. حدود ۲ الی ۴ گرم روی در کل بدن انسان توزیع شده است. این عنصر به طور عمده در ماهیچه‌ها ذخیره می‌شود، اما در گلبول‌های سفید و قرمز، پرده شبکیه چشم، استخوان‌ها، پوست، کلیه‌ها، کبد و پانکراس نیز یافت می‌شود. غده پروستات در مردان نسبت به سایر اعضا، بیشترین مقدار روی را داراست. این عنصر در بدن انسان نقش بیولوژیکی همه کاره ایفا می‌کند. روی از طرفی با طیف وسیعی از لیگاندهای آلی پیوند برقرار می‌کند و از طرفی نقش

اساسی در متابولیسم RNA و DNA دارد. هم چنین روی نقش کلیدی در واکنش‌های آنزیمی بر عهده دارد. تخمین زده می‌شود به طور بالقوه حدود ۱۰٪ از پروتئین‌های بدن انسان شامل پیوند روی می‌باشند. روی یک اسید لوئیس کارآمد محسوب می‌شود و به همین دلیل در واکنش هیدروکسیل دار کردن آنزیم‌ها و سایر واکنش‌های آنزیمی نقش فعال دارد. سلول‌های غدد بزاقی، پروستات، سیستم ایمنی و روده از روی به عنوان یک سیگنال برای ارتباط با سلول‌های دیگر استفاده می‌کنند [۱۵].

۱-۱-۵- روی در محیط زیست

بیشتر سنگ‌ها و اکثر مواد معدنی حاوی روی هستند. روی به طور طبیعی در هوا، آب و خاک وجود دارد. مقدار متوسط روی در پوسته‌ی زمین حدود ۷۵ میلی گرم بر کیلو گرم است. با توجه به فرآیندهای فرسایش طبیعی مثل فرسایش در اثر هوازدگی و سایش سنگ‌ها و رسوبات توسط باد و آب، کسر کوچک اما قابل توجهی از روی طبیعی به طور مداوم در حال انتقال به محیط زیست است. علاوه بر این فرآیندهایی همچون فوران آتش فشان‌ها و آتش سوزی جنگل‌ها، به این انتقال کمک می‌کنند. این فرآیندها در مجموع باعث ایجاد چرخه‌ی روی در محیط زیست می‌شوند که نتیجه این چرخه حضور روی در سطوح مختلف هوا، آب و خاک است. بنابراین روی بخشی از طبیعت است.

مقدار روی در خاک‌های مختلف متفاوت است. مقدار این عنصر در خاک‌های اطراف سنگ معدن آن حدود چند گرم در هر کیلو گرم خاک می‌باشد. مقدار آن در بعضی دیگر از نمونه‌های خاک بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ میلی گرم بر کیلو گرم وزن خشک گزارش شده است. مقدار روی در آب‌های سطحی متفاوت و به عواملی مثل طبیعت و سن سازند (از لحاظ زمین شناسی) که از طریق آن آب جریان می‌یابد، شرایط فیزیکی و بیولوژیکی و.... وابسته است. کمترین مقدار روی در آب‌های سطحی ۰/۰۰۱ و بیشترین مقدار آن حدود

۲۰۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. مقدار روی موجود در هوا در دامنه ی ۰/۲-۰/۱ میکرو گرم بر متر مکعب می باشد.

بررسی های انجام شده نشان می دهد که نیاز خانم ها به این عنصر مهم و ضروری روزانه، حداقل ۱۰ میلی گرم و نیاز آقایان روزانه، حداقل ۱۲ میلی گرم است. بیشتر دیده می شود که مقدار مصرفی روی بسیار کم تر از مقدار نیاز بررسی شده است؛ کمبود روی باعث افت توان سیستم ایمنی بدن، بیماری های خود ایمنی، دیابت، بی اشتها، ریزش مو، بیماری های مزمن کلیه و کبد و ... می شود. هم چنین گیاهانی که در خاک هایی با کمبود روی هستند بیشتر مستعد بیماری اند. از طرفی ازدیاد روی در بدن باعث اختلال در عملکرد کبد، اختلال در جذب آهن و مس، اختلال در حس بویایی و نارسایی کلیه می شود. هم چنین مقدار اضافی یون آزاد روی در محلول برای گیاهان و ماهی ها سمی است [۱۶، ۱۷]. بنابراین اندازه گیری روی در مقادیر کم یک نیاز مبرم محسوب می شود.

۱-۲- مروری بر کارهای انجام شده

با توجه به مطالب بخش (۱-۱-۳) اندازه گیری روی در مقادیر کم از اهمیت زیادی برخوردار است. از این رو به وسیله روش های زیادی از جمله ولتامتری عریان سازی [۲۶-۱۸]، اسپکترومتری جذب اتمی [۳۶-۲۷]، اسپکتروفتومتری تزریق جریان [۴۱-۳۷]، اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده ی القایی [۴۶-۴۲]، اسپکتروسکوپی جرمی پلاسمای جفت شده ی القایی [۵۱-۴۷]، روش های اسپکتروفتومتری [۶۴-۵۲] و روش های اسپکتروفلوئورومتری [۷۰-۶۵] اندازه گیری شده است. در سال های اخیر از حسگرهای شیمیایی نوری برای اندازه گیری یون فلزات استفاده شده است. در این روش ها، یک واکنشگر (لیگاند) روی غشاء تثبیت شده و سپس این غشاء وارد محلول حاوی یون فلز می شود. در اثر تشکیل کمپلکس بین واکنشگر و یون فلزی تغییراتی در جذب یا فلئورسانس ایجاد می شود که قابل اندازه گیری است.

در سال ۱۹۸۵، اولین حسگر نوری برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) گزارش شده است. در این گزارش از واکنشگر کینولین-۸-ال-۵-سولفونات^۶ بر روی بستر رزینی تعویض یونی استفاده شده است. زمان پاسخ حسگر ۵ دقیقه گزارش شده است. حد تشخیص روش زیر 1×10^{-6} مولار گزارش شده است [۷۱].

در سال ۱۹۹۲، یک اپتود یون‌گزين برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) گزارش شده است که اساس آن استفاده از واکنشگر ۱-اکتا-دسیلوکسی-۴-۲-پیریدیل آزو) رزورسینول^۷ بر روی بستر پلیمری PVC بوده است. زمان پاسخ حسگر ۵ دقیقه، ناحیه‌ی خطی بین 1×10^{-6} تا 3×10^{-3} مول بر دسی متر مکعب و طول عمر ۱۰ ساعت برای این حسگر گزارش شده است [۷۲].

در سال ۱۹۹۳، از یک بیو حسگر نوری فلئوئورسانس بر اساس آنزیم کربونیک انیدراز^۸ برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) در نمونه‌های بیولوژیکی استفاده شده است که اساس آن تشکیل پیوند بین بازدارنده‌ی آنزیم و یون‌های روی (II) و در نتیجه تغییر در فلئوئورسانس بازدارنده‌ی آنزیم در حضور و غیاب یون‌های روی (II) است [۷۳].

طی گزارشی در سال ۲۰۰۱، یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های روی (II) و کادمیوم (II) استفاده شده است. در ساخت این حسگر از واکنشگر ۲-۵-برومو-۲-پیریدیل آزو-۵-دی اتیل آمینو) فنل^۹ کوپل شده بر روی بستر XAD-4 استفاده شده است. حد تشخیص برای یون‌های روی (II) و کادمیوم (II) به ترتیب ۰/۰۴۷ و ۰/۰۹۱ میلی گرم بر لیتر و زمان پاسخ کمتر از ۳۰ ثانیه گزارش شده است [۷۴].

1. quinolin-8-ol-5-sulfonate (QS)
2. 1-Octadecyloxy-4-(2-pyridylazo) resorcinol
3. Caronic Anhydrase
4. 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino) phenol

در سال ۲۰۰۷، یک حسگر نوری برای اندازه‌گیری روی (II) مورد استفاده قرار گرفته که در ساخت آن از زینکون^{۱۰} (به عنوان زوج یون با متیل تری اوکتیل آمونیوم^{۱۱}) بر روی بستر پلیمری تری استیل سلولز^{۱۲} استفاده شده است. دامنه خطی و حد تشخیص این حسگر به ترتیب $۳۰/۶۰ - ۰/۷۶$ و $۰/۱۶$ میکرو مولار گزارش شده است. این حسگر با محلول اسید کلریدریک قابل بازیابی و دارای طول عمر سه هفته (در آب) می‌باشد. زمان پاسخ حسگر ۱۰-۱۲ دقیقه و انحراف استاندارد نسبی ($n=7$) برای غلظت‌های $۷/۶۵$ و $۱۵/۳۰$ میکرو مولار از روی به ترتیب $۳/۰۹\%$ و $۲/۸۲\%$ گزارش شده است [۷۵].

در سال ۲۰۰۸، یک حسگر نوری یون گزین برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) استفاده شده است. این حسگر بر اساس خواص فلئورسانس مشتقات ایمیدو استامیدها^{۱۳} بر روی غشای پلیمری PVC طراحی و برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) مورد استفاده قرار گرفته است [۷۶].

طی گزارشی در سال ۲۰۰۹، یک حسگر نوری فلئورسانس برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) به کار برده شده است. این حسگر شامل مشتقات بنزوکسازول^{۱۴} کوپلیمره شده با ۲-هیدروکسیل اتیل متا آکریلات^{۱۵}، بر روی یک اسلاید شیشه‌ای می‌باشد. این حسگر دارای طول عمر حداقل سه ماه می‌باشد. دامنه خطی و حد تشخیص این حسگر به ترتیب $۴ \times 10^{-3} - ۸ \times 10^{-5}$ و ۴×10^{-5} مولار از روی (II) گزارش شده است. این حسگر با موفقیت برای آزمایش در نمونه‌های آب شهر و آب رودخانه به کار برده شده است [۷۷]. طبق گزارش دیگری در سال ۲۰۰۹، یک حسگر نوری جدید برای تعیین روی ساخته شده است. این حسگر فلئورسانس و بر اساس واکنشگر ۸-پیریدیل متیلوکسی-۲-متیل-کینولین^{۱۶} طراحی شده است. دامنه

1. Zincon
2. Methyltrioctylammonium
3. Triacetylcellulose
4. Iminodiacetamide
5. Benzoxazole
6. 2-hydroxyethyl methacrylate
7. 8-pyridylmethoxy-2-methyl-quinoline

خطی این حسگر $2/5 \times 10^{-5} - 7/5 \times 10^{-8}$ مولار و حد تشخیص آن $1/5 \times 10^{-8}$ مولار از روی (II)، گزارش شده است. از این حسگر برای تعیین مقدار روی در مکمل‌های غذایی استفاده شده است [۷۸].

در سال ۲۰۱۱، یک حسگر فلئورسانس بر پایه واکنشگر ۱-متیل-۱-فنیل-۳-۱-هیدروکسی مینو-۲-(ساکسینیمیدو) اتیل [سیکلو بوتان^{۱۷} برای اندازه‌گیری روی (II)، طراحی شده است. این حسگر دارای دامنه خطی $1/6 \times 10^{-4} - 8 \times 10^{-8}$ مولار و حد تشخیص $2/5 \times 10^{-8}$ مولار از روی (II) می‌باشد. این حسگر به راحتی با محلول ۰/۱ مولار از EDTA قابل بازیابی است. زمان پاسخ این حسگر ۲ دقیقه گزارش شده است. این حسگر با موفقیت برای تعیین مقدار روی (II) در نمونه‌های آب شهر و موی سر استفاده شده است [۷۹].

طبق گزارش دیگری در همان سال، یک حسگر نوری با حساسیت بسیار خوب برای اندازه‌گیری روی (II) طراحی شده است. در طراحی این حسگر از دیتیزون^{۱۸} تثبیت شده بر روی بستر پلیمری PVC استفاده شده است. این حسگر در ابتدا دارای محدوده خطی $5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-8}$ مولار از روی بوده است که با استفاده از روش شبکه مصنوعی عصبی پس انتشار^{۱۹} این محدوده به $5/8 \times 10^{-5} - 2/5 \times 10^{-8}$ مولار از روی، بهبود یافته است. حد تشخیص این حسگر 8×10^{-9} مولار از روی گزارش شده است. زمان پاسخ این حسگر برابر ۴ دقیقه می‌باشد. این حسگر با موفقیت برای تعیین مقدار روی (II) در نمونه موی سر استفاده شده است [۸۰].

در سال ۲۰۱۲، از یک حسگر نوری فلئورسانس جدید، برای اندازه‌گیری روی (II) استفاده شده است. در ساخت این حسگر از رنگ آزو^{۲۰} به عنوان واکنشگر بر روی بستر پلیمری PVC، استفاده شده است. این حسگر در محدوده‌ی غلظتی 1×10^{-6} تا 5×10^{-3} مولار از روی دارای پاسخ خطی می‌باشد. حد تشخیص این

1. 1-methyl-1-phenyl-3-[1-hydroxyimino-2(succinimido)ethyl]cyclobutane
2. dithizone
3. artificial neural network with back-propagation
4. azo dye

حسگر برابر 8×10^{-7} مولار از روی گزارش شده است. ضریب تغییرات برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری با غلظت‌های 1×10^{-5} و 1×10^{-4} مولار از روی به ترتیب $\pm 1/94\%$ و $\pm 0/88\%$ گزارش شده است. این حسگر زمان پاسخی برابر ۱ دقیقه و طول عمری برابر ۲ ماه دارد. این حسگر به عنوان الکتروُد شناساگر در تیتراسیون یون‌های روی (II) و هم‌چنین در تعیین مقدار روی (II) در قرص روی سولفات و کرم روی اکسید، استفاده شده است [۸۱].

طبق گزارشی در سال ۲۰۱۴، از یک حسگر نوری جدید برای اندازه‌گیری روی (II) استفاده شده است. در این حسگر واکنشگر ۵۱ دی فنیل کربازون^{۲۱} با استفاده از فرآیند سل-ژل، بر روی یک ماده شفاف شیشه مانند دارای نانو حفره، تثبیت شده است. دامنه خطی و حد تشخیص این حسگر به ترتیب $1/2 - 0/03$ و $0/016$ میکرو گرم بر میلی لیتر از روی (II) گزارش شده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت‌های $0/1$ و $0/8$ میکرو گرم بر میلی لیتر از روی (II) به ترتیب $3/6\%$ و $2/2\%$ گزارش شده است. این حسگر زمان پاسخی برابر ۱۵۰ ثانیه و طول عمری برابر ۲ ماه دارد. این حسگر با محلول هیدروکلریک اسید قابل بازیابی و استفاده مجدد است. این حسگر با موفقیت در تعیین مقدار روی (II) در سرم افراد دیابتی و نمونه آب استفاده شده است [۸۲].

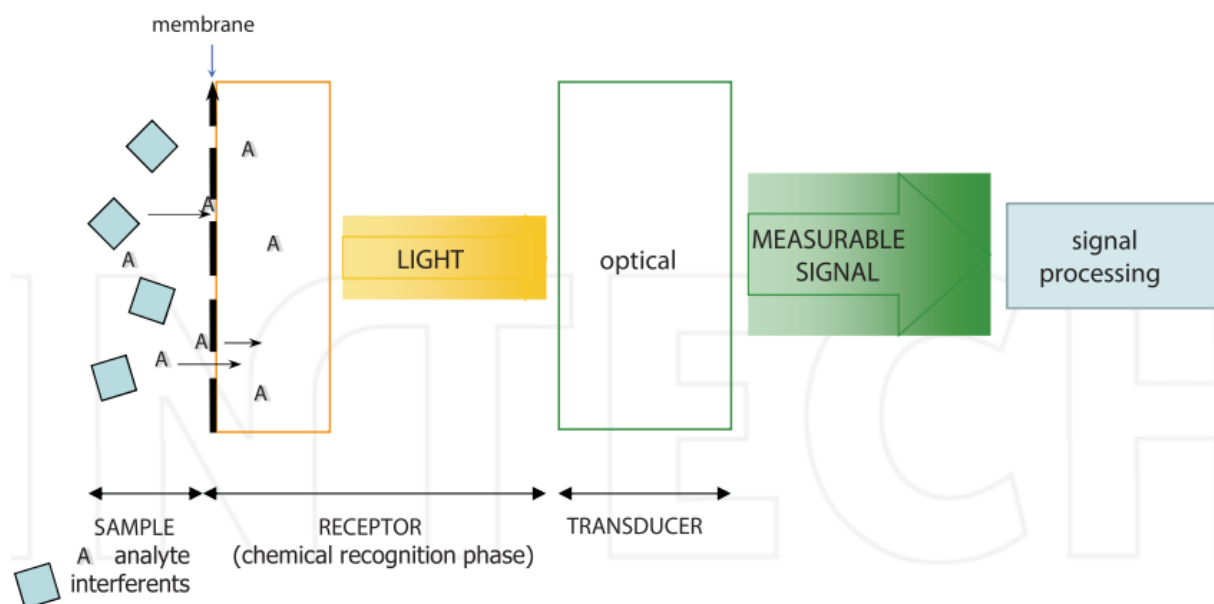
فصل دوم:

تئوری

حسگرها به دو بخش کلی حسگرهای فیزیکی و شیمیایی طبقه بندی می‌شوند. حسگرهای فیزیکی خواص فیزیکی مثل جرم، نیرو، فشار، کشیدگی، دما، شتاب و ... را آشکار سازی می‌کنند. در حسگرهای شیمیایی هدف اندازه‌گیری شیمیایی یا مولکولی است. بیوحسگرها که برای اندازه‌گیری بیومولکول‌هایی مثل پروتئین استفاده می‌شوند، زیر مجموعه‌ای از حسگرهای شیمیایی هستند. تعریف مفید و جامع برای حسگر شیمیایی عبارت است از یک دستگاه کوچک که در آن در اثر تداخل شیمیایی (یا یک فرآیند بین آنالیت و حسگر) اطلاعات کمی یا کیفی شیمیایی یا بیوشیمیایی به طور برگشت پذیر به یک سیگنال تجزیه‌ای مفید تبدیل می‌شوند. واژه‌ی برگشت پذیر در تعریف فوق به این معناست که سیگنال‌هایی که حسگر تولید می‌کند، نباید متوقف شوند؛ بلکه باید به صورت پویا با تغییرات غلظت نمونه در طی اندازه‌گیری مرتبط باشند [۸۳].

بر طبق تعریف IUPAC در سال ۱۹۹۹ حسگرهای شیمیایی به طور معمول حاوی دو جزء اصلی متصل در یک سری هستند. جزء گیرنده^۱ و یک مبدل فیزیکی^۲ (در بعضی موارد اجزای دیگر مثل جزء تقویت کننده سیگنال نیز مورد استفاده است). جزء گیرنده در واقع یک سیستم شیمیایی (مولکولی) تشخیص دهنده می‌باشد. در اکثر حسگرهای شیمیایی جزء گیرنده با مولکول‌های آنالیت بر هم کنش داشته که منجر به تغییر بعضی از خواص فیزیکی می‌شود. مبدل این تغییر فیزیکی را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کند. در واقع کار مبدل، تبدیل یک کمیت غیر الکتریکی (مثل غلظت، انرژی ثابت و ...) به یک کمیت الکتریکی (مثل ولتاژ، جریان یا مقاومت) است. به عنوان مثال سلول‌های فتوولتائیک انرژی تابشی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. نمونه‌ی دیگر ترموکوپل است که در آن انرژی گرمایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود [۸۴].

-
1. Receptor
 2. Transducer



شکل (۱-۲) اجزاء و عملکرد حسگر شیمیایی [۸۵].

روش‌های زیادی برای طبقه بندی حسگرها موجود است، اما به طور مرسوم و طبق تعریف

IUPAC در سال ۱۹۹۱ طبقه بندی حسگرها بر مبنای نوع مبدل صورت می‌گیرد [۸۴].

۲-۲- انواع حسگرهای شیمیایی

حسگرهای شیمیایی بر مبنای نوع مبدل به چهار دسته اصلی حسگرهای الکتروشیمیایی،

حسگرهای گرمی، حسگرهای گرمایی و حسگرهای نوری طبقه بندی می‌شوند.

۱-۲-۲- حسگرهای الکتروشیمیایی^۱

در حسگرهای الکتروشیمیایی جزء گیرنده‌ی حسگر و آنالیت (که با جزء گیرنده حسگر وارد بر

هم کنش می‌شود) زوج اکسایش-کاهش هستند [۸۴]. این نوع حسگرها معمولاً برای نشان دادن

واکنش‌های اکسایش-کاهش به کار می‌روند. این حسگرها بر اساس تکنیک اندازه‌گیری به سه دسته‌ی

حسگرهای پتانسیومتری، حسگرهای آمپرومتری و حسگرهای هدایت سنجی تقسیم بندی می‌شوند.

1. Electrochemical Sensors

این حسگرها به علت داشتن مزایایی مثل حساسیت بالا، مقرون به صرفه بودن و زمان پاسخ کوتاه (سریع) کاربردهای وسیعی دارند [۸۶].

۲-۲-۱-۱-۱-۲-۲ حسگرهای پتانسیومتری^۱

معمولاً اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری در شرایط مقاومت بالا یا به عبارتی در جریان صفر انجام می‌شوند. در این حسگرها نیروی الکتروموتوری سلول (emf) مرتبط با غلظت گونه‌های شیمیایی در نمونه هستند به طور کلی این حسگرها به دو دسته‌ی کلی حسگرهای پتانسیومتری متقارن و نامتقارن تقسیم بندی می‌شوند. الکترودهای یون‌گزینه^۲ اولیه جزء حسگرهای پتانسیومتری متقارن هستند. الکترودهای یون‌گزینه بر اساس اینکه غشاء در تماس با محلول نمونه یک سطح جامد یا یک سطح مایع باشد به دو دسته‌ی الکترودهای غشایی جامد و الکترودهای غشایی مایع تقسیم می‌شوند. حسگرهای پتانسیومتری نامتقارن در واقع به نوعی جزو الکترودهای غشایی جامد محسوب می‌شوند. در این حسگرها غشاء از یک طرف در تماس با محلول مورد اندازه‌گیری و از طرف دیگر در تماس با یک فاز جامد هستند. حسگرهای گازی در این دسته قرار می‌گیرند. در این حسگرها بر هم کنش مولکول‌های خنثی گاز با حسگر منجر به تغییر پتانسیل می‌شود [۸۷]. حسگرهای پتانسیومتری نامتقارن کوچک‌تر و دارای حجم کم‌تری نسبت به حسگرهای پتانسیومتری متقارن هستند.

۲-۲-۱-۲-۲ حسگرهای آمپرومتری^۳

در حسگرهای آمپرومتری، الکترودها به وسیله‌ی یک پتانسیل از پیش تعیین شده پلاریزه می‌شود و جریان اندازه‌گیری می‌شود. پاسخ الکتریکی مبدل در این نوع حسگرها از نوع جریان است. شدت این

-
1. Potentiometric Sensors
 2. Ion Selective Electrode
 3. Amperometric Sensors

جریان متناسب با غلظت آنالیت است. در این حسگرها الکتروود لزوماً با آنالیت در تعادل ترمودینامیکی نیست، به عبارتی لازم نیست تا کامل شدن تعادل صبر کرد. در نتیجه زمان پاسخ حسگر کمتر از حسگرهای پتانسیومتری است. حسگرهای آمپرومتری می‌توانند کوچک‌تر از حسگرهای پتانسیومتری ساخته شوند. از جمله دیگر مزایای این حسگرها می‌توان به تکرار پذیری خوب، حساسیت بالا و پایداری طولانی اشاره کرد [۸۴].

یکی از راه‌های افزایش گزینش پذیری در این حسگرها انتخاب پتانسیل مناسب برای الکتروود کار است. اما این روش گزینش پذیری کمی در اختیار می‌گذارد. برای افزایش گزینش پذیری می‌توان از لایه‌های شیمیایی استفاده کرد. از جمله این لایه‌ها می‌توان به غشاهای تراوا، لایه‌های کاتالیزورهای انتخابی مولکول و زیست لایه‌ها^۱ اشاره کرد. از این رو گرایش برای استفاده از این حسگرها در تولید بیوحسگرها رو به افزایش است. از قدیمی‌ترین حسگرهای آمپرومتری الکتروود اکسیژن کلارک^۲ است که توسط کلارک در سال ۱۹۵۶ ساخته شد [۸۶].

۲-۱-۳- حسگرهای هدایت سنجی^۳

معمولاً اطلاعات در مورد ترکیب نمونه را می‌توان با اندازه‌گیری هدایت الکتریکی (یا مقاومت) به دست آورد [۸۴]. در حسگرهای هدایت سنجی بر هم کنش بین اجزای نمونه و لایه‌ی گیرنده‌ی حسگر منجر به تغییر مقاومت لایه‌ی گیرنده می‌شود. این تغییرات می‌توانند اندازه‌گیری شوند و از آن‌ها اطلاعات تجزیه‌ای استخراج شود. به عبارت دیگر اساس کار این حسگرها بر پایه‌ی تغییرات هدایت الکتریکی یک فیلم یا یک توده از جنس خاص استوار است که این هدایت در حضور آنالیت تغییر کرده و حسگر هدایت آنالیت را مستقیماً اندازه‌گیری می‌کند. حسگرهای هدایت سنجی به چهار گروه طبقه بندی می‌شوند: گروه اول که اساس کار آن‌ها بر پایه‌ی اندازه‌گیری هدایت سطحی در نیمه رساناها استوار است، گروه

-
1. Bio Layers
 2. Clark Oxygen Electrode
 3. Conductance Sensors

دوم حسگرهایی که از جنس مقاومت شیمیایی^۱ هستند، گروه سوم حسگرهایی که دارای لایه‌ی دوگانه^۲ هستند و گروه چهارم حسگرهای ادمیتانس^۳ می‌باشند [۸۶].

۲-۲-۲- حسگرهای جرمی^۴

اندازه‌گیری تغییر جرم مشابه اندازه‌گیری گرمای حاصل از واکنش، معیار مفیدی برای استفاده در حسگرهای شیمیایی می‌باشد. بر مبنای این ویژگی، دسته‌ی جدیدی از حسگرهای شیمیایی به نام حسگرهای جرمی ساخته شده‌اند که توانایی اندازه‌گیری تغییرات جرم را دارند. به این ترتیب که این نوع حسگرها، تغییرات جرم ایجاد شده در سطح یک مبدل را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند [۸۶]. به طور تئوری هر تغییر جرم در نوسان‌گر دریافت کننده، سبب تغییر معینی در فرکانس می‌شود [۸۸].

حسگرهای جرمی به دو دسته‌ی کلی تقسیم می‌شوند: دسته‌ی اول شامل نوسان‌گرهای توده‌ای پیزوالکتریک^۵ و دسته‌ی دوم حسگرهایی که بر پایه‌ی امواج اکوستیک سطح^۶ ساخته می‌شوند [۸۶]. نوسان یک کریستال پیزوالکتریک با انتشار صدا همراه است. انتشار امواج پیزوالکتریک می‌تواند یا از طریق توده‌ی کریستال یا از طریق سطح خود امواج باشد. هر دو حالت از انتشار امواج اکوستیک در ساخت حسگرهای شیمیایی حساس به جرم مورد استفاده است. انتشار موجی که اساس آن توده باشد، اصطلاحاً موج اکوستیک توده‌ای^۷ (BAW)؛ و چنانچه اساس انتشار موج سطح خود موج باشد، اصطلاحاً موج اکوستیک سطح^۸ (SAW) نامیده می‌شود [۸۴].

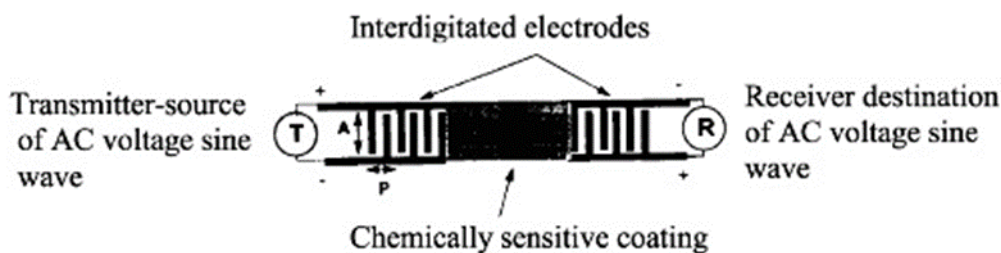
1. Chemiresistors
2. Bilayers
3. Admittance sensors
4. Mass Sensors
5. Piezoelectric Bulk Oscillators
6. Surface Acoustic Waves
7. Bulk Acoustic Wave
8. Surface Acoustic Wave

بر طبق رابطه‌ی زیر تغییرات فرکانس (Δf) و تغییرات جرم در یک بلور پیزوالکتریک به هم وابسته هستند:

$$\Delta f = (2/3 \times 10^6 \frac{f_0^2}{A}) \Delta m \quad (1-2)$$

که در این رابطه f_0 فرکانس پایه کریستال پیزوالکتریک بدون بار بر حسب مگاهرتز، A مساحت سطح الکتروود بر حسب cm^2 و Δm تغییر جرم بر حسب گرم می‌باشد [۸۹].

فرکانس ارتعاش یک بلور پیزوالکتریک متناسب با جرم بلور و سایر موادی است که سطح بلور را می‌پوشاند. در اثر جذب آنالیت در سطح بلور، فرکانس ارتعاش تغییر می‌کند که بر اساس رابطه‌ی ذکر شده تغییر در فرکانس متناسب با تغییر جرم می‌باشد. شکل (۲-۲) یک حسگر جرمی از نوع SAW را نشان می‌دهد.



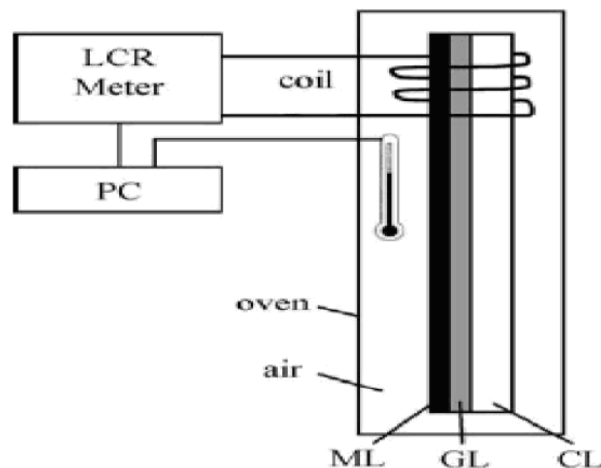
شکل (۲-۲)-نمونه‌ای از یک حسگر جرمی نوع SAW [۹۰].

۲-۲-۳- حسگرهای گرمایی^۱

گرما از ویژگی‌های عمومی واکنش‌های شیمیایی است، بر این اساس، یک فاکتور مناسب برای حسگری، تشخیص و اندازه‌گیری تغییرات دمای ایجاد شده در حین انجام یک واکنش است که متناسب با تغییرات غلظت آنالیت می‌باشد. واکنش‌های آنزیمی از جمله واکنش‌هایی هستند که می‌توان به عنوان واکنش شیمیایی انتخابی برای تولید گرما به کار روند. به همین دلیل در اکثر حسگرهای گرمایی از آنزیم‌ها برای عمل حسگری استفاده شده است. در ساخت حسگرهای گرمایی از دو نوع ردیاب گرمایی

1. Thermal Sensors

استفاده می‌شود. ترمیستور^۱ که معمول‌ترین آن‌ها است که به علت قیمت ارزان، در دسترس بودن، پایداری و حساسیت بالا کاربرد بیشتری دارد. پیروالکتریک‌ها نوع دیگر ردیاب‌های به کار رفته هستند که حساسیت بسیار بالایی برای حسگری گرمایی دارند به طوری که با استفاده از آن‌ها می‌توان گرمای جذب شده توسط لایه‌ی گاز را ردیابی کرد. نوع دیگر حسگرهای گرمایی ریز حسگرهای زیستی ساخته شده از تراشه‌های سیکلونی هستند که حساسیت بیشتری نسبت به حسگرهای ترمیستور معمولی دارند. از جمله کاربردهای حسگرهای گرمایی می‌توان به تعیین کلسترول، اندازه‌گیری خواص کاتالیزوری سل‌های تثبیت شده و کنترل فرآیندهای زیستی اشاره کرد. شکل (۳-۲) یک حسگر گرمایی را نشان می‌دهد [۹۱].



شکل (۳-۲) - یک حسگر گرمایی با لایه‌ی دو گانه. ML: لایه‌ی تغییر شکل دهنده مغناطیسی، GL: لایه‌ی چسب،

CL: لایه‌ی مخالف [۹۱].

1. Thermistor
2. Pyroelectric

۲-۲-۴- حسگرهای نوری^۱

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

۲-۳- حسگرهای شیمیایی نوری:

در طول سه دهه‌ی گذشته زمینه‌ی استفاده از حسگرهای شیمیایی نوری رو به گسترش بوده است. طیف گسترده‌ای از مقالات و کتاب‌ها در این زمینه به چاپ رسیده‌اند [۹۲]. حسگرهای شیمیایی نوری در زمینه‌های مختلفی از جمله صنعت، نظارت بر محیط زیست، پزشکی، تحقیقات زیست پزشکی و آنالیز شیمیایی توسعه یافته و قابل کاربرد هستند [۹۳]. به حسگرهای شیمیایی نوری اپتود^۲ نیز گفته می‌شود. در این نوع حسگرها از مبدل نوری استفاده می‌شود. در این نوع حسگرها معمولاً از یک شناساگر رنگینه و غشای پلیمری استفاده می‌شود [۹۴]. در حسگرهای شیمیایی نوری از تابش الکترومغناطیس برای ایجاد یک سیگنال تجزیه‌ای استفاده می‌شود [۸۵]. در واقع این حسگرها آنالیت را به طور مستقیم اندازه‌گیری نمی‌کنند بلکه تغییر در برخی از خواص نوری آنالیت (مثل ضریب شکست، جذب، فلئورسانس و قطبش) را اندازه‌گیری می‌کنند که این تغییرات متناسب با غلظت آنالیت است [۹۵]. حسگرهای نوری شبیه الکترودها هستند ولی از لحاظ اصول کاری با الکترودها متفاوت هستند و مزایا و معایبی نسبت به الکترودها دارند از جمله مزایای حسگرهای نوری نسبت به الکترودها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- اپتودها نیاز به الکتروود مرجع ندارند.
- اندازه‌ی کوچکتری نسبت به الکترودها دارند.

1. Optical Sensors
2. Optode

- فیبرهای نوری با توجه به شفافیت بالایی که دارند امکان مخابره‌ی سیگنال تا مسافت‌های طولانی (تا ۱ km) بدون افت کیفیت را دارند. این ویژگی برای اندازه‌گیری‌های راه دور و زمانی که دستگاه (اندازه‌گیری) نمی‌تواند در نزدیکی حسگر باشد بسیار حائز اهمیت است.
 - با توجه به اینکه سیگنال در این نوع وسایل از نوع نوری می‌باشد مزاحمت‌های الکتریکی (که در الکترودها یک مشکل جدی محسوب می‌شود) در آن‌ها مطرح نیست.
 - با توجه به این که مواد به‌کار رفته در حسگرهای نوری بسیار بی‌اثر هستند می‌توان آن‌ها را برای مدت طولانی نگه‌داری کرد.
 - حسگرهای نوری نسبت به الکترودها ارزان‌تر و قابل دسترس‌تر هستند.
- از سوی دیگر حسگرهای نوری نسبت به الکترودها معایب زیر را دارند:
- نور محیط می‌تواند در اندازه‌گیری ایجاد اختلال کند.
 - واکنشگرهای به‌کار رفته در حسگرهای نوری عمدتاً از نوع واکنشگرهای نوری بوده که ناپایدارند و در برابر اشعه‌ی UV بی‌رنگ و توسط حلال شسته می‌شوند.
 - حسگرهای نوری معمولاً محدوده‌ی دینامیکی کوچکتری نسبت به الکترودها دارند.
 - معمولاً انتقال جرم آنالیت از نمونه به فاز واکنشگر کند بوده در نتیجه زمان پاسخ طولانی از حسگرها مورد انتظار است [۸۴].
- حسگرهای نوری در چندین دسته‌ی متنوع و برای مقاصد مختلف ساخته شده‌اند که می‌توان به حسگرهای نوری یونی^۱، زیست حسگرهای نوری، حسگر نوری pH، حسگرهای گازی نوری و حسگرهای رطوبت سنجی^۲ نوری اشاره نمود. در این پروژه از حسگر نوری یونی برای اندازه‌گیری استفاده شده است لذا در ادامه به بحث و بررسی در مورد این حسگرها خواهیم پرداخت. قبل از آن تقسیم بندی دیگری بر اساس برگشت پذیری و برگشت ناپذیری حسگرهای نوری بیان می‌شود.

-
1. Ionic Optical Sensors
 2. Humidity Sensors

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

۲-۳-۱-۱- حسگرهای نوری برگشت پذیر

اگر در یک حسگر، فاز واکنشگر در اثر بر هم کنش با آنالیت مصرف نشود به آن حسگر برگشت پذیر گفته می‌شود. ویژگی این نوع حسگرها امکان احیاء و تولید مجدد^۳ آنها است. حسگرهای برگشت پذیر شامل دو دسته حسگرهای مستقیم و حسگرهای مبتنی بر پیوند رقابتی هستند. حسگرهای برگشت پذیر نوری ساخته شده برای اندازه‌گیری کاتیون‌ها، که بر اساس تشکیل کمپلکس با یک واکنشگر (لیگاند) عمل می‌کنند، توسط ترکیباتی مثل اسیدها و یا ترکیبات رقابت کننده با واکنشگر اصلی باز تولید می‌شوند. در حسگرهای نوری برگشت پذیر مستقیم یک تعادل بین آنالیت و واکنشگر وجود دارد و اگر استوکیومتری واکنش آنالیت و واکنشگر یک به یک باشد در این صورت واکنش را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



که در آن A آنالیت، R واکنشگر و AR نیز ترکیب آنالیت- واکنشگر است. عبارت ثابت تعادل برای واکنش فوق به صورت زیر است:

$$K_e = \frac{\overline{AR}}{\overline{R} [A]} \quad (۳-۲)$$

در این معادله [A] غلظت آنالیت، \overline{AR} و \overline{R} به ترتیب، تعداد مولکول‌های واکنشگر ترکیب شده و آزاد در فاز تثبیت شده هستند. رابطه‌ی بین \overline{R} و \overline{AR} با غلظت آنالیت به صورت زیر است:

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

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

-
1. Reversible Sensors
 2. Irreversible Sensors
 3. Regeneration

که C_R مجموع مولکول‌های واکنشگر آزاد و ترکیب شده و غلظت آنالیت نیز متناسب با \overline{AR} است. در غلظت‌های پایین ($[A] \ll \frac{1}{K}$) پاسخ متناسب با $[A]$ است.

با افزایش غلظت، پاسخ به صورت منحنی است تا این که وقتی غلظت آنالیت خیلی بزرگتر از $\frac{1}{K}$ ، ($[A] \gg \frac{1}{K}$) شود پاسخ به مقدار نهایی خود می‌رسد، که در این حالت واکنشگر با آنالیت اشباع شده است. در مواردی که اندازه‌گیری‌های نوری متناسب با \overline{R} باشد، افزایش غلظت آنالیت منجر به کاهش پارامتر اندازه‌گیری شده می‌شود و در عمل معادله‌ی مرجع به صورت زیر بیان می‌گردد:

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

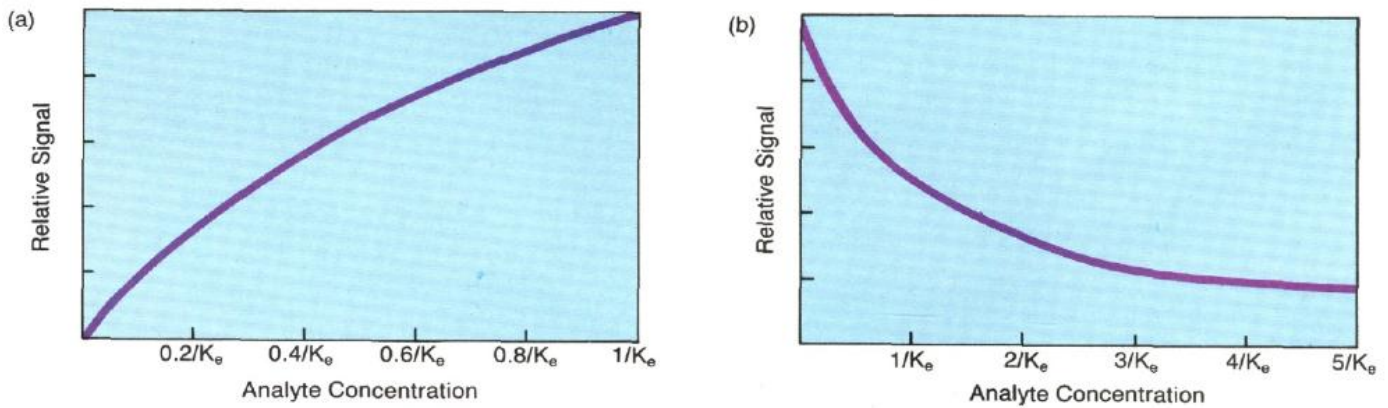
این بحث اهمیت ثابت تعادل را در تعیین پاسخ حسگر بیان می‌کند [۹۴].

دومین دسته از حسگرهای برگشت پذیر، حسگرهای مبتنی بر پیوند رقابتی می‌باشند. این حسگرها شامل واکنشگر تثبیت شده‌ی R هستند، که به طور ویژه با آنالیت A پیوند برقرار می‌کند. هم چنین فاز واکنشگر شامل یک لیگاند (L) است که با A برای مکان‌های پیوندی روی R ، رقابت می‌کند. واکنش تعادلی به صورت زیر است:



معمولاً از این نوع حسگرها زمانی استفاده می‌شود که یک واکنش تجزیه‌ای نتواند به طور مستقیم یک تغییر نوری را ایجاد کند. با توجه به این که در این فرآیند از مولکول‌های بزرگ (R و L)

استفاده می‌شود، زمان پاسخ نسبتاً آهسته است [۹۴]. شکل (۲-۴) منحنی پاسخ نظری برای حسگرهای برگشت پذیر را نمایش می‌دهد.



Analyte concentration is expressed in terms of K_e . (a) Case where \overline{AR} is measured. (b) Case where \overline{R} is measured

شکل (۲-۴)-منحنی پاسخ نظری برای حسگرهای برگشت پذیر [۹۴].

۲-۳-۱-۲- حسگرهای برگشت ناپذیر

استفاده از واکنش‌های شیمیایی برگشت ناپذیر در توسعه‌ی حسگرهای نوری، منجر به تولید دستگاه‌های یک بار مصرف^۱ شده است. این دستگاه‌ها تنها یک بار قابل استفاده بوده و سپس دور انداخته می‌شوند [۹۶]. اگر در یک حسگر فاز واکنشگر در اثر برهم کنش با آنالیت مصرف شود به این حسگر، حسگر برگشت ناپذیر گفته می‌شود. اگر چه این حسگرها به طور معمول طول عمر محدودی دارند، ولی در صورتی که سرعت مصرف واکنشگر نسبت به کل مقدار آن کم‌تر باشد، این طول عمر نیز می‌تواند به اندازه‌ی کافی طولانی باشد.

در این حسگرها در صورت کاربرد یک عامل تجدید کننده مثل محلول اسیدی برای بازیافت مجدد غشاء در استفاده‌های بعدی، امکان تخریب و تجزیه‌ی مولکول‌های واکنشگر نیز وجود دارد. علاوه بر این، عامل مذکور می‌تواند سبب جدایی واکنشگر تثبیت شده از فاز جامد و ورود آن به محیط آبی اطراف

شود [۹۴]. مجموعه‌ی این عوامل سبب می‌شوند که یک حسگر برگشت ناپذیر باشد و فرد استفاده کننده ملزم به استفاده‌ی تک مرتبه‌ای از آن شود.

واکنش درگیر در یک حسگر برگشت ناپذیر به صورت زیر بیان می‌شود:

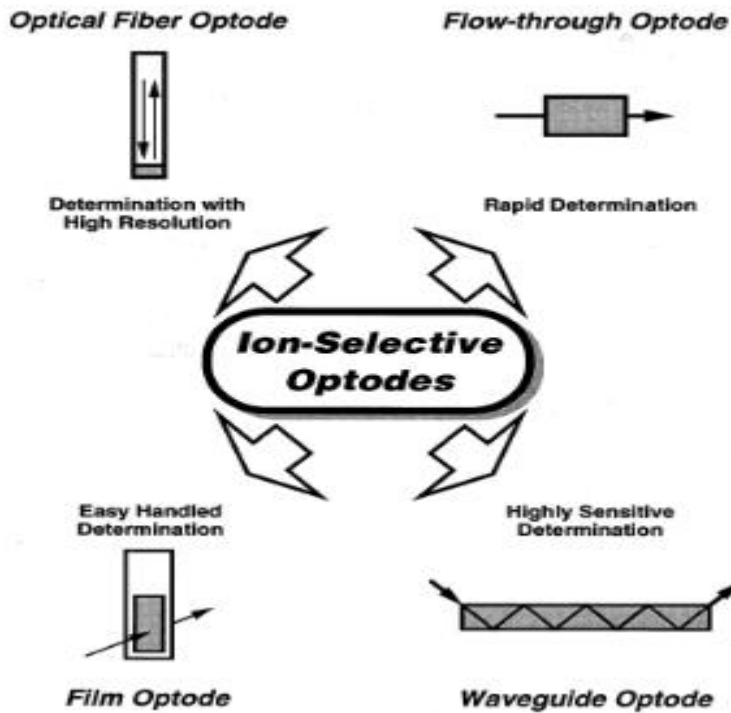


که در آن A آنالیت، R واکنشگر و AR ترکیب آنالیت - واکنشگر است. واکنش‌هایی از این قبیل که به صورت یک طرفه پیش می‌روند مستقل از ثابت تعادل بوده و مستقیماً کل مقدار آنالیت را اندازه‌گیری می‌کنند. پاسخ حسگر وابسته به انتقال جرم است. از جمله این حسگرها می‌توان به حسگرهای H_2S و Cl_2 و اکسیژن اشاره نمود [۹۶]. در حسگر اندازه‌گیری اکسیژن، یک واکنشگر به نام تتراکیس (دی متیل آمینو اتیلن) در فاز جامد قرار دارد که در اثر نفوذ اکسیژن به داخل این فاز از طریق یک غشاء آبگریز^۱، یک واکنش شیمیایی رخ می‌دهد و پدیده لومینسانس شیمیایی اتفاق افتاده و نور تولید شده آشکار سازی می‌گردد. این واکنش برگشت ناپذیر بوده و موجب مصرف شدن واکنشگر می‌شود. در صورتی که مقدار مناسبی از این واکنشگر در فاز جامد وجود داشته باشد، طول عمر حسگر به چندین ماه و حتی به سال می‌رسد [۹۷].

۲-۳-۲- حسگرهای نوری یونی

حسگرهای یونی زیر مجموعه‌ای از حسگرهای نوری هستند که برای اندازه‌گیری همه یون‌های معدنی شامل پروتون، کاتیون و آنیون در نمونه‌های بیولوژیکی زیست محیطی و صنعتی کاربرد دارند. حسگرهای یونی بر اساس هدف تجزیه‌ای به چهار دسته تقسیم می‌شوند.

- ۱- حسگر فیبر نوری^۱ ۲- حسگر نوری با صفحه‌ی حساس^۲
- ۳- حسگر نوری جریان پیوسته^۳ ۴- حسگر نوری هادی موج^۴



شکل (۲-۵)-چهار نوع اپتود یون گزین [۹۸].

۲-۳-۱-۲-۳-۱- حسگرهای فیبر نوری

طراحی حسگرهای فیبر نوری کوچک شده با کمک توسعه تکنیک تهیه‌ی حسگرهای نوری نوک

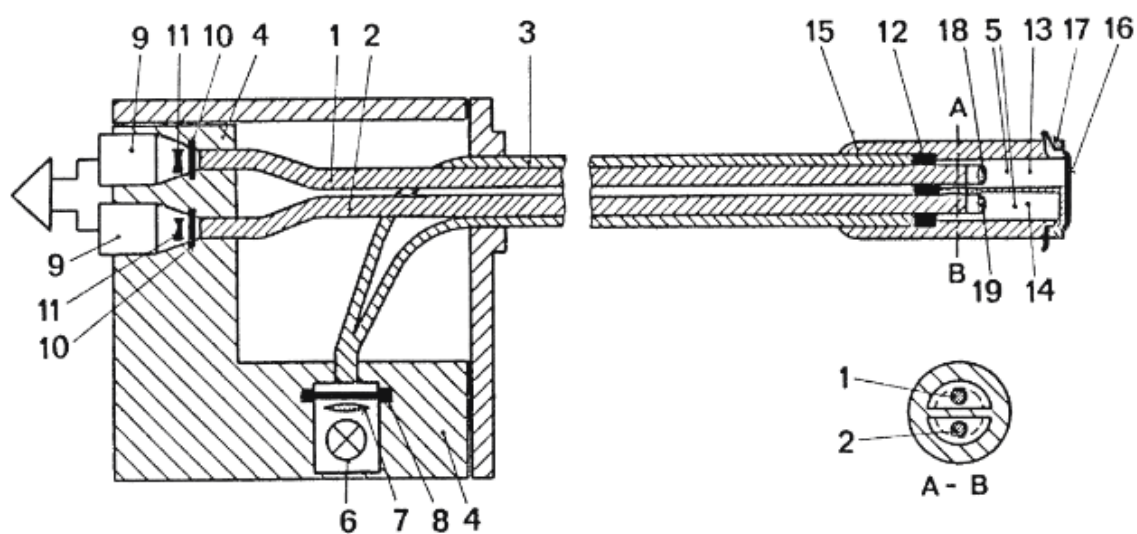
تیز توسط میکروسکوپ نوری روبشی ناحیه نزدیک^۵ (SNOM) انجام می‌شود [۹۹].

در این حسگر فاز واکنشگر روی انتهای فیبر نوری قرار گرفته و در بر هم کنش با آنالیت موجب

تغییرات در خواص نوری (جذب، فلئورسانس و غیره) می‌شود. یک مثال از این قبیل دستگاه‌ها، حسگر

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

pH مبتنی بر یک شناساگر رنگینه تثبیت شده است که شدت فلئورسانس با pH تغییر می‌کند [۹۴]. برای قرار دادن غشاء در انتهای فیبر از روش غوطه‌ور شدن استفاده می‌شود. در این روش انتهای فیبر به داخل غشاء PVC فرو برده می‌شود اما با این روش نمی‌توان غشاء را کنترل کرد [۱۰۰]. برای رفع این مشکل غشاء را به وسیله‌ی میکروسکوپ نوری ناحیه نزدیک پویشی (SNOM) و با کمک سیستم میکروپیت میکرومینپولیتور^۱ روی نوک فیبر قرار می‌دهند. دستگاه‌ها برای حسگرهای شیمیایی مبتنی بر فیبر نوری بر اساس کاربرد آن ساده یا پیچیده است. خصوصیات خود فیبر نوری در تعیین توانایی دستگاه مهم است. و مواد فیبر نوری محدوده‌ی قابل استفاده طول موج را تعیین می‌کنند به طور مثال شیشه برای اندازه‌گیری در ناحیه مرئی مناسب است. فیبرهای پلاستیکی کم هزینه‌ترند اما در طول موج‌های بالای ۴۵۰ نانومتر قابل استفاده نیستند [۹۴].



شکل (۶-۲)-اولین فیبر نوری ساخته شده برای اندازه‌گیری اکسیژن (۶: منبع نوری ۹: فتودتکتورها ۱۶: لایه‌های

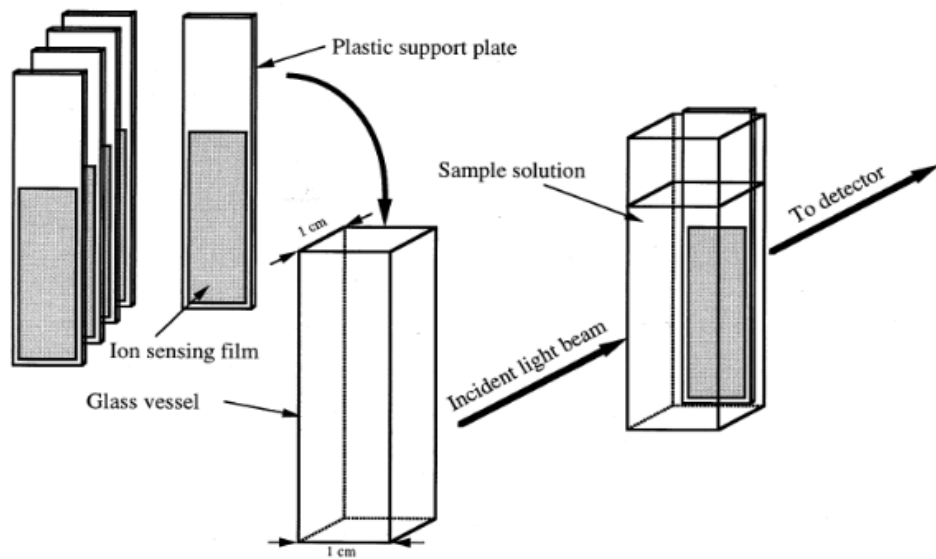
حساس شیمیایی) [۹۳].

۲-۳-۲-۲- حسگرهای نوری با صفحه‌ی حساس

حسگر نوری با صفحه‌ی حساس 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^۱ یون، به صورت یک وسیله‌ی احساس‌گر دستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای استفاده راحت‌تر از این فیلم احساس‌گر یون، می‌توان آن را بر روی یک بستر پلاستیکی یا شیشه‌ای پوشش داده و سپس آن را به همراه این بستر در داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول یون مورد اندازه‌گیری قرار داد. در صورتی که خود فیلم پلیمری به کار برده شده، به گونه‌ای باشد که بتوان آن را به تنهایی در داخل سل قرار داد، هیچ نیازی به کاربرد بستر اضافه نیست. در غشای پلیمری حسگرهای نوری با صفحه‌ی حساس یک انتقال جرم برگشت پذیر آنالیت از نمونه به داخل لایه احساس‌کننده صورت می‌گیرد [۱۰۱]. غلظت آنالیت با قرار دادن حسگر داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی آنالیت و آشکار سازی تغییرات جذب یا نشر، در یک طول موج مشخص تعیین می‌شود. در واقع قسمت اصلی در حسگرهای فیلمی بر پایه‌ی یونوفر^۲ غشاء پلیمری است. یونوفرها، عوامل کمپلکس‌کننده لیپوفیلی هستند که قادرند به طور برگشت پذیر به یون متصل شوند و انتقال یون را بین غشاهای آب‌گریز کاتالیز کنند. معمولاً غشاء علاوه بر یونوفر گزینش پذیر، دارای یک یونوفر می‌باشد که به طور ویژه با یون آنالیت بر هم کنش داده، تشکیل کمپلکس می‌دهد و سبب تغییر خواص نوری غشاء در ناحیه فرابنفش و مرئی می‌شود. این گونه یونوفرها، کرومیونوفر و فلورویونوفر نامیده می‌شوند [۱۰۲].

-
1. Ion Sensing Film
 2. Ionphore



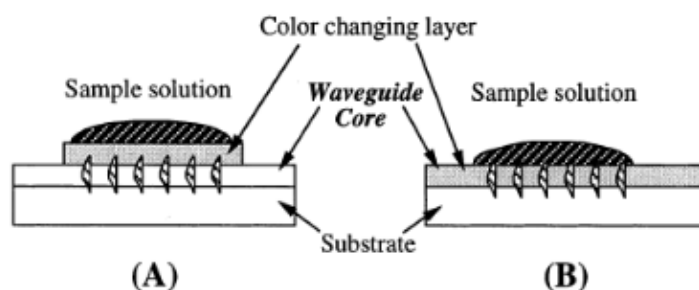
شکل (۷-۲) - شمای حسگر نوری با صفحه‌ی حساس [۹۸].

۲-۳-۲-۳- حسگرهای نوری جریان پیوسته

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 توسعه‌ی این روش را فراهم نموده است. در روش‌های جریان پیوسته، پاسخ غیر تعادلی می‌تواند به عنوان یک سیگنال تجزیه‌ای استفاده شود و اندازه‌گیری سریع آنالیت با کاهش حجم تزریق نمونه فراهم شود. از این رو، ترکیب روش‌های جریانی 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 جریانی پیوسته از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. کاهش آب‌گریزی اجزای غشاء باعث کاهش تکرار پذیری می‌شود [۱۰۳].

۲-۳-۲-۴- حسگرهای نوری هادی موج

در متون علمی انواع اپتودهای موجبر^۱ مطرح گزارش شده است. بیشتر اپتودها از موجبرهایی استفاده می‌کنند که بر اساس تکثیر نور کار می‌کنند و باعث افزایش حساسیت سیگنال می‌شوند [۱۰۴]. در سال‌های اخیر، از موجبرهای اصلاح شده استفاده شده است به طوری که حفره‌های موجبر را با یون دوست‌ها و مولکول‌های رنگی قابل تغییر اصلاح می‌کنند. به هر حال لازمی تکثیر نور موجبر تغییر رنگ مولکول‌های رنگی و بر هم کنش یون دوست با آنالیت می‌باشد [۱۰۵].



شکل (۲-۸) - دو نوع موجبر، A اپتود موجبر معمولی B اپتود موجبر اصلاح شده [۸۹].

۲-۴- قانون بیر^۲ در حسگرهای نوری

اصول حسگرهای نوری بر اساس جذب طبق قانون بیر می‌باشد. اختلاف اساسی بیان قانون بیر برای حسگرهای نوری نسبت به روش‌های اسپکتروفتومتری، در کاربرد فاصله‌ی پیموده شده نوری در فاز جامد می‌باشد. در روش‌های اسپکتروفتومتری معمولی، فاصله‌ی نوری پیموده شده همان پهنای سل دستگاه است، در حالی که در حسگرهای نوری این فاصله، همان ضخامت غشاء^۳ و حساس به گونه‌ی

1. Wave Guide
2. Beer Law
3. Membrane Thickness

مورد نظر می‌باشد [۱۰۶]. مسیر نوری پیموده شده در یک بستر جامد پلیمری استفاده شده در یک حسگر نوری، به ضریب شکست^۱ محیط پلیمری، هندسه و شکل مسیر عبور نور بستگی دارد [۸۶].

۲-۵- پلیمرها و کاربرد آنها در حسگرهای نوری

۲-۵-۱- مزایا و اهمیت پلیمرها

مواد به کار رفته در ساخت حسگرها را می‌توان به دو دسته‌ی کلاسیک و پلیمر تقسیم بندی کرد. اساس کار حسگرهای حالت جامد^۲ پاسخ الکتریکی به محیط شیمیایی است. به عنوان مثال خواص الکتریکی با حضور فاز مایع یا گاز تغییر می‌کند. این تغییرات برای تشخیص گونه‌های شیمیایی به کار می‌رود. اگر چه حسگرهای شیمیایی سیلیکونی مثل حسگر ترانزیستور اثر میدان^۳ (FET) توسعه یافته‌اند، اما قیمت و تکنولوژی مورد نیاز برای ساخت آنها و نیز مشکلاتی نظیر تکرار پذیری، پایداری، حساسیت و انتخاب‌گری باعث شد تا کاربرد آنها هم چنان محدود بماند و گرایش به سمت استفاده از مواد پلیمری در ساخت حسگرهای نوری افزایش پیدا کند. مواد پلیمری در دهه‌ی گذشته به میزان بسیار وسیعی در زمینه‌ی 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:

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، می‌توان پلیمریزاسیون لازم برای ساخت یک حسگر را انجام داد.

۲- پایداری مکانیکی پلیمرها امکان استفاده دراز مدت از حسگر و ایجاد پایداری آن را سبب می‌شود.

-
1. Refractive Index
 2. Solid State
 3. Field Effect Transistor

۳- پایداری فیزیکی و شیمیایی پلیمرها باعث بالا رفتن طول عمر عملیاتی حسگر می‌شود (برای کاربردهای عملیاتی)

۴- تنوع پلیمرها از نظر ویژگی‌های ساختاری نظیر دارا بودن زنجیرهای جانبی، باردار یا خنثی بودن ذرات و ... که باعث ایجاد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مناسب برای حسگر می‌شود.

۵- پلیمرها را می‌توان بر روی انواع مختلفی از بسترها نشانند.

۶- امکان انحلال و یا پراکندگی کاملاً یک نواخت شناساگر شیمیایی در بافت پلیمر مهیا می‌باشد در نتیجه میزان نشت واکنشگر به درون نمونه حداقل می‌باشد.

۷- ساختار پلیمر در برخی موارد باعث بهبود خواصی مانند انتخاب‌گری و حساسیت می‌شود.

۸- پلیمرها باعث ایزوله کردن نور محیط در نتیجه جلوگیری از مزاحمت نوری می‌شوند [۹۳].

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^۱، پایداری در برابر تابش نور، عدم وجود رنگ ذاتی و یا هر گونه فعالیت نوری دیگر، پایداری در برابر مواد شیمیایی مثل اسیدها، بازها و اکسندرها، پایداری در دماهای بالا، ثبات مکانیکی، تا حد امکان غیر سمی و زیست سازگار بودن، عدم بلوری شدن یا مهاجرت، یا جهت‌گیری مجدد گونه‌ها را نام برد [۹۳].

بر مبنای این خصوصیات، پلیمرهایی از قبیل، پلی استایرن^۲ (PS)، پلی وینیل کلراید^۳ (PVC)،

پلی متیل متاکریلات^۴ (PMMA)، پلی دی متیل سیلوکسان^۵ (PDMS) و پلی تترا فلئور اتیلن^۶

(PTFE) به میزان زیادی در ساخت حسگرهای نوری به کار برده شده اند [۸۵].

-
1. Transparency
 2. Polystyrene
 3. Polyvinilchloride
 4. polymethylmethacrylate
 5. Polydimethylsiloxane
 6. polytetrafluoroethylene

۲-۵-۲- انواع پلیمرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری

۲-۵-۲-۱- پلیمرهای چربی دوست^۱

پلیمرهای چربی دوست، پلیمرهایی هستند که آب به داخل بافت آن نفوذ نمی‌کند. این پلیمرها دارای دمای تبدیل شیشه‌ای^۲ بالایی هستند (برای همه‌ی پلیمرها دمایی به نام دمای تبدیل شیشه تعریف می‌شود که در دماهای کمتر از این دما پلیمر مانند یک شیشه سفت و شکننده است و بالاتر از آن دما پلیمر لاستیکی و نرم است) و عملاً ترد و شکننده می‌باشند. به همین علت از یک نرم کننده به همراه آن‌ها استفاده می‌شود تا بافت پلیمری قابل انعطاف و نرم شود، بدون نرم کننده، دانسیته و سختی بالای زنجیرهای پلیمری مانع نفوذ یون‌ها و گازها به داخل پلیمر می‌شود [۹۳]. وجود نرم کننده در داخل بافت پلیمری، به عنوان یک حلال سبب استخراج و کشیده شدن آنالیت به داخل پلیمر می‌شود. از جمله ترکیبات نرم کننده می‌توان دی بوتیل سبکایت^۳ (DBS) و تری اکتیل فسفات^۴ (TOP) را نام برد [۱۰۷].

عیب عمده استفاده از نرم کننده در این پلیمرها، امکان شسته شدن نرم کننده به داخل محلول نمونه یا تبخیر آن می‌باشد که اگر نرم کننده سمی باشد دیگر امکان استفاده کلینیکی حسگر وجود نخواهد داشت. پلیمرهای چربی دوستی که دارای دمای تبدیل شیشه‌ای پایینی می‌باشند نیاز به نرم کننده ندارند. این گروه به دلیل داشتن ساختمان غیر قطبی محیط مناسبی برای لیگاندهای قطبی و آنالیت نیستند [۹۳].

-
1. Lipophilic Polymers
 2. Glass Transition Temperature
 3. Dibutyl sebacate
 4. Trioctyl phosphate

۲-۵-۲-۲- پلیمرهای یونی^۱

پلیمرهای یونی یا پلی الکترولیت‌ها^۲ اغلب در کروماتوگرافی تبادل یون استفاده می‌شوند. این دسته از پلیمرها هم چنین در ساخت حسگرهای نوری نیز استفاده شده‌اند. فرآیند تثبیت در این پلیمرها از طریق تبادل یون همراهشان با شناساگر یا واکنشگر یونی، انجام می‌شود. بر این مبنا این دسته از پلیمرها خود به دو گروه پلیمرهای تبادل گر کاتیونی^۳ مثل نافیون و پلیمرهای تبادل گر آنیونی^۴ مثل تری اتیل آمونیوم متیل سلولز تقسیم می‌شوند [۱۰۸].

۲-۴-۲-۳- پلیمرهای آب دوست^۵

پلیمرهای آب دوست، 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، این تورم بر روی خواص نوری حسگر تأثیر گذاشته و در نتیجه باعث تغییر سیگنال می‌شود. در این پلیمرها یون‌ها از طریق خلل و فرج موجود در پلیمر به داخل بافت پلیمر نفوذ می‌کنند. آنالیت‌هایی با وزن مولکولی کم چه به صورت باردار و چه به صورت خنثی قابلیت نفوذ در غشاء این پلیمرها را دارا می‌باشند. اما پروتئین‌های بزرگ این قابلیت را ندارند. این پلیمرها بر اساس درجه‌ی پلیمریزاسیون و پیوندهای عرضی می‌توانند محلول و یا نامحلول در آب باشند [۸۵]. پلیمرهای آب دوست استفاده شده در حسگرهای نوری به دو دسته‌ی وسیع تقسیم می‌شوند. دسته‌ی اول شامل گروه‌های عاملی OH یا NH₃ و دسته‌ی دوم شامل گروه‌های عاملی بارداری چون COO⁻ یا SO₃⁻ بر روی زنجیرهای پلیمری خود هستند از جمله این پلیمرها می‌توان سلولز، پلی اکریلات‌ها، پلی آمیدها،

-
1. Ionic Polymers
 2. Polyelectrolytes
 3. Cation Exchanger Polymers
 4. Anion Exchanger Polymers
 5. Hydrophilic Polymers

پلی ایمین‌ها، پلی اورتان‌ها، پلی گلیکول‌ها و ژل‌های آب دوست^۱ را نام برد. یکی از مهم‌ترین پلیمرهای آب دوست که به طور وسیع در ساخت حسگرهای نوری مورد استفاده قرار گرفته، سلولز می‌باشد. سلولز استات^۲ یک پلیمر یا پلاستیک گرما نرم^۳ و روان می‌باشد. سلولز استات همانند سایر پلاستیک‌های سلولزی از تغییر شیمیایی پلیمر طبیعی سلولز به دست می‌آید. سلولز، پلی ساکاریدی 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، در تبدیل سلولز به یک پلیمر گرما نرم تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل، توسط گروه‌های عاملی استری (استات یا نترات) یا اتری جایگزین می‌کنند تا نیروهای بین مولکولی در آن کاهش یابند. از واکنش کرک پنبه (الیاف کوتاه) یا آلفا سلولز (از خمیر چوب) با استیک اسید یا انیدریک استیک سلولز تری استات تولید می‌شود که آن را هیدرولیز کرده و به سلولز استات نوع دوم تبدیل می‌کنند [۱۰۹]. سلولز استات نوع دوم همان سلولز استات تجارتي است که در زمینه‌های مختلفی از جمله در تهیه‌ی فیلم عکاسی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱۰]. در ساخت حسگرهای نوری سلولز استات پس از قرار گرفتن در معرض یک هیدرولیز بازی به سلولز تبدیل می‌شود. ساختار ریز حفره‌ای^۴ این پلیمر سبب افزایش سطح مؤثر غشاء برای تثبیت واکنشگر و در نتیجه نشانندن مقدار بیشتری از واکنشگر می‌شود. از طرفی این تخلخل بالا، سبب کاهش موانعی که بر سر راه انتقال جرم آنالیت قرار دارند و به دنبال آن سبب کاهش زمان پاسخ حسگر تهیه شده می‌گردد [۱۱۱، ۱۱۲].

-
1. Hydrogels
 2. Cellulose Acetate
 3. Thermoplastic
 4. Microporous

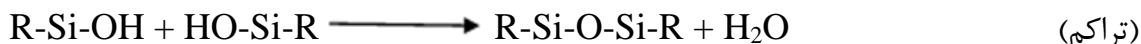
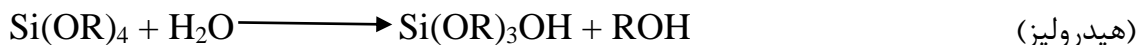
۲-۵-۲-۴- پلیمرهای آب دوست^۱ / آب گریز^۲

شیشه به طور گسترده در ساخت فیبرهای نوری استفاده شده است. شیشه با استفاده از واکنشگرهایی که باعث اصلاح سطح آن می‌شوند، می‌تواند رفتار آب دوست یا آب گریز از خود نشان دهد. مشتق سازی (عامل دار کردن) سطح معمولاً توسط واکنشگرها صورت می‌گیرد، مثلاً پروپیل تری متوکسی سیلان باعث اتصال گروه آزاد آمین به سطح شیشه شده که با رنگ‌ها و پروتئین‌ها پیوند کووالانسی می‌دهد. با این که شیشه به میزان زیادی متورم نمی‌شود اما در دست گرفتن آن به دلیل شکنندگی مشکل است [۸۵].

۲-۵-۲-۵- پلیمرهای سل-ژل شیشه ای^۳

فرآیند سل-ژل اجازه‌ی تهیه‌ی فیلم‌های نازک شیشه‌ای (که و اکنشگر بر روی آن گنجانیده می‌شود) در دمای پایین را می‌دهد. به علت تنوع و تطبیق پذیری فرآیند سل-ژل استفاده‌ی آن در حسگرهای نوری رو به افزایش است. طبیعت و ساختار سل-ژل‌های شیشه‌ای به پارامترهای طبیعت و ساختار کاتالیست، طبیعت حلال، زمان و دمای خشک کردن و غیره وابسته است. اجزای یک فرآیند سل-ژل شامل ماده‌ی متشکله‌ی سل-ژل (مثل تترامتوکسی سیلان)، آب، کاتالیزگر (اسید و باز)، واکنشگر شیمیایی و حلال (مثل متانول) می‌باشد. فرآیند سل-ژل شامل آماده سازی یک بافت معدنی طی سه مرحله است [۹۳]. با تغییر قطبیت این بافت معدنی امکان حس کردن یون‌ها و مولکول‌های گاز فراهم می‌شود [۸۵]. با مخلوط کردن این اجزاء در مرحله‌ی اول استر هیدرولیز می‌شود و در مرحله‌ی دوم تراکم بین سیلانول-استر و در مرحله‌ی سوم تراکم بین سیلانول-سیلانول اتفاق می‌افتد:

1. Hydrophil
2. Hydrophob
3. Sol-Gel Glass



فاز اول این فرآیند شکل‌گیری سل^۱ است. سل شامل ذرات جامد کلوئیدی معلق در مایع است. کلوئیدها ذرات جامد ۱-۱۰۰ nm هستند پس از مدتی خاص ذرات کلوئیدی و گونه‌های تغلیظ شده سیلیس با یک دیگر تشکیل ژل^۲ می‌دهند. (ژل یک شبکه به هم پیوسته‌ی سفت و متخلخل با زنجیرهای پلیمری است. بعد از این مرحله، حذف حلال صورت می‌گیرد، اگر حذف حلال توسط روش‌های معمولی خشک کردن مثل تبخیر باشد، ژل به دست آمده اصطلاحاً زیروژل^۳ و اگر حذف حلال از طریق تخلیه‌ی فوق بحرانی باشد ژل به دست آمده، ایزوژل^۴ نامیده می‌شود. معمولاً واکنشگرهای رنگی محلول در آب نیاز به تثبیت شیمیایی بر روی پلیمر ندارند چون این واکنشگرها با توجه به اندازه‌شان در منافذ سل-ژل‌های شیشه‌ای بازداری شده و شسته نمی‌شوند.

۲-۵-۲-۶- پلیمرهای قالب مولکولی^۵

پلیمرهای با اتصال مولکولی به تازگی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این پلیمرها که از پلیمریزاسیون اجزای ساده‌ی شیمیایی ساخته می‌شوند به عنوان آنتی بادی‌های مصنوعی معرفی می‌شوند که در آماده‌سازی حسگرهای بیوشیمیایی و کاتالیزورها مورد استفاده قرار می‌گیرند. حسگرهای نوری بر مبنای این پلیمرها از پلیمریزاسیون شناساگرهای رنگی (که به تغییر رنگ آنالیت پاسخ می‌دهند) به دست می‌آیند. اخیراً از شناساگرهای رنگی که می‌توانند به طور برگشت پذیر با آنالیت واکنش شیمیایی بدهند و هم چنین دارای گروه‌های عاملی برای پلیمریزاسیون هستند، در ساخت لایه‌های

-
1. Sol
 2. Gel
 3. Xerogel
 4. Aerogel
 5. Molecular Imprinted Polymers (MIP)

حسگرهای نوری استفاده شده است. این لایه‌ها می‌توانند به طور گزینش پذیر، مولکول‌های آنالیت را تشخیص دهند و حد تشخیص زیر نانومولار دارند [۹۳].

۲-۶- روش‌های تثبیت^۱ واکنشگر

پس از انتخاب واکنشگر و پلیمر، مرحله‌ی بعدی در طراحی حسگر تثبیت واکنشگر است [۱۱۳]. در تثبیت مولکول‌ها توجه به آسیب نرسیدن به گروه عاملی آن‌ها، در دسترس بودن برای نمونه و شسته نشدن آن‌ها از سطح پلیمر ضروری است. اکثر روش‌های تثبیت کنونی ترجیحاً برای مولکول‌های آلی بزرگ به کار می‌روند [۸۴]. تثبیت اکثر واکنشگرها نتیجه‌ی تغییر در ویژگی‌های طیفی، مقادیر pK_a ، ثابت پیوندها، و غیره می‌باشد. در واقع این تغییرات منعکس کننده‌ی فعل و انفعالات گوناگونی است که بین مولکول‌های شناساگر مجاور هم و مولکول‌های شناساگر و پلیمر اتفاق می‌افتد. از روش‌های مهم تثبیت می‌توان تثبیت فیزیکی، تثبیت الکترو استاتیکی، تثبیت کووالانسی و تثبیت با استفاده از ژل‌ها را نام برد [۱۱۳، ۸۴].

۲-۶-۱- تثبیت فیزیکی^۲

تثبیت فیزیکی که عمدتاً به صورت جذب سطحی اتفاق می‌افتد تکنیک بسیار ساده‌ای به شمار می‌رود. در این روش واکنشگر بر روی سطح یک بستر پلیمری جذب سطحی می‌شود. بسیاری از پروتئین‌ها و رنگ دانه‌های چربی دوست بر روی سطوحی با قطبیت متوسط (مثل پلی‌استیرن) به خوبی جذب سطحی شده و به کندی به داخل محلول نمونه شسته می‌شوند. یکی دیگر از راه‌های تثبیت استفاده از شناساگرهای به شدت چربی دوست است که به راحتی در پلیمرهای چربی دوست حل می‌شوند و به دلیل حلالیت خوب معمولاً از بافت پلیمری شسته نمی‌شوند [۱۱۳].

-
1. Immobilization
 2. Physical Immobilization

۲-۶-۲- تثبیت الکترو استاتیکی^۱

اگر سطح بستر پلیمر شامل گروه‌های باردار (مثل گروه سولفید یا آمونیوم) باشد، قابلیت اتصال یون با بار مخالف را دارد. اکثر شناساگرها هم شامل کاتیون و هم شامل آنیون هستند. در نتیجه یک روش تثبیت برای شناساگرها تثبیت الکترو استاتیکی است. مزایای عمده‌ی این روش سهولت و تکرار پذیری آن است. تثبیت شناساگر بر روی پلیمر باردار به راحتی با غوطه ور کردن پلیمر در محلول شناساگر انجام می‌شود. اما کاتیون‌ها و آنیون‌های متصل شده به سطح پلیمر از طریق تثبیت الکترو استاتیکی به وسیله‌ی اسید و باز قوی از سطح پلیمر جدا می‌شوند [۱۱۳].

به روش‌های تثبیت فیزیکی و تثبیت الکترو استاتیکی اصطلاحاً اشباع^۲ کردن نیز گفته می‌شود، به این دلیل که در این روش‌ها فیلم نازک پلیمری در داخل محلول اشباع واکنشگر غوطه ور شده و واکنشگر از طریق جذب سطحی یا پیوند الکترو استاتیکی تثبیت شده و سپس حلال به وسیله‌ی تبخیر از بین می‌رود. اگر چه تثبیت از طریق اشباع کردن به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد و دارای هزینه‌ی پایینی است، اما عیب این روش پایداری کم حسگر به دلیل شسته شدن شناساگر می‌باشد [۸۵].

۲-۶-۳- تثبیت شیمیایی (کووالانسی)^۳

در این روش واکنشگر از طریق پیوند کووالانسی به بستر پلیمری متصل می‌شود. ایجاد پیوند کووالانسی بین واکنشگر و بستر پلیمری از دو طریق امکان پذیر است:

الف) انتخاب واکنشگری که دارای گروه‌های عاملی برای ایجاد پیوند کووالانسی با پلیمر باشد و در عین حال نسبت به آنالیت مورد نظر حساس باشد.

1. Electrostatic Immobilization
2. Impregnation
3. Chemical Immobilization (Covalant)

ب) پلیمریزاسیون واکنشگر به مونومر خاص برای ایجاد یک کوپلیمر (کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از پلیمریزاسیون دو یا چند مونومر مختلف و مناسب با یک دیگر بوجود می‌آیند) [۸۵].

اصلاح سطح کووالانسی کوارتز، شیشه معمولی، فلزات (مثل آهن، پلاتین، کربن عنصری) تقریباً به طور انحصاری با معرف $(RO)_3-Si-R'$ انجام می‌شود. در این جا R گروه متیل یا اتیل و R' ۳-آمینو پروپیل، ۳-کلرو پروپیل یا یک زنجیر طولانی آمینی است. این مواد به راحتی با واکنشگر وارد واکنش شده و در نتیجه باعث تثبیت واکنشگر خواهند شد [۱۱۳].

یکی از راه‌های اتصال مستقیم مولکول به سطح پلیمری واکنش بین سیستم الکترون π مولکول با سطح پلیمر است. این واکنش به خصوص زمانی که سطح کربنی یا شبکه گرافیتی شامل الکترون‌های π آروماتیک باشد به خوبی اتفاق می‌افتد [۸۴].

تثبیت کووالانسی باعث پایداری و طول عمر عملیاتی بالای حسگر می‌شود، چون در این روش شسته شدن شناساگر، کریستاله شدن و تبخیر اجزاء وجود ندارد. اشکال این روش کاهش حساسیت و افزایش زمان پاسخ حسگر است، چون در اغلب موارد اصلاح شیمیایی^۱ واکنشگر منجر به اثرات منفی در گزینش پذیری و حساسیت در تشخیص آنالیت می‌شود [۹۳، ۸۵].

۲-۶-۴- تثبیت با استفاده از ژل

ژل‌ها محلول‌های کلئیدی هستند که به صورت تجمع یک جامد یا نیمه جامد به نظر می‌رسند. در بیان ژل‌ها، ژل‌های آب دوست^۲ از اهمیت خاصی برخوردار هستند. هیدروژل‌ها معمولاً از مولکول‌های غول پیکر (مثل پروتئین‌ها) تحت پوشش لایه‌های آبی تشکیل می‌شوند. هیدروژل‌ها به صورت شبکه‌ای از مولکول‌های سه بعدی منظمی هستند که حاوی مقادیر قابل توجهی از حلالند. مولکول‌هایی که قرار است تثبیت شوند در حلال موجود در بافت ژل حل می‌شوند. لایه‌های ژل به راحتی با فرو بردن بدنه‌ی

-
1. Chemical Modification
 2. Hydrogels

حسگر داخل محلول کلونیدی گرم ساخته می‌شوند. ژل‌های سنتزی (مصنوعی) از مخلوط کردن ماده‌ی اولیه (مثلاً مونومر) با مواد دارای گروه‌های عاملی و ترکیبات کمکی ساخته می‌شوند. سپس این مخلوط بر روی بدنه‌ی حسگر قرار داده شده و توسط پلیمریزاسیون، حالت جامد به خود می‌گیرد [۸۴].

۲-۷- حسگرهای توده‌ای و سطحی

در ساخت حسگر نوری، بسته به این که پلیمر مورد استفاده چربی دوست یا آب دوست باشد، هم چنین بر اساس نوع تثبیت انجام شده، فرآیند تشخیص و احساس آنالیت توسط شناساگر موجود در غشاء کاملاً متفاوت خواهد بود و مکانیسم پاسخ متفاوتی را به وجود خواهد آورد. بر اساس همین اختلاف حسگرهای نوری را به دو دسته‌ی حسگرهای توده‌ای و حسگرهای سطحی تقسیم می‌کنند. مکانیسم پاسخ در حسگرهای توده به این ترتیب است که یون‌های آنالیت پس از نفوذ به داخل غشاء با واکنشگر موجود واکنش می‌دهند و بنابراین نوعی استخراج آنالیت به داخل غشاء توسط یون دوست یا واکنشگر موجود صورت می‌گیرد. پس از انجام این فرآیند، یک تبادل یا استخراج هم‌زمان^۱ پروتون به منظور حفظ بار الکتریکی در درون غشاء انجام می‌شود. که جهت آن عکس استخراج قبلی می‌باشد و سبب تغییر رنگ و تغییر در خواص نوری غشاء می‌شود. در نتیجه، این پروتون زدایی از مولکول یون دوست رنگی موجود در غشاء سبب تولید یک سیگنال خروجی می‌گردد. در صورتی که تثبیت واکنشگر 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 واکنشگر به دست می‌آید. حسگرهای نوری معرفی شده در مراجع قبلی که برای اندازه‌گیری pH، آنیون‌ها و کاتیون‌ها و برپایه‌ی استفاده از بستر سلولزی ساخته شده بودند از این نوع می‌باشند [۱۱۴].

۲-۸- بررسی مشخصه‌های حسگر

یک حسگر باید دارای مشخصه‌های زیر باشد:

- مقادیر شیمیایی را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل کند.
- دارای زمان پاسخ^۱ کوتاه باشد.
- دارای پایداری مناسب باشد.
- کوچک و ارزان باشد.
- گزینش پذیری مناسب داشته باشد.
- بازیابی و برگشت پذیری مناسب داشته باشد.
- طول عمر حسگر به اندازه‌ی کافی بالا باشد.
- حسگر تکرار پذیری و تکثیر پذیری مناسبی داشته باشد.

۲-۸-۱- زمان پاسخ حسگر

زمان پاسخ برای یک حسگر، به صورت مدت زمانی که طول می‌کشد تا حسگر به کسری مشخص از پاسخ نهایی (سیگنال نهایی) برسد، تعریف می‌شود. به طور مثال t_{99} نشان دهنده‌ی مدت زمان لازم برای رسیدن به ۹۹ درصد از سیگنال نهایی است.

۲-۸-۲- پایداری حسگر

منظور از پایداری یک حسگر این است که سیگنال ایجاد شده به وسیله‌ی حسگر در حضور محلول آنالیت با زمان تغییر نکند. پایداری حسگر یک پارامتر مهم در استفاده از حسگر در آزمایش‌های میدانی^۲ است.

-
1. Response Time
 2. Field Experiments

۲-۸-۳-گزینش پذیری^۱ حسگر

گزینش پذیری حسگر بیان گر این است که آیا حسگر به گروهی از آنالیت‌ها، یا به طور خاص به یک آنالیت پاسخ می‌دهد.

۲-۸-۴-بازیابی و برگشت پذیری حسگر

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

۲-۸-۵-طول عمر حسگر

منظور از طول عمر حسگر، مدت زمانی است که می‌توان حسگر ساخته شده را نگهداری کرد بدون این که تغییری در پاسخ آن ایجاد شود.

۲-۸-۶-تکرار پذیری و تکثیر پذیری حسگر

منظور از تکرار پذیری حسگر وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در یک دفعه^۲ به همراه یکدیگر ساخته می‌شوند و منظور از تکثیر پذیری وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در دفعات جداگانه^۳ ساخته می‌شوند [۸۴، ۱۱۵].

-
1. Selectivity
 2. Within-run
 3. Between-run

فصل سوم:

بخش تجربی

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری روی که در فصل اول اشاره شد، یک حسگر نوری جدید بر پایه‌ی تثبیت یک واکنشگر بر روی فیلم پلیمری استات سلولز تهیه شد و کارایی آن در اندازه‌گیری روی مورد بررسی قرار گرفت. حسگر تهیه شده در این پروژه از نوع حسگرهای سطحی نوری با صفحه‌ی حساس و برگشت پذیر است که برای اندازه‌گیری یون‌های روی (II) به کار برده شده است.

۳-۱-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

برای ثبت طیف‌های جذبی و اندازه‌گیری جذب محلول‌ها و پلیمرهای سلولزی از دستگاه اسپکتروفتومتر دو پرتوی شیمادزو^۱ مدل UV-160 استفاده شد. اندازه‌گیری pH محلول‌ها با استفاده از دستگاه pH متر مترام^۲ مدل ۷۸۰ مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه و Ag/AgCl صورت گرفت. عمل توزین برای ساخت محلول‌های متفاوت، توسط ترازوی سارتوریوس^۳ مدل A 200 S با دقت ۰/۱ میلی گرم انجام شد. عمل هم زدن محلول‌ها توسط همزن مغناطیسی اسیستنت^۴ مدل TMA 2071 انجام شد. اندازه‌گیری زمان توسط زمان سنج تایزن^۵ مدل KK-613D صورت گرفت.

۳-۱-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده که این مواد همراه با فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده‌ی آن‌ها در جدول (۳-۱) آورده شده است.

-
1. Shimadzu
 2. Metrohm
 3. Sartorius
 4. Assistent
 5. Taixun

جدول (۱-۳)-مواد شیمیایی مورد استفاده

شرکت	فرمول شیمیایی	ماده
مرک ^۱	NH ₃	آمونیاک
مرک	C ₂ H ₅ OH	اتانول
مرک	NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	اتیلن دی آمین
آلفا ایزر ^۳	C ₁₃ H ₉ N ₃ SO (۲۵۵ g.mol ⁻¹)	۱-(۲-تiazolylazo)-۲-نفتول ^۲ (TAN)
مرک	ZnSO ₄ .7H ₂ O (۲۸۷/۵۴ g.mol ⁻¹)	نمک روی سولفات هفت آبه
مرک	HNO ₃	نیتریک اسید
مرک	NaOH	سود
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	NH ₄ Cl	آمونیم کلراید
مرک	H ₂ O ₂	هیدروژن پراکسید (آب اکسیژنه)
فوجی ^۴	-	فیلم‌های عکاسی رنگی
صحت	NaOCl	آب ژاول (وایتکس)

۳-۱-۲-محلول‌های به کار رفته و طرز تهیه آن‌ها

محلول روی (II) با غلظت ۰/۰۱۰۰ مولار از انحلال ۰/۲۸۹۰ گرم روی سولفات هفت آبه با درصد

خلوص ۹۹/۵ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر از رقیق سازی محلول

فوق تهیه شدند.

-
1. Merc
 2. 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol
 3. Alfa Aesar
 4. Fuji

برای تهیه محلول ۰/۰۰۶۰ مولار از واکنشگر ۱-(۲-تيازوليل آزو)-۲-نفتول (TAN)، ۰/۰۷۶۵ گرم از این ماده در بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری با حلال اتانول به حجم رسانده شد.

محلول بافر pH=۸/۰۰ آمونیاکی، از اختلاط محلول‌های ۰/۱۰ مولار آمونیاک و ۰/۱۰ مولار هیدروکلریک اسید و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول بافر pH=۸/۰۰ سیتراتی، از اختلاط محلول‌های ۰/۱۰ مولار سیتریک اسید و ۰/۱۰ مولار سدیم هیدروکساید و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول بافر pH=۸/۰۰ فسفاتی، از اختلاط محلول‌های ۰/۰۵۰ مولار سدیم دی هیدروژن فسفات و ۰/۰۵۰ مولار دی سدیم هیدروژن فسفات و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول بافر pH=۸/۰۰ بوراکسی، از اختلاط محلول‌های ۰/۱۰ مولار بوریک اسید و ۰/۱۰ مولار سدیم هیدروکساید 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^۱ بوده و دارای خلوص تجزیه‌ای بودند.

غشاهای پلیمری تری استات سلولز، همگی از فیلم‌های عکاسی رنگی، محصول شرکت فوجی تهیه شدند.

۳-۱-۳- تهیه غشاء

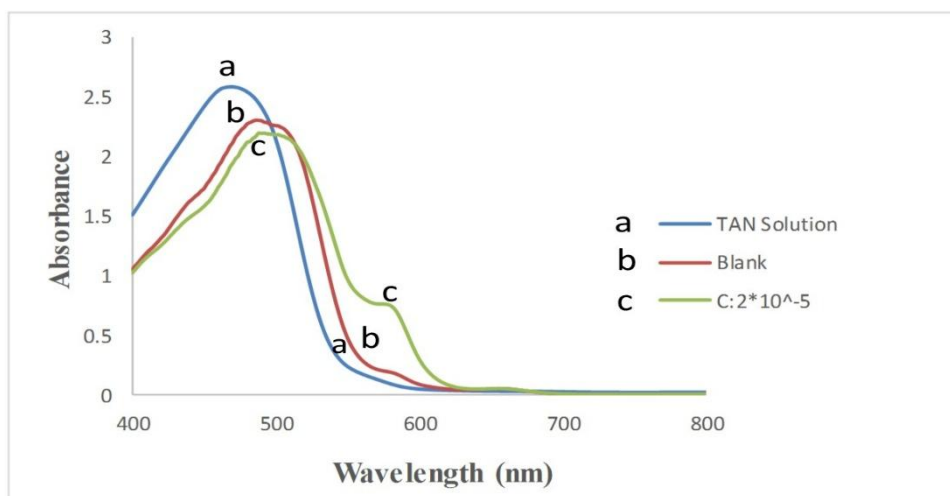
برای تهیه غشاء، فیلم‌های عکاسی به ابعاد ۴۳×۹ میلی متر برش داده شدند و به مدت چند ثانیه در محلول تجاری آب ژاول قرار گرفتند تا لایه‌ی ژلاتینی روی سطح آن‌ها حذف گردد. سپس فیلم‌های مذکور

1. Fluka

با استفاده از مایع ظرفشویی و آب مقطر کاملاً شسته شدند. سپس هر کدام از فیلم‌های شسته شده ابتدا به مدت ۲/۵ دقیقه در داخل محلول اتیلن دی آمین قرار گرفته و سپس با آب مقطر شسته شده و پس از خشک کردن، به مدت ۵ دقیقه داخل محلول TAN با غلظت ۰/۰۰۶ مولار قرار گرفتند. پس از گذشت زمان مذکور، غشاء تهیه شده با مایع ظرفشویی و آب مقطر کاملاً شسته شده تا واکنشگر تثبیت نشده از روی سطح فیلم کاملاً حذف شود. کلیه فیلم‌های رنگ بری شده و غشاهای تهیه شده داخل آب مقطر نگهداری شدند.

۳-۱-۴- تعیین طول موج ماکزیمم

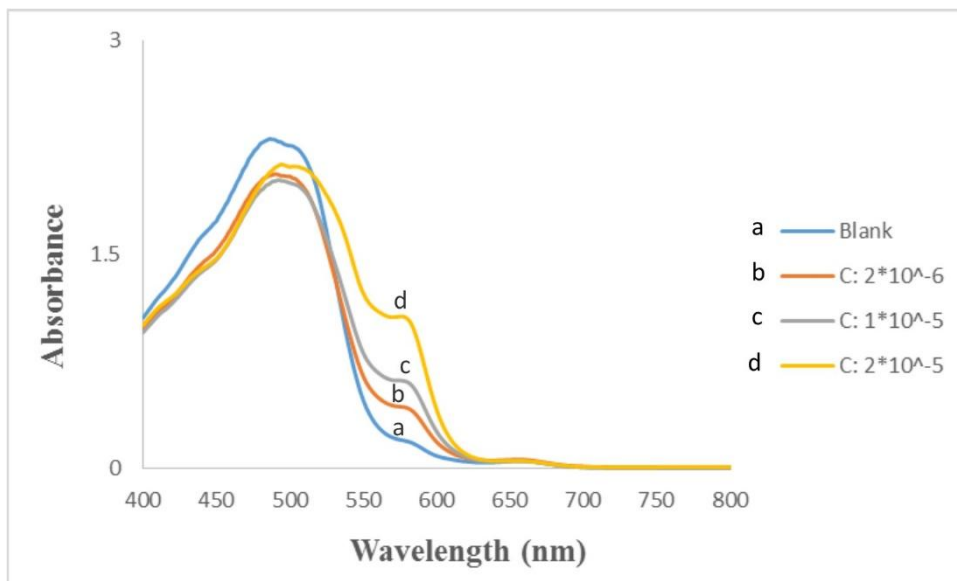
برای تعیین طول موج ماکزیمم جذب ترکیب TAN تثبیت شده بر روی غشاء و کمپلکس تشکیل شده در حضور روی (II)، غشای تهیه شده درون سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد قرار گرفت و طیف جذبی آن در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ نانو متر ثبت گردید. سپس غشای تهیه شده در بشری که حاوی محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی بافری شده در $pH=8/00$ در حال به هم خوردن بود، قرار گرفت و طیف جذبی آن پس از گذشت ۱۲ دقیقه در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ نانو متر ثبت گردید. طیف‌های به دست آمده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳) a-طیف جذبی لیگاند TAN در حالت محلول. b-طیف جذبی ترکیب TAN تثبیت شده بر روی غشاء. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۶۰ مولار TAN. c-طیف جذبی کمپلکس Zn-TAN بر روی غشاء. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۶۰ مولار TAN و اندازه‌گیری تغییرات جذب در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) بافری شده در $pH=8/00$ پس از ۱۲ دقیقه.

با توجه به شکل (a-۱-۳) ماکزیمم جذب مربوط به واکنشگر در حالت محلول در طول موج ۴۸۴ نانومتر مشاهده می‌شود. لیگاند TAN تثبیت شده بر روی فیلم ماکزیمم جذبی را در طول موج ۴۹۰ نانومتر نشان می‌دهد که این جابجایی طول موج تاییدی بر تثبیت شناساگر بر روی سطح سلولز است. هم چنین این پیک یک شانه ضعیفی در طول موج ۵۸۰ نانومتر دارد (شکل ۱-۳-b). در حضور محلول روی (II) به علت تشکیل کمپلکس بین لیگاند TAN تثبیت شده بر روی فیلم و یون‌های روی (II)، باند جذبی در طول موج ۵۸۰ نانومتر افزایش می‌یابد (شکل ۱-۳-c). بنابراین می‌توان از تغییرات جذب در طول موج ۵۸۰ نانومتر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده کرد.

بررسی‌های انجام شده نشان دادند که افزایش غلظت روی (II) در محلول سبب افزایش تشکیل کمپلکس در سطح حسگر شده و باعث افزایش سیگنال تجزیه‌ای می‌گردد. شکل (۲-۳) طیف‌های جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظت‌های مختلف روی (II) نشان می‌دهد. همان طوری که از روی شکل مشهود است، سیگنال جذب متناسب با افزایش غلظت روی (II) افزایش می‌یابد.



شکل (۲-۳)-طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول 0.060 مولار TAN و پس از قرار گرفتن در معرض محلول (a) شاهد و محلول روی (II) با غلظت‌های (b) 2×10^{-6} ، (c) 1×10^{-5} و (d) 2×10^{-5} مولار پس از ۱۲ دقیقه.

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

به منظور اندازه گیری روی (II) توسط حسگر، در مرحله اول غشاء تهیه شده داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد قرار گرفته و جذب آن (جذب پایه) در طول موج ۵۸۰ نانو متر اندازه گیری شد. سپس در مرحله دوم غشایی که جذب پایه آن مشخص شده بود، درون بشری که حاوی محلول شاهد در حال به هم خوردن بود، به صورت عمودی قرار داده شد و پس از گذشت ۱۲ دقیقه جذب آن در طول موج ۵۸۰ نانو متر اندازه گیری شد. اختلاف این دو جذب به عنوان جذب شاهد در نظر گرفته شد. ($\Delta A_{\text{شاهد}}$). برای مشاهده تغییرات جذب در حضور روی (II)، با یک غشاء جدید، مرحله اول به همان صورت و مرحله دوم به جای محلول شاهد، درون بشر محلول روی (II) با غلظت مشخص جایگزین شد و پس از گذشت ۱۲ دقیقه و تشکیل کمپلکس روی (II) با واکنشگر TAN در روی سطح حسگر، جذب در طول موج ۵۸۰ نانو متر اندازه گیری شد. اختلاف این دو جذب به عنوان جذب نمونه در نظر گرفته شد. ($\Delta A_{\text{نمونه}}$). برای به دست آوردن سیگنال های تجزیه ای، جذب شاهد از جذب نمونه کسر گردید ($\Delta A_{\text{شاهد}} - \Delta A_{\text{نمونه}} = \Delta A$). سیگنال به دست آمده مربوط به تشکیل کمپلکس روی (II) با واکنشگر TAN بوده و در کلیه مراحل بهینه سازی و اندازه گیری به عنوان سیگنال تجزیه ای استفاده گردید.

۳-۱-۶- بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر در اندازه گیری روی (II)

به منظور دستیابی به بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای مؤثر بر میزان جذب کمپلکس روی (II) با واکنشگر TAN در طول موج ۵۸۰ نانو متر مورد بررسی قرار گرفته و بهینه

شدند. در بررسی متغیرهای مؤثر از روش بهینه سازی یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر داده می‌شود.

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

۱-pH

۲-نوع بافر

۳-حجم بافر

۴-غلظت واکنشگر TAN

۵-زمان تثبیت

۶-زمان هیدرولیز

۷-زمان پاسخ

۸-قدرت یونی

۳-۱-۷-بررسی اثر pH

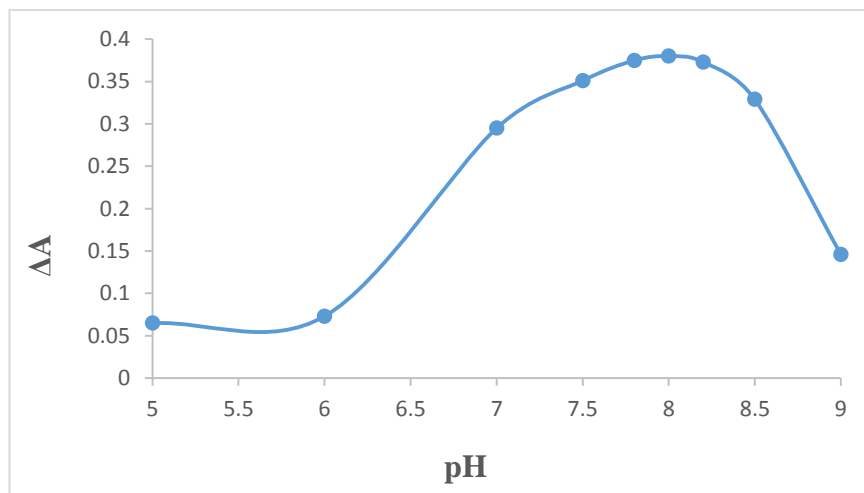
به منظور بررسی اثر pH در تعیین روی (II) محلول‌های $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی بافری شده در ناحیه ۵/۰-۹/۰ تهیه شدند. برای تهیه بافر در دامنه ۵/۰-۶/۰ از محلول‌های ۰/۱۰ مولار آمونیوم کلراید و ۰/۱۰ مولار سود استفاده شد. برای تهیه بافر در دامنه ۷/۰-۹/۰ از محلول‌های ۰/۱۰ مولار آمونیاک و ۰/۱۰ مولار اسید کلریدریک استفاده شد. برای تهیه محلول نمونه ۲/۰ میلی لیتر از هر یک از بافرها به طور جداگانه به

1. One-at-a-time

همراه ۲/۰ میلی لیتر از محلول 1×10^{-4} مولار روی (II) به بالن‌های حجمی ۱۰/۰ میلی لیتری منتقل شده و سپس تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شدند. پس از تهیه محلول‌های روی (II)، اندازه‌گیری هر کدام از آن‌ها به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) انجام شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همان طور که داده‌های تجربی به دست آمده نشان می‌دهند در ناحیه ۷/۸-۸/۲ بیشترین سیگنال تجزیه‌ای مشاهده می‌شود. در pH های پایین‌تر احتمالاً به دلیل پروتونه شدن واکنشگر TAN و یا کنده شدن آن از سطح غشاء، میزان تشکیل کمپلکس کاهش می‌یابد. در pH های بالاتر بین یون‌های هیدروکسید در فاز محلول و لیگاند TAN تثبیت شده بر روی فیلم برای واکنش با یون‌های روی (II) رقابت وجود دارد و در نتیجه امکان تشکیل کمپلکس روی (II)-TAN کاهش یافته و نهایتاً سیگنال تجزیه‌ای و حساسیت کاهش می‌یابد. بنابراین در اندازه‌گیری‌های بعدی محلول‌های روی (II) در $\text{pH}=8/00$ بافری شده و به کار برده شدند.

جدول (۲-۳)-نتایج حاصل از بررسی pH

ΔA در ۵۸۰ نانو متر	pH محلول روی (II)
۰/۰۶۵	۵/۰
۰/۰۷۳	۶/۰
۰/۲۹۵	۷/۰
۰/۳۵۱	۷/۵
۰/۳۷۵	۷/۸
۰/۳۸۰	۸/۰
۰/۳۷۳	۸/۲
۰/۳۲۹	۸/۵
۰/۱۴۶	۹/۰



شکل (۳-۳) اثر تغییرات pH بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۴۰ مولار TAN و اندازه‌گیری تغییرات جذب در طول موج ۵۸۰ نانو متر در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) پس از ۱۲ دقیقه.

۳-۱-۸- بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری روی (II)

برای بررسی نوع بافر بر شدت جذب، بافرهای مختلف با $pH=8/00$ مطابق روش به کار گرفته شده در بهینه سازی pH مورد آزمایش قرار گرفتند. ابتدا محلول‌های بافر $pH=8/00$ آمونیاکی، سیتراتی، فسفاتی و بوراکسی تهیه شدند. برای بررسی اثر نوع بافر به این صورت عمل شد که برای تهیه نمونه ۲/۰ میلی لیتر از محلول $1/0 \times 10^{-4}$ مولار روی (II) و ۲/۰ میلی لیتر از بافر $pH=8/00$ مورد نظر به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر منتقل شد و با آب مقطر به حجم رسانده شد. برای تهیه محلول شاهد مثل محلول نمونه عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد محلول روی اضافه نشد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۴-۳) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در محلول بافر آمونیاکی $pH=8/00$ بیشترین مقدار را دارد. علت کم بودن سیگنال تجزیه‌ای در محلول بافر سیتراتی احتمالاً به دلیل تشکیل کمپلکس بین سیترات و روی (II) در محلول می‌باشد [۱۱۶] که باعث می‌شود که غلظت روی (II) برای واکنش با

واکنشگر TAN تثبیت شده بر روی فیلم کاهش یابد و سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. در بافر $\text{pH}=8/00$ فسفاتی نیز یون‌های فسفات تمایل به واکنش با Zn^{2+} و تشکیل رسوب دارد [۱۱۷]. در بررسی مزاحمت‌ها (بخش ۳-۱-۲۳) نیز مشخص شد که یون سیترات تا چهار برابر نسبت به یون روی (II) مزاحمت دارد که نشان دهنده‌ی واکنش بین یون روی (II) با یون سیترات می‌باشد. اگر در بافر فسفاتی $\text{pH}=8/00$ امکان ایجاد $\text{Zn}(\text{OH})_2$ وجود دارد در بافر بوراکسی در $\text{pH}=8/00$ هم امکان ایجاد $\text{Zn}(\text{OH})_2$ وجود دارد که باعث کاهش سیگنال‌های تجزیه‌ای می‌شود.

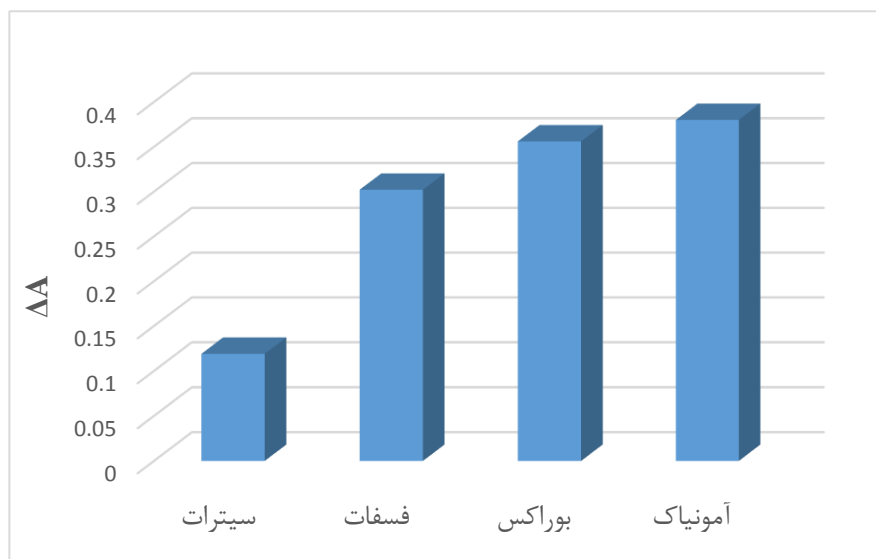
در محلول بافر آمونیاکی نیز یون‌های روی (II) با آمونیاک کمپلکس می‌دهند ولی کمپلکس حاصل نسبت به کمپلکس سیترات ضعیف‌تر می‌باشد به همین خاطر مقدار یون‌های روی (II) آزاد شده در محلول بیشتر از زمانی است که از بافر سیتراتی استفاده می‌شود و سیگنال تجزیه‌ای بزرگ‌تر است. بنابراین محلول بافر آمونیاکی $\text{pH}=8/00$ برای بررسی‌های بعد انتخاب شد.

۳-۱-۹- بررسی حجم بافر در اندازه‌گیری روی (II)

برای بررسی حجم بافر بر شدت جذب روی (II)، حجم‌های مختلفی از بافر آمونیاکی با $\text{pH}=8/00$ مطابق روش به کار رفته در بهینه‌سازی pH مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) آورده شده است. همان‌طور که داده‌های تجربی نشان می‌دهند حجم بافر بر روی شدت جذب روی (II)، بی‌تاثیر است. برای اطمینان از کافی بودن ظرفیت بافری، حجم بافر برابر $2/0$ میلی لیتر برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۳-۳)- نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

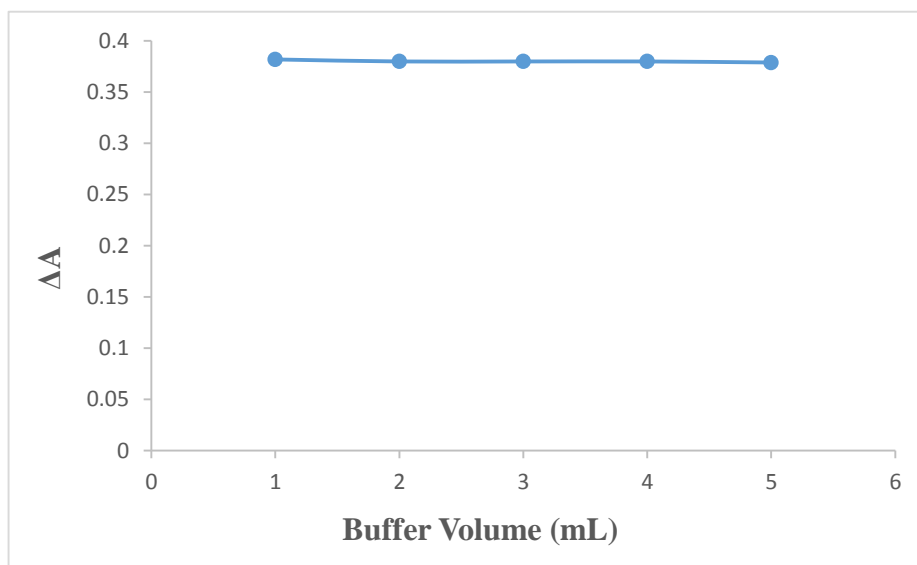
نوع بافر	ΔA در ۵۸۰ نانومتر
سیترات	۰/۱۱۹
فسفات	۰/۳۰۲
بوراکس	۰/۳۵۶
آمونیاک	۰/۳۸۰



شکل (۳-۴)- اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۴۰ مولار TAN و اندازه گیری تغییرات جذب در طول موج ۵۸۰ نانومتر در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی پس از ۱۲ دقیقه.

جدول (۳-۴)- نتایج حاصل از بررسی حجم بافر

حجم بافر (میلی لیتر)	ΔA در 580 نانو متر
۱/۰	۰/۳۸۲
۲/۰	۰/۳۸۰
۳/۰	۰/۳۸۰
۴/۰	۰/۳۸۰
۵/۰	۰/۳۷۹



شکل (۳-۵)- اثر حجم بافر بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول 0.040 مولار TAN و اندازه‌گیری تغییرات جذب در طول موج 580 نانو متر در محلول 2.0×10^{-5} مولار روی پس از ۱۲ دقیقه.

۳-۱-۱۰- بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN

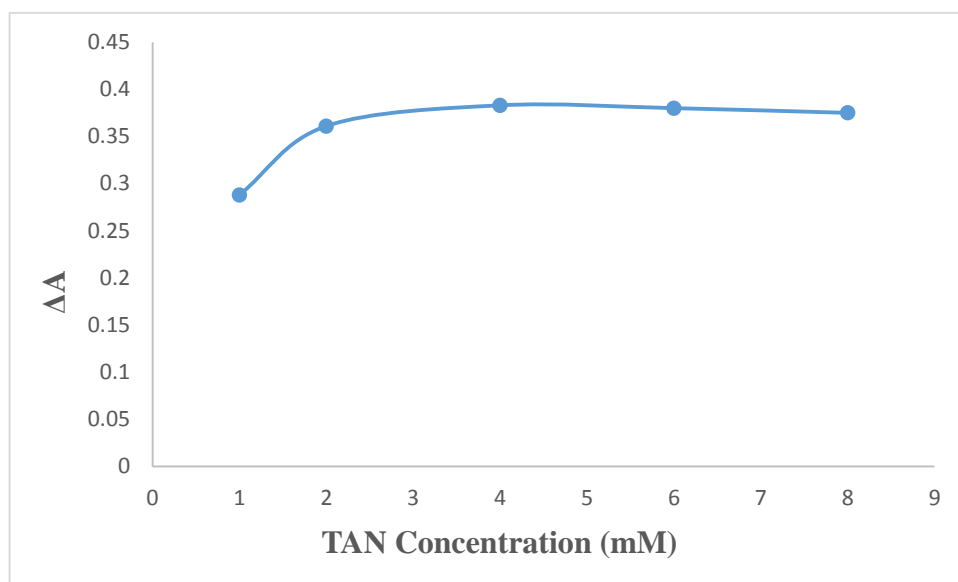
اثر غلظت واکنشگر TAN بر روی سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه غلظتی $۸/۰ \times ۱۰^{-۳}$ - $۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار از واکنشگر، مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا فیلم‌های رنگ بری شده به مدت ۴ دقیقه در اتیلن دی آمین قرار گرفتند. پس از هیدرولیز، فیلم‌ها با آب مقطر شسته و خشک شده، سپس در محلول واکنشگر با غلظت مورد نظر به مدت ۵ دقیقه قرار داده شدند. پس از شستشوی غشاهای تهیه شده با مایع ظرفشویی و آب مقطر، غشاهای آماده شده در آب مقطر نگهداری شدند. برای بررسی اثر غلظت واکنشگر TAN، محلول‌های نمونه و شاهد به صورت زیر تهیه شدند:

برای تهیه محلول نمونه $۲/۰$ میلی لیتر از محلول $۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار روی (II) و $۲/۰$ میلی لیتر از بافر آمونیاکی $pH=۸/۰۰$ به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر منتقل شد و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد و به یک ظرف مناسب با حجم ۱۰ میلی لیتر منتقل شد. محلول شاهد هم مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول روی اضافه نگردید. سپس مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۱-۵) سیگنال‌های شاهد و نمونه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۶) آمده است.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت واکنشگر TAN از $۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار تا $۴/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و بعد از آن سیگنال تجزیه‌ای ثابت باقی می‌ماند. با افزایش غلظت واکنشگر TAN تا $۴/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، به دلیل این که مقدار بیشتری از TAN بر سطح فیلم تثبیت می‌شود، و میزان تشکیل کمپلکس بیشتر شده و سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های $۴/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار به بالا، احتمالاً به دلیل این که سطح فیلم پلیمری کاملاً از واکنشگر اشباع می‌شود، در نتیجه افزایش غلظت TAN تاثیری بر روی حساسیت ندارد. برای اطمینان از کافی بودن غلظت واکنشگر، غلظت ۶×۱۰^{-۳} مولار TAN به عنوان غلظت بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۵-۳)- نتایج حاصل از بررسی غلظت واکنشگر TAN

غلظت واکنشگر TAN (میلی مولار)	ΔA در ۵۸۰ نانومتر
۱/۰	۰/۲۸۸
۲/۰	۰/۳۶۱
۴/۰	۰/۳۸۳
۶/۰	۰/۳۸۰
۸/۰	۰/۳۷۵



شکل (۶-۳)- اثر غلظت واکنشگر TAN بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان

تثبیت در محلول TAN در ناحیه غلظتی $۸/۰ \times ۱۰^{-۳}$ - $۱/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار و $۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار روی پس از ۱۲ دقیقه.

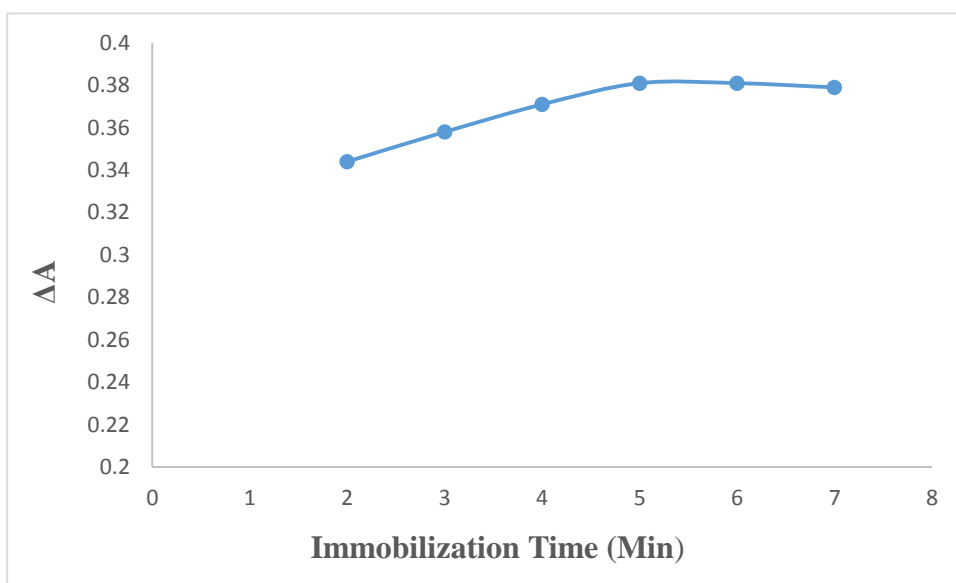
۳-۱-۱۱- بررسی اثر زمان تثبیت TAN بر روی غشاء

به منظور بررسی اثر زمان تثبیت، فیلم‌های رنگ‌بری شده به مدت ۴ دقیقه در اتیلن دی آمین قرار گرفتند. پس از هیدرولیز، فیلم‌ها با آب مقطر شسته و خشک شده سپس در زمان‌های ۷-۲ دقیقه در محلول TAN با غلظت $6/0 \times 10^{-3}$ مولار قرار گرفتند. پس از این غشاهای سیگنال تجزیه‌ای آن‌ها در حضور یون‌های روی (II) اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول نمونه $2/0$ میلی لیتر از محلول $1/0 \times 10^{-4}$ مولار روی (II) و $2/0$ میلی لیتر از بافر آمونیاکی $\text{pH}=8/00$ به یک بالن حجمی 10 میلی لیتر منتقل شد و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. محلول شاهد هم مثل محلول نمونه تهیه گردید با این تفاوت که به آن محلول روی اضافه نشد. سپس غشاهای تهیه شده با زمان‌های تثبیت متفاوت به مدت ۱۲ دقیقه در محلول‌های نمونه و شاهد به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) قرار داده شد و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل برای هر غشاء ثبت گردید که نتایج آن در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۷) آمده است.

از داده‌های تجربی مشخص است که سیگنال تجزیه‌ای مربوط به زمان تثبیت ۴ دقیقه و زمان‌های بالاتر بیشترین مقدار را دارد و ثابت است. این طور به نظر می‌رسد که در مدت ۴ دقیقه بیشترین مقدار واکنشگر بر روی غشاء پلیمری نشست و بعد از این مدت مکان فعالی جهت ایجاد پیوند TAN با پلیمر سلولز باقی نمی‌ماند. بنابراین زمان ۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای تثبیت واکنشگر بر روی غشاء انتخاب شد و در کلیه مراحل بعدی برای تهیه غشاء از این زمان استفاده گردید.

جدول (۶-۳)- نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت

زمان تثبیت (دقیقه)	ΔA در ۵۸۰ نانومتر
۲/۰	۰/۳۴۴
۳/۰	۰/۳۵۸
۴/۰	۰/۳۷۱
۵/۰	۰/۳۸۱
۶/۰	۰/۳۷۵
۷/۰	۰/۳۷۳



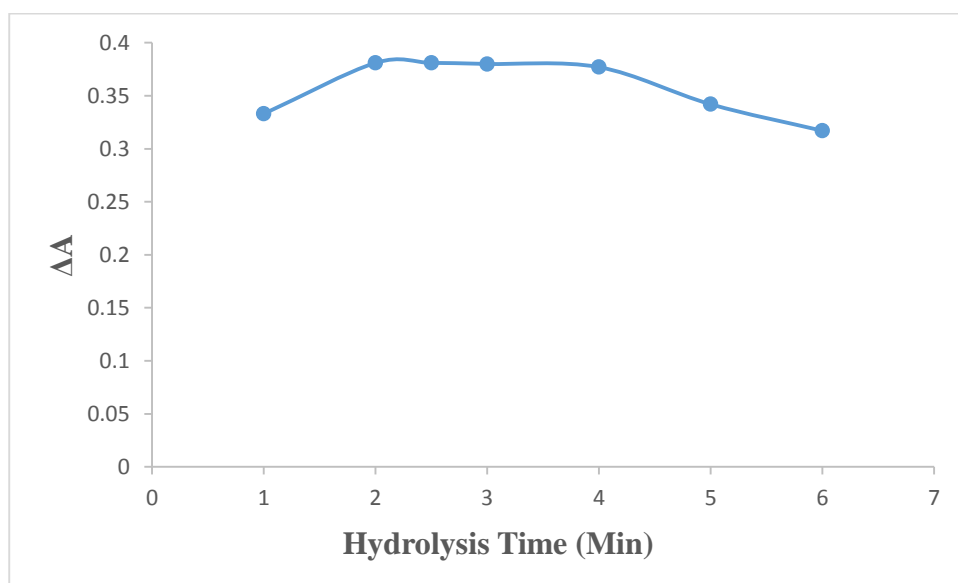
شکل (۷-۳)- اثر زمان تثبیت بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، تثبیت در زمان‌های ۲-۷ دقیقه در محلول واکنشگر با غلظت $6/0 \times 10^{-3}$ مولار و در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی پس از ۱۲ دقیقه.

۳-۱-۱۲- بررسی اثر زمان هیدرولیز

به منظور بررسی اثر زمان هیدرولیز، فیلم‌های رنگ‌بری شده به طور جداگانه در محلول اتیلن دی آمین در محدوده زمانی ۶-۱ دقیقه قرار گرفتند. سپس به منظور تثبیت، فیلم‌های هیدرولیز شده، پس از شستشو با آب مقطر و خشک شدن، به مدت ۵ دقیقه در محلول TAN با غلظت $10^{-3} \times 6/0$ مولار قرار گرفتند. برای تهیه محلول نمونه ۲/۰ میلی لیتر از محلول $10^{-4} \times 1/0$ مولار روی (II) و ۲/۰ میلی لیتر از بافر آمونیاکی $pH=8/00$ به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر منتقل شد و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. محلول شاهد هم مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول روی اضافه نگردید. غشاهای تهیه شده با زمان‌های هیدرولیز متفاوت به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) در محلول نمونه و شاهد قرار گرفتند و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۸) آمده است. با توجه به داده‌های تجربی با افزایش زمان هیدرولیز از ۱/۰ دقیقه تا ۲/۰ دقیقه، سیگنال‌های تجزیه‌ای افزایش می‌یابد و در فاصله ۲/۰ تا ۴/۰ دقیقه هیدرولیز، سیگنال تجزیه‌ای بیشترین مقدار را داشته و ثابت است و پس از ۴/۰ دقیقه سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد. در زمان‌های بیشتر از ۴/۰ دقیقه احتمالاً هیدرولیز باعث گسستگی زنجیر سلولز می‌شود و هم چنین توانایی فیلم پلیمری را در نگهداری شناساگر تثبیت شده بر روی فیلم کاهش می‌دهد. بنابراین زمان ۲/۵ دقیقه برای هیدرولیز به عنوان زمان بهینه انتخاب شد و در کلیه‌ی مراحل بعدی برای تهیه غشاء از این مدت زمان برای هیدرولیز استفاده گردید.

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

زمان هیدرولیز (دقیقه)	ΔA در ۵۸۰ نانو متر
۱/۰	۰/۳۳۳
۲/۰	۰/۳۸۱
۲/۵	۰/۳۸۱
۳/۰	۰/۳۸۰
۴/۰	۰/۳۷۷
۵/۰	۰/۳۴۲
۶/۰	۰/۳۱۷



شکل (۸-۳)- اثر زمان هیدرولیز بر حساسیت حسگر. شرایط: هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین در محدوده زمانی ۱-۶ دقیقه، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول واکنشگر TAN با غلظت $6/0 \times 10^{-3}$ مولار و $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی پس از ۱۲ دقیقه.

۳-۱-۱۳- بررسی زمان پاسخ حسگر

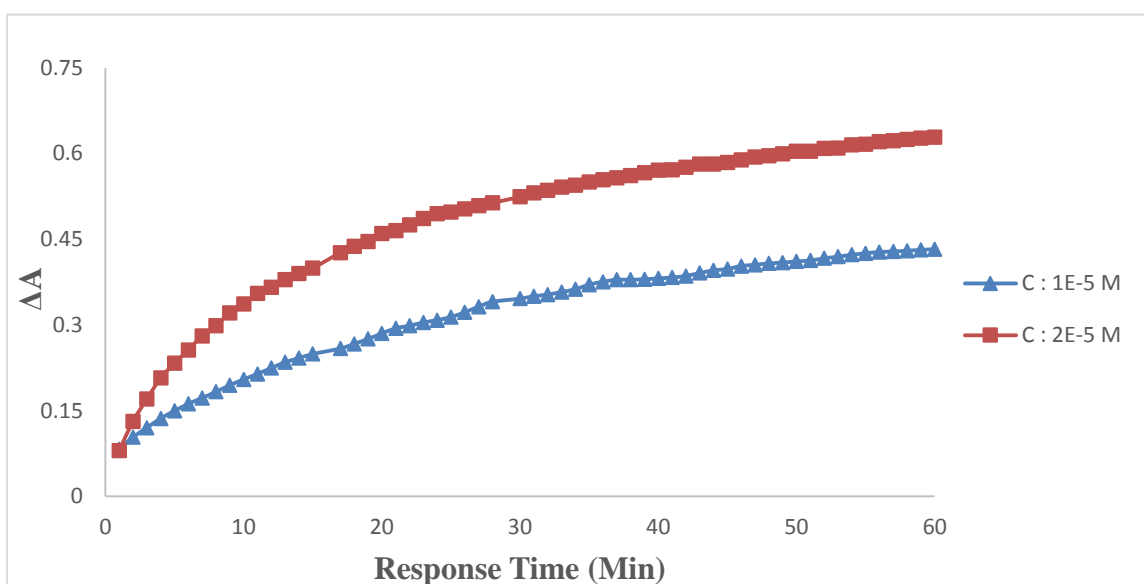
به منظور بررسی زمان پاسخ حسگر، حسگر تهیه شده در شرایط بهینه، در دامنه زمانی ۶۰-۱ دقیقه در تماس با محلول روی (II) با غلظت‌های $1/0 \times 10^{-5}$ و $2/0 \times 10^{-5}$ مولار قرار داده شدند و طیف زمانی آن‌ها در طی این مدت ثبت گردید. برای تهیه محلول‌های نمونه با غلظت‌های $1/0 \times 10^{-5}$ و $2/0 \times 10^{-5}$ مولار به ترتیب $1/0$ و $2/0$ میلی لیتر از محلول $1/0 \times 10^{-4}$ مولار روی (II) و $2/0$ میلی لیتر از بافر آمونیاکی $\text{pH}=8/00$ به طور جداگانه به بالن‌های حجمی 10 میلی لیتری منتقل شدند و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شدند. محلول شاهد هم مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول روی اضافه نگردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۹) آمده است. با توجه به نتایج تجربی، با افزایش مدت زمان تماس حسگر با محلول روی (II)، تقریباً تا زمان 20 دقیقه سیگنال تجزیه‌ای افزایش و از 20 دقیقه به بعد سیگنال تجزیه‌ای با شیب کمتری افزایش می‌یابد. به منظور بررسی بیشتر، نمودارهای کالیبراسیون علاوه بر مدت زمان 10 دقیقه در زمان‌های 12 ، 15 ، 20 و 25 دقیقه نیز رسم شدند (نتایج در بخش ۳-۱-۱۶ آورده شده است). با توجه به این نمودارها دامنه خطی در زمان‌های 12 ، 15 ، 20 و 25 دقیقه ثابت و حد تشخیص، کاهش چشم‌گیری ندارد، لذا زمان پاسخ 12 دقیقه در اندازه‌گیری‌های بعدی در نظر گرفته شد.

جدول (۳-۸)- نتایج حاصل از بررسی زمان پاسخ حسگر

ΔA در 580 نانومتر در محلول‌های روی با غلظت‌های		زمان پاسخ (دقیقه)
2×10^{-5} مولار روی (II)	1×10^{-5} مولار روی (II)	
۰/۰۸۷	۰/۰۳۹۴	۱
۰/۱۴۲	۰/۰۷۱۵	۲
۰/۱۸۴	۰/۰۹۲۴	۳
۰/۲۲۵	۰/۱۲۱	۴
۰/۲۵۳	۰/۱۳۰	۵
۰/۲۷۸	۰/۱۵۴	۶
۰/۳۰۵	۰/۱۶۲	۷
۰/۳۲۴	۰/۱۸۲	۸
۰/۳۴۹	۰/۱۹۲	۹
۰/۳۶۶	۰/۱۹۸	۱۰
۰/۳۷۵	۰/۲۰۵	۱۱
۰/۳۸۰	۰/۲۱۲	۱۲
۰/۳۹۳	۰/۲۲۳	۱۳
۰/۴۰۵	۰/۲۲۶	۱۴
۰/۴۰۱	۰/۲۲۱	۱۵
۰/۴۱۶	۰/۲۲۶	۱۶
۰/۴۲۸	۰/۲۳۲	۱۷
۰/۴۳۹	۰/۲۴۳	۱۸
۰/۴۴۷	۰/۲۴۹	۱۹
۰/۴۴۲	۰/۲۵۱	۲۰
۰/۴۴۷	۰/۲۶۵	۲۱
۰/۴۵۶	۰/۲۶۹	۲۲
۰/۴۶۷	۰/۲۸۲	۲۳
۰/۴۷۵	۰/۲۹۳	۲۴
۰/۴۵۲	۰/۲۶۰	۲۵
۰/۴۵۶	۰/۲۵۴	۲۶

•/۴۶۱	•/۲۶۲	۲۷
•/۴۶۶	•/۲۶۷	۲۸
•/۴۷۲	•/۲۷۹	۲۹
•/۴۷۶	•/۲۸۲	۳۰
•/۴۸۲	•/۲۹۵	۳۱
•/۴۸۶	•/۲۹۵	۳۲
•/۴۹۱	•/۲۹۸	۳۳
•/۴۹۴	•/۲۹۱	۳۴
•/۴۹۹	•/۳۰۰	۳۵
•/۵۰۳	•/۳۰۷	۳۶
•/۵۰۶	•/۳۱۴	۳۷
•/۵۰۹	•/۳۱۹	۳۸
•/۵۱۴	•/۳۲۵	۳۹
•/۵۱۸	•/۳۲۲	۴۰
•/۵۱۸	•/۳۲۲	۴۱
•/۵۲۲	•/۳۱۴	۴۲
•/۵۲۷	•/۳۲۲	۴۳
•/۵۲۷	•/۳۳۲	۴۴
•/۵۳۰	•/۳۲۸	۴۵
•/۵۳۴	•/۳۳۳	۴۶
•/۵۳۹	•/۳۳۵	۴۷
•/۵۴۱	•/۳۴۲	۴۸
•/۵۴۴	•/۳۴۲	۴۹
•/۵۴۸	•/۳۵۰	۵۰
•/۵۴۸	•/۳۴۲	۵۱
•/۵۵۲	•/۳۴۶	۵۲
•/۵۵۳	•/۳۴۷	۵۳
•/۵۵۸	•/۳۵۲	۵۴
•/۵۵۹	•/۳۵۶	۵۵

۰/۵۶۳	۰/۳۵۸	۵۶
۰/۵۶۵	۰/۳۵۸	۵۷
۰/۵۶۷	۰/۳۶۱	۵۸
۰/۵۶۹	۰/۳۶۳	۵۹
۰/۵۷۰	۰/۳۶۶	۶۰



شکل (۳-۹)- بررسی اثر زمان پاسخ حسگر. شرایط: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول

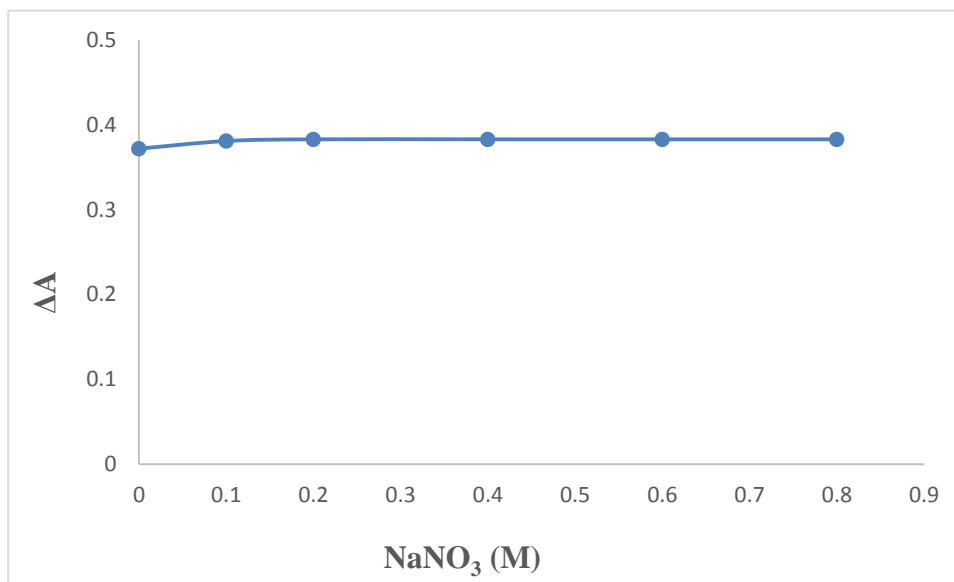
$6/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و $1/0 \times 10^{-5}$ و $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II).

۳-۱-۱۴- بررسی اثر قدرت یونی

پارامتر دیگری که می‌تواند بر میزان جذب کمپلکس روی (II) با TAN تاثیر گذار باشد، اثر قدرت یونی است. به منظور بررسی قدرت یونی، از محلول سدیم نیترات استفاده شد. در یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری حجم‌های مختلفی از محلول سدیم نیترات ۲/۰ مولار ریخته شد. ترتیب افزایش بدین صورت بود: ۲/۰ میلی لیتر محلول 1×10^{-4} مولار روی (II)، ۲/۰ میلی لیتر محلول بافر آمونیاکی با $\text{pH}=8/00$ ، حجم‌های متفاوتی از محلول سدیم نیترات ۲/۰ مولار و در نهایت بالن حجمی تا خط نشانه با آب مقطر رقیق شد. سپس حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵)، در حضور محلول‌های فوق قرار گرفتند و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج تجربی در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. با توجه به داده‌های تجربی، سیگنال تجزیه‌ای ثابت است و قدرت یونی اثری ندارد.

جدول (۹-۳)- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

غلظت پتاسیم نیترات (مولار)	ΔA در 580 نانو متر
۰	۰/۳۷۲
۰/۱۰	۰/۳۸۱
۰/۲۰	۰/۳۸۳
۰/۴۰	۰/۳۸۳
۰/۶۰	۰/۳۸۳
۰/۸۰	۰/۳۸۳



شکل (۱۰-۳)- بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت حسگر. استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II)، در حضور سدیم نیترات در محدوده غلظتی $0-0/80$ مولار.

۳-۱-۱۵- نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط

با توجه به مراحل قبلی، نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط برای ساخت حسگر و استفاده از آن برای اندازه‌گیری روی (II) به ترتیب زیر می‌باشد:

۱- بافر آمونیاکی با $\text{pH}=8/00$.

۲- غلظت واکنشگر TAN برای عمل تثبیت $0/0060$ مولار.

۳- انجام فرآیند تثبیت در ۵ دقیقه.

۴- انجام فرآیند هیدرولیز در $2/5$ دقیقه.

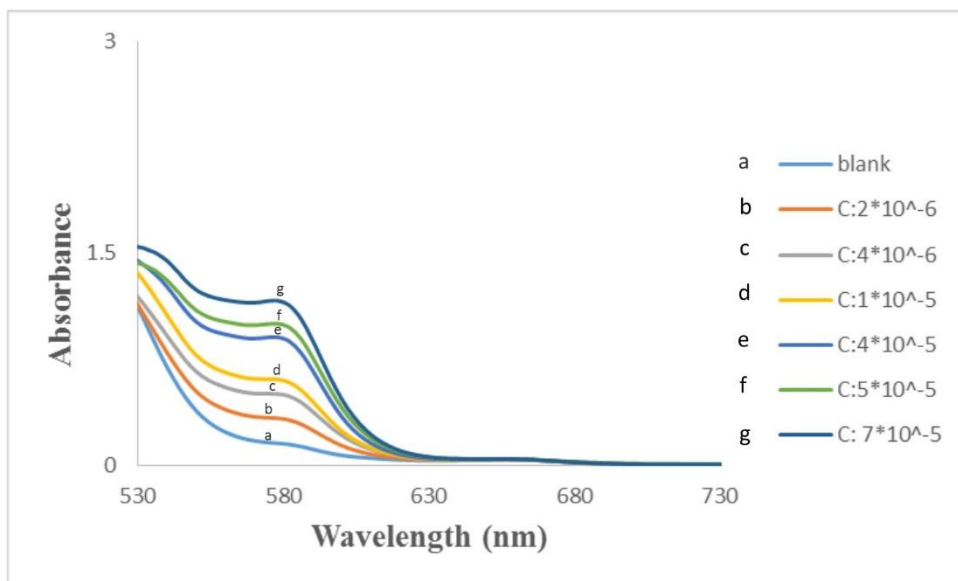
۵- زمان پاسخ ۱۲ دقیقه.

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

۳-۱-۱۶- رسم منحنی کالیبراسیون

بررسی‌های انجام شده نشان داد که افزایش غلظت روی (II) در محلول سبب افزایش تشکیل کمپلکس در سطح حسگر شده و در نتیجه باعث افزایش سیگنال تجزیه‌ای می‌گردد. شکل (۳-۱۱) طیف جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظت‌های مختلف روی (II) نشان می‌دهد. همان‌طور که از طیف‌ها نیز مشهود است، سیگنال تجزیه‌ای متناسب با افزایش غلظت روی (II) افزایش می‌یابد. بنابراین، اندازه‌گیری

سیگنال‌های جذبی در طول موج ماکزیمم ۵۸۰ نانومتر، به عنوان یک سیگنال مناسب برای رسم منحنی کالیبراسیون در نظر گرفته شد.



شکل (۳-۱۱) - طیف جذبی حسگرهای ساخته شده. شرایط: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۶۰ مولار TAN و سپس قرار گرفتن در معرض محلول شاهد (a) و محلول روی با غلظت‌های: (b) 2×10^{-6} ، (c) 4×10^{-6} ، (d) 1×10^{-5} ، (e) 4×10^{-5} ، (f) 5×10^{-5} و (g) 7×10^{-5} مولار. پس از ۱۲ دقیقه.

با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۱-۱۵) به منظور به دست آوردن داده‌های لازم برای رسم منحنی کالیبراسیون به این ترتیب عمل شد که ابتدا حسگرهای لازم در شرایط بهینه و مطابق روش ذکر شده در بخش‌های قبلی ساخته شدند. ابتدا محلول روی (II) با غلظت ۰/۰۱۰۰ مولار تهیه شد. سپس نمونه‌هایی از محلول روی (II) بافری شده در $\text{pH}=8/00$ در دامنه غلظتی 7×10^{-5} - 2×10^{-6} از رقیق سازی محلول فوق تهیه شدند و سیگنال تجزیه‌ای هر کدام از محلول‌ها با استفاده از یک حسگر جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) اندازه‌گیری شد. نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. سپس نمودار سیگنال‌های به دست آمده نسبت به غلظت روی (II) به عنوان منحنی کالیبراسیون

رسم شد. جدول (۱۱-۳) نتایج حاصل از رسم منحنی کالیبراسیون در ۱۰ دقیقه را نشان می‌دهد. با توجه به مطالب ذکر شده در بخش (۱۳-۱-۳) داده‌های به دست آمده و نمودارهای کالیبراسیون در زمان‌های پاسخ ۱۲، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه نیز، به ترتیب در جداول (۱۲-۳)، (۱۴-۳)، (۱۶-۳) و (۱۸-۳) و شکل‌های (۱۳-۳)، (۱۴-۳)، (۱۵-۳) و (۱۶-۳) آورده شده است.

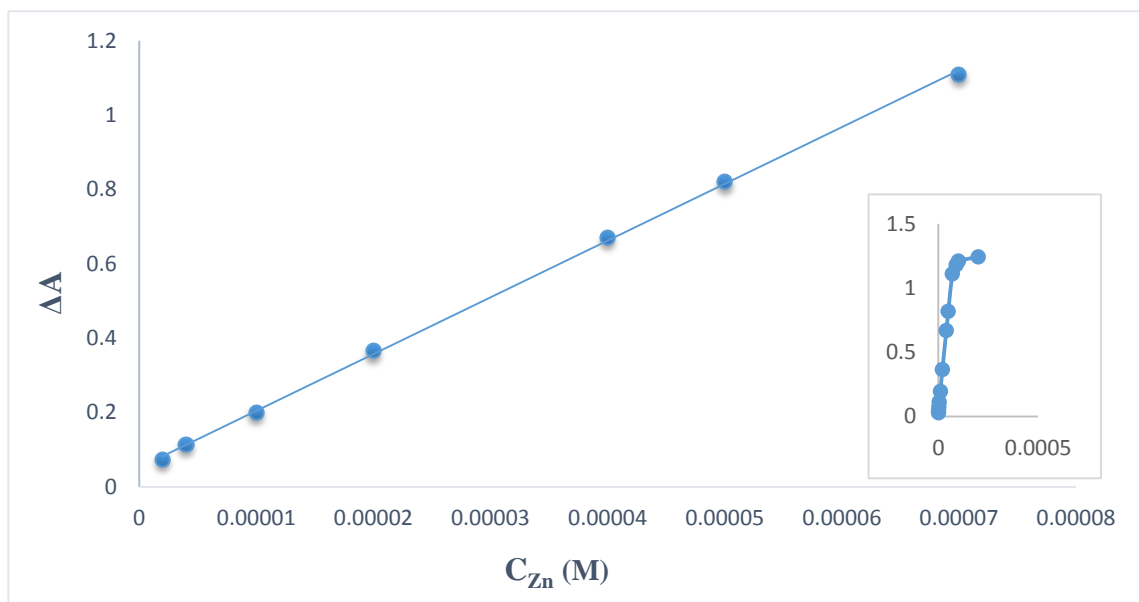
بنابر شکل (۱۲-۳) منحنی کالیبراسیون به دست آمده در ناحیه غلظتی $۷/۰ \times ۱۰^{-۵}$ - $۲/۰ \times ۱۰^{-۶}$ مولار روی (II) خطی است. در معادله رگرسیون گزارش شده در جدول (۱۱-۳)، ΔA اختلاف سیگنال جذب شاهد (جذب پایه) و جذب حسگر بعد از ۱۰ دقیقه و C_{Zn} غلظت روی (II) بر حسب مولار می‌باشد.

جدول (۱۰-۳)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۱۰ دقیقه

ΔA در ۵۸۰ نانومتر	غلظت روی (II) (مولار)
۰/۰۷۵	۲×۱۰^{-۶}
۰/۱۱۳	۴×۱۰^{-۶}
۰/۲۰۰	۱×۱۰^{-۵}
۰/۳۶۶	۲×۱۰^{-۵}
۰/۶۷۰	۴×۱۰^{-۵}
۰/۸۲۰	۵×۱۰^{-۵}
۱/۱۱۰	۷×۱۰^{-۵}
۱/۱۸۰	۹×۱۰^{-۵}
۱/۲۱۰	۱×۱۰^{-۴}
۱/۲۴۳	۲×۱۰^{-۴}

جدول (۱۱-۳)-نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۱۰ دقیقه

$۲/۰ \times ۱۰^{-۶} - ۷/۰ \times ۱۰^{-۵}$	ناحیه خطی بر حسب مولار
$\Delta A = ۱۵۲۵۵ C_{Zn} + ۰/۰۵۲$	معادله رگرسیون
۰/۹۹۹۶	R^2



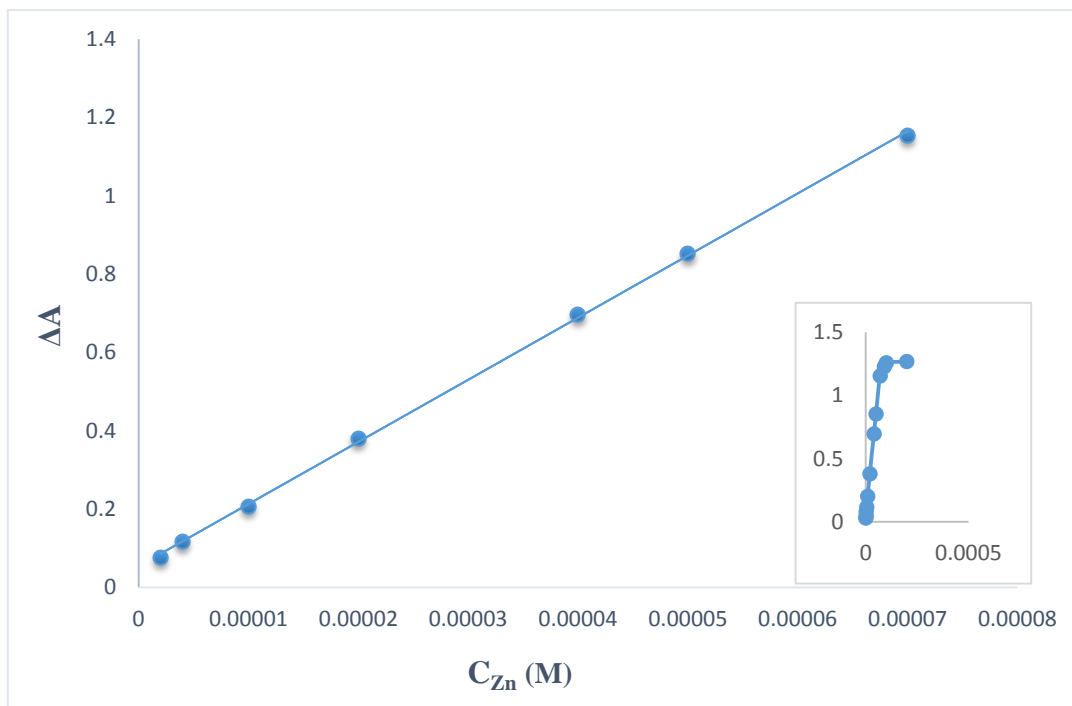
شکل (۱۲-۳)-منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول $۶/۰ \times ۱۰^{-۳}$ مولار TAN و اندازه‌گیری جذب محلول روی (II) با غلظت‌های مختلف و بافر $pH=۸/۰۰$ پس از ۱۰ دقیقه.

جدول (۱۲-۳) داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۱۲ دقیقه

ΔA در ۵۸۰ نانومتر	غلظت روی (II) (مولار)
۰/۰۷۸	۲×10^{-۶}
۰/۱۱۷	۴×10^{-۶}
۰/۲۰۸	۱×10^{-۵}
۰/۳۸۱	۲×10^{-۵}
۰/۶۹۷	۴×10^{-۵}
۰/۸۵۳	۵×10^{-۵}
۱/۱۵۵	۷×10^{-۵}
۱/۲۲۸	۹×10^{-۵}
۱/۲۵۹	۱×10^{-۴}
۱/۲۷۰	۲×10^{-۴}

جدول (۱۳-۳) نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۱۲ دقیقه

$۲/۰ \times 10^{-۶} - ۷/۰ \times 10^{-۵}$	ناحیه خطی بر حسب مولار
$\Delta A = ۱۵۸۷۶ C_{Zn^{+۲}} + ۰/۰۵۳۹$	معادله رگرسیون
۰/۹۹۹۶	R^2



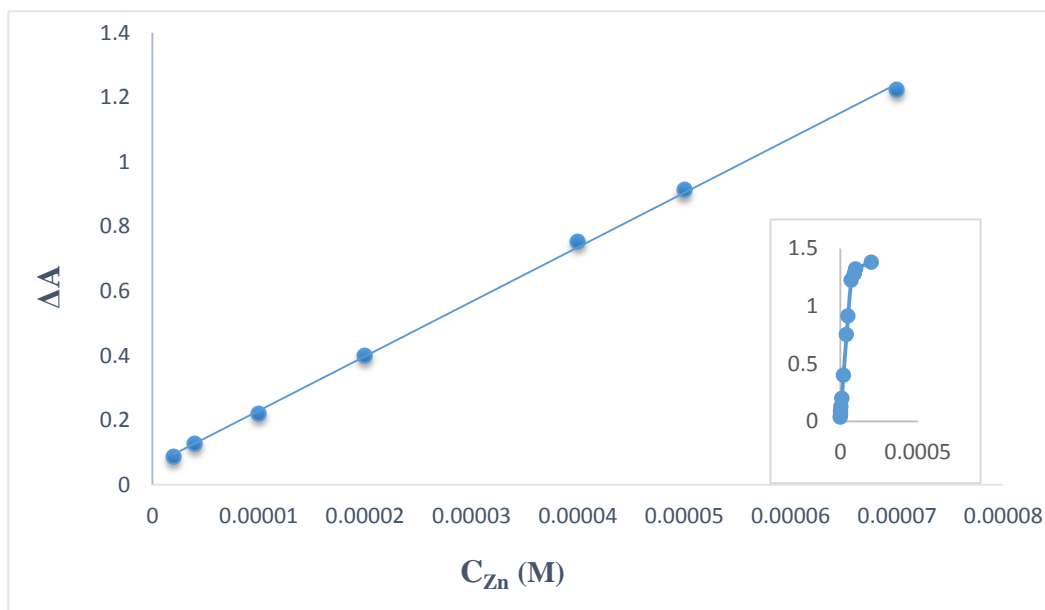
شکل (۳-۱۳)-منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول $6/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و اندازه‌گیری جذب محلول روی (II) با غلظت‌های مختلف و بافر $pH=8/00$ پس از ۱۲ دقیقه.

جدول (۳-۱۴)-داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۱۵ دقیقه

ΔA در ۵۸۰ نانومتر	غلظت روی (II) (مولار)
۰/۰۸۷	2×10^{-6}
۰/۱۲۸	4×10^{-6}
۰/۲۲۱	1×10^{-5}
۰/۴۰۱	2×10^{-5}
۰/۷۵۳	4×10^{-5}
۰/۹۱۳	5×10^{-5}
۱/۲۲۴	7×10^{-5}
۱/۲۸۲	9×10^{-5}
۱/۳۲۴	1×10^{-4}
۱/۳۸۲	2×10^{-4}

جدول (۱۵-۳)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۱۵ دقیقه

$2/0 \times 10^{-6} - 7/0 \times 10^{-5}$	ناحیه خطی بر حسب مولار
$\Delta A = 16868 C_{Zn} + 0/0601$	معادله رگرسیون
0/9993	R^2



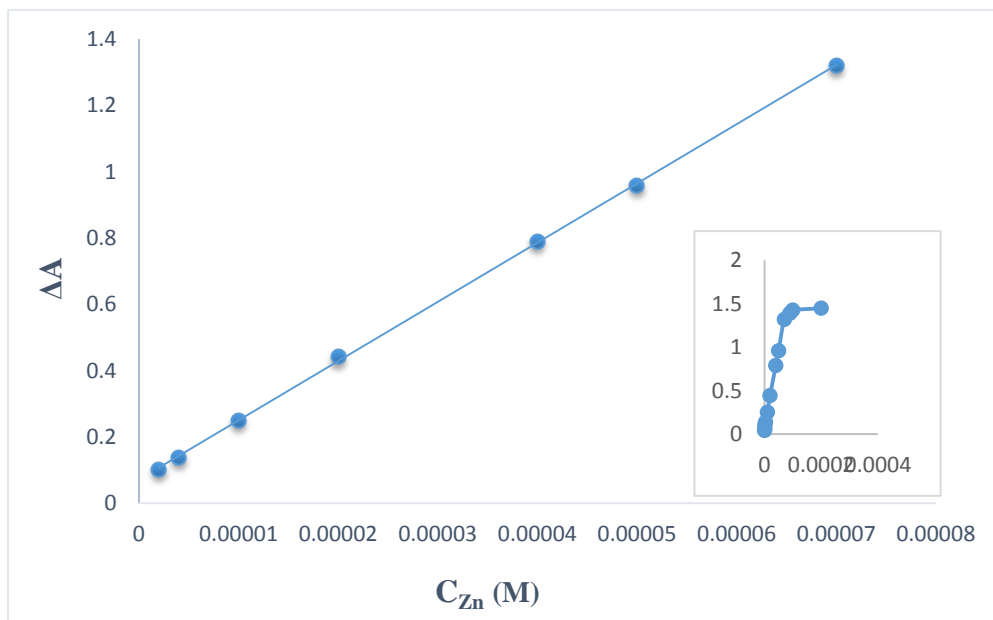
شکل (۱۴-۳)- منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول $6/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و اندازه‌گیری در محلول روی (II) با غلظت‌های مختلف و بافر $pH=8/00$ پس از ۱۵ دقیقه.

جدول (۱۶-۳) - داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۲۰ دقیقه

ΔA در ۵۸۰ نانومتر	غلظت روی (II) (مولار)
۰/۱۰۳	۲×۱۰^{-۶}
۰/۱۳۸	۴×۱۰^{-۶}
۰/۲۵۱	۱×۱۰^{-۵}
۰/۴۴۲	۲×۱۰^{-۵}
۰/۷۹۰	۴×۱۰^{-۵}
۰/۹۶۰	۵×۱۰^{-۵}
۱/۳۲۰	۷×۱۰^{-۵}
۱/۳۹۰	۹×۱۰^{-۵}
۱/۴۲۸	۱×۱۰^{-۴}
۱/۴۴۸	۲×۱۰^{-۴}

جدول (۱۷-۳) - نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۲۰ دقیقه

$۲/۰ \times ۱۰^{-۶} - ۷/۰ \times ۱۰^{-۵}$	ناحیه خطی بر حسب مولار
$\Delta A = ۱۷۸۵۶ C_{Zn^{+۰}} + ۰/۰۷۲$	معادله رگرسیون
۰/۹۹۹۸	R^2



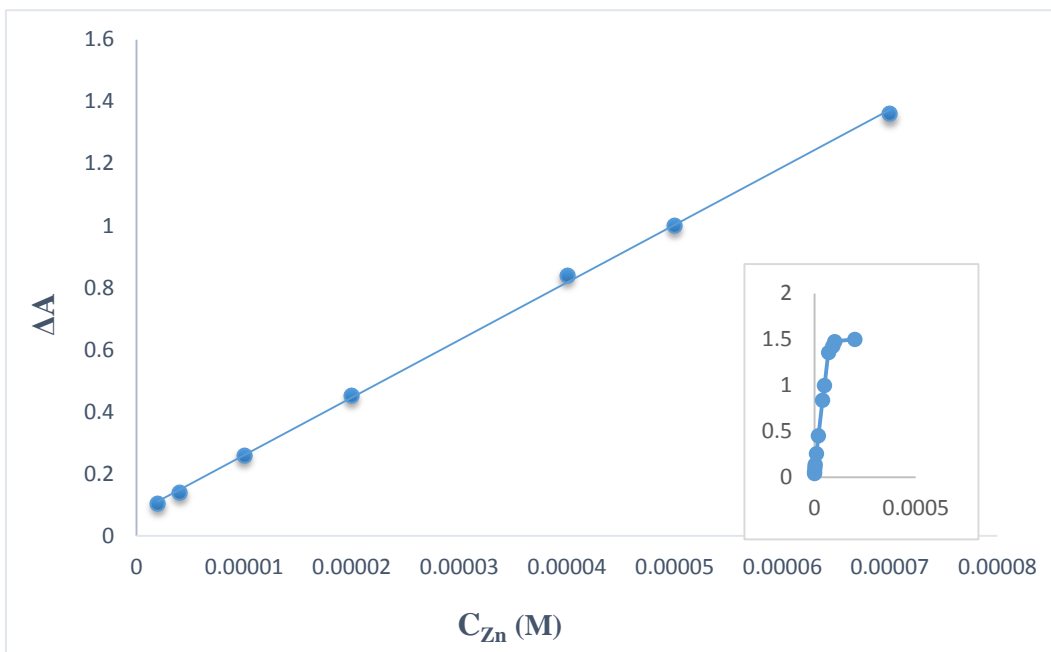
شکل (۳-۱۵)-منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول $6/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و اندازه‌گیری در محلول روی (II) با غلظت‌های مختلف و بافر $pH=8/00$ پس از ۲۰ دقیقه.

جدول (۳-۱۸)- داده‌های منحنی کالیبراسیون در ۲۵ دقیقه

ΔA در ۵۸۰ نانومتر	غلظت روی (II) (مولار)
۰/۱۰۵	2×10^{-6}
۰/۱۴۰	4×10^{-6}
۰/۲۶۰	1×10^{-5}
۰/۴۵۲	2×10^{-5}
۰/۸۴۰	4×10^{-5}
۱/۰۰۰	5×10^{-5}
۱/۳۶۰	7×10^{-5}
۱/۴۳۰	9×10^{-5}
۱/۴۷۶	1×10^{-4}
۱/۵۰۲	2×10^{-4}

جدول (۱۹-۳)- نتایج حاصل از کالیبراسیون در ۲۵ دقیقه

$2/0 \times 10^{-6} - 7/0 \times 10^{-5}$	ناحیه خطی بر حسب مولار
$\Delta A = 18555 C_{Zn} + 0/0743$	معادله رگرسیون
0/9994	R^2



شکل (۱۶-۳)- منحنی کالیبراسیون. شرایط بهینه: ۲/۵ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۵ دقیقه زمان تثبیت در محلول $6/0 \times 10^{-3}$ مولار TAN و اندازه‌گیری در محلول روی (II) با غلظت‌های مختلف و بافر $pH=8/00$ پس از ۲۵ دقیقه.

لازم به ذکر است که در معادله‌های رگرسیون گزارش شده در جدول‌های (۱۳-۳)، (۱۵-۳)، (۱۷-۳)

و (۱۹-۳) C_{Zn} غلظت روی بر حسب مولار و ΔA اختلاف جذب شاهد (جذب پایه) و جذب حسگر به ترتیب

پس از ۱۲، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه می‌باشد.

۳-۱-۱۷-دقت و صحت روش

به منظور بررسی دقت و صحت روش، در دامنه خطی منحنی کالیبراسیون سه محلول از روی (II) با غلظت‌های $۴/۰ \times ۱۰^{-۶}$ ، $۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$ و $۵/۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار تهیه و با استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه، پنج اندازه‌گیری تکراری مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) در مورد هر نمونه انجام شد و سیگنال مربوطه نیز ثبت گردید. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون در ۱۲ دقیقه، غلظت معادل هر سیگنال محاسبه و به دنبال آن انحراف استاندارد نسبی هر غلظت محاسبه گردید که نتایج در جدول (۳-۲۰) آمده است. بر اساس این نتایج روش از دقت و صحت قابل قبولی برخوردار است [۱۱۵]. لازم به ذکر است مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای ۴ درجه آزادی برابر ۲/۷۸ می‌باشد.

جدول (۳-۲۰)-نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش

غلظت روی (II) (مولار)	غلظت به دست آمده (n=5)	انحراف استاندارد نسبی (%)	مقدار t محاسبه شده	درصد بازیابی
$۴/۰ \times ۱۰^{-۶}$	$۴/۱۶ \times ۱۰^{-۶}$	۸/۴	۱/۰۲	۱۰۴/۰
$۲/۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۲/۰۴ \times ۱۰^{-۵}$	۷/۳	۰/۶۰۲	۱۰۲/۰
$۵/۰ \times ۱۰^{-۵}$	$۴/۸۷ \times ۱۰^{-۵}$	۹/۲	۰/۶۴۷	۹۷/۴

۳-۱-۱۸-حد تشخیص روش

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

$$LOD = \frac{K.S_{bl}}{m}$$

که در این رابطه K ضریب اطمینان، S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال‌های اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. محلول شاهد از به حجم رساندن ۲/۰ میلی لیتر بافر آمونیاکی $pH=8/00$ در بالن ۱۰ میلی لیتری تهیه شد. کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر ۳ است. برای به دست آوردن حد تشخیص روش، ده حسگر ساخته شده مطابق شرایط بهینه و روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۳)، هر کدام به طور جداگانه در سل نمونه حاوی محلول شاهد (محلول بافر $pH=8/00$) قرار داده شدند و سیگنال‌های جذب ثبت گردیدند و مقدار حد تشخیص برای نمودار کالیبراسیون در ۱۲ دقیقه به صورت زیر محاسبه شد:

$$LOD = \frac{3 \times 0/0046}{15255} = 9/0 \times 10^{-7}$$

بنابراین حد تشخیص تئوری روش $9/0 \times 10^{-7}$ مولار به دست آمد. به طریق مشابه حد تشخیص برای نمودارهای کالیبراسیون در ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه برای زمان حسگر به ترتیب برابر $8/2 \times 10^{-7}$ ، $7/7 \times 10^{-7}$ و $7/4 \times 10^{-7}$ مولار به دست آمدند.

۳-۱-۱۹- بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر روی (II)

مفهوم بازیابی برای حسگر این است که تغییر رنگ حسگر برگشت پذیر باشد و بتوان حسگر استفاده شده را مجدداً جهت اندازه‌گیری عنصر مورد نظر به کار برد بدون این که تغییری در سیگنال مشاهده شود. در بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر فاکتور اساسی انتخاب نوع محلول بازیابی کننده می‌باشد. محلول بازیابی کننده باید به گونه‌ای باشد که قادر باشد کمپلکس روی (II)-TAN که در سطح حسگر تشکیل شده است را از بین ببرد بدون این که تاثیری بر روی واکنشگر تثبیت شده در سطح حسگر داشته

1. Kaiser

باشد و در نتیجه حسگر بتواند در استفاده مجدد، سیگنالی برابر با سیگنال ایجاد شده در اولین استفاده را ایجاد نماید. به منظور بررسی نوع محلول بازیابی کننده، محلول‌های اتیلن دی آمین با غلظت ۰/۰۱۰ مولار، EDTA با غلظت ۰/۰۱۰ مولار و هیدروکلریک اسید (HCl) با غلظت ۰/۰۱۰ مولار مورد استفاده قرار گرفتند که نتایج حاصله نشان داد محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) بهترین اثر بازیابی را دارد. بنابراین برای بازیابی حسگرهای ساخته شده از محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) استفاده شد، به این ترتیب که در ابتدا حسگری که طبق شرایط بهینه ساخته شده بود و مورد استفاده قرار گرفته بود، به مدت ۲۰ ثانیه به طور عمودی، در داخل محلول هیدروکلریک اسید (HCl) ۰/۰۱۰ مولار که در حال به هم خوردن بود، قرار داده شد و سپس با آب مقطر شسته شد. این حسگر بازیابی شده برای اندازه‌گیری بعدی در داخل محلول شاهد قرار گرفت و جذب پایه (جذب حسگر قبل از قرار گرفتن در محلول روی) را نشان داد. سپس محلول شاهد با محلول روی (II) با غلظت $2/0 \times 10^{-5}$ مولار جایگزین شد و اندازه‌گیری مطابق قبل انجام شد. با استفاده از این روش حسگر حداکثر ۱۷ مرتبه قابل بازیابی است. نتایج حاصل از بازیابی حسگر با محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۱۷) آمده است.

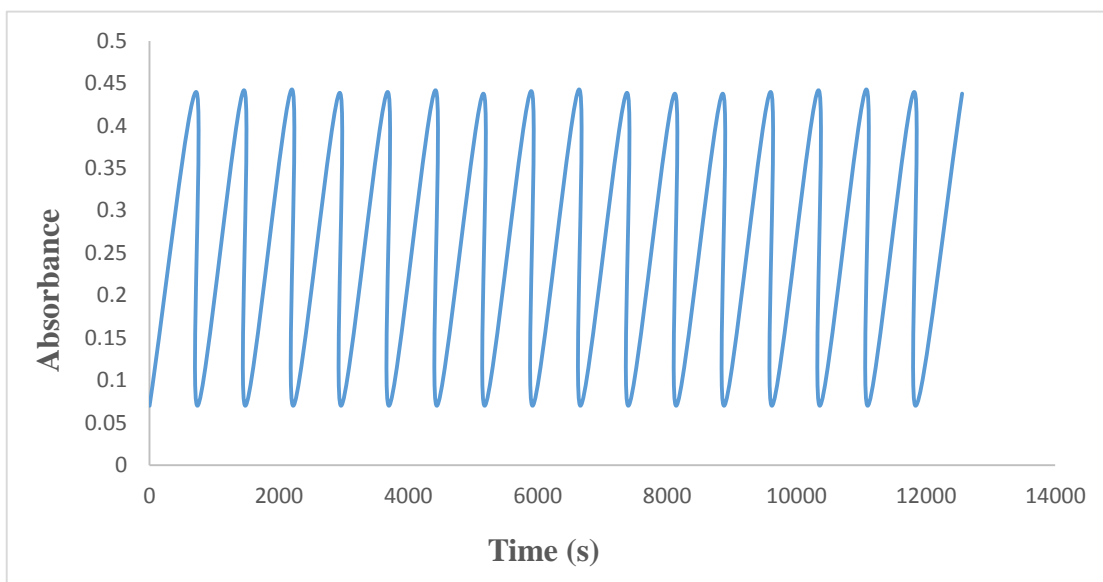
۳-۱-۲۰- بررسی پایداری حسگر روی (II)

منظور از پایداری حسگر این است که سیگنال ایجاد شده به وسیله حسگر در محلول روی (II) با زمان تغییر نکند. پایداری حسگر یک پارامتر مهم در استفاده از حسگر در آزمایش‌های میدانی^۱ می‌باشد. به منظور بررسی پایداری حسگر، آن را در شرایط بهینه تهیه نموده و سپس سیگنال جذب آن برای محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) ثبت گردید. سپس داخل آب مقطر قرار داده شد و در روزهای متوالی سیگنال

آن با قرار دادن حسگر در سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد ثبت گردید. نتایج در جدول (۳-۲۲) و شکل (۳-۱۸) آمده است. این نتایج نشان می‌دهند که سیگنال جذب حسگر تا ۲۷ روز ثابت بوده و بعد از آن شروع به کاهش می‌نماید. بنابراین حسگر ساخته شده از پایداری خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۲۱)-نتایج حاصل از بررسی بازیابی حسگر

ΔA در ۵۸۰ نانومتر			مرتبه بازیابی
اتیلن دی آمین	EDTA	هیدروکلریک اسید	
۰/۳۷۳	۰/۳۷۱	۰/۳۷۰	۱
۰/۳۷۰	۰/۳۷۰	۰/۳۷۲	۲
۰/۳۶۸	۰/۳۷۳	۰/۳۷۳	۳
۰/۳۶۹	۰/۳۷۰	۰/۳۶۹	۴
۰/۳۷۰	۰/۳۷۱	۰/۳۷۰	۵
۰/۳۷۱	۰/۳۶۹	۰/۳۷۲	۶
۰/۳۷۰	۰/۳۶۹	۰/۳۶۸	۷
۰/۳۶۸	۰/۳۷۰	۰/۳۷۱	۸
۰/۳۶۹	۰/۳۶۹	۰/۳۷۳	۹
۰/۳۶۸	۰/۳۷۰	۰/۳۶۹	۱۰
۰/۳۶۹	۰/۳۶۹	۰/۳۶۸	۱۱
۰/۲۹۷	۰/۳۶۸	۰/۳۶۸	۱۲
۰/۲۸۹	۰/۳۶۸	۰/۳۷۰	۱۳
۰/۲۷۶	۰/۳۶۹	۰/۳۷۲	۱۴
-	۰/۳۶۸	۰/۳۷۳	۱۵
-	۰/۳۰۷	۰/۳۷۰	۱۶
-	۰/۳۰۵	۰/۳۶۸	۱۷
-	۰/۲۹۷	۰/۳۱۳	۱۸
-	-	۰/۳۰۹	۱۹
-	-	۰/۳۰۷	۲۰

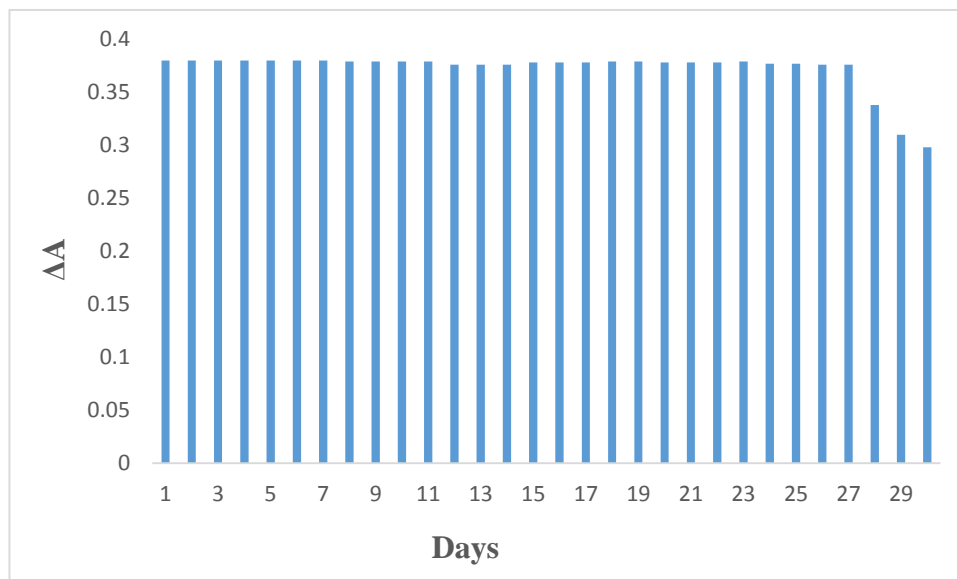


شکل (۳-۱۷)-طیف جذب-زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II)

و محلول $0/010$ مولار هیدروکلریک اسید قرار گرفته است.

جدول (۳-۲۲)- نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر

تعداد روزها	ΔA در ۵۸۰ نانومتر
۱	۰/۳۸۰
۲	۰/۳۸۰
۳	۰/۳۸۰
۴	۰/۳۸۰
۵	۰/۳۸۰
۶	۰/۳۸۰
۷	۰/۳۸۰
۸	۰/۳۷۹
۹	۰/۳۷۹
۱۰	۰/۳۷۹
۱۱	۰/۳۷۹
۱۲	۰/۳۷۶
۱۳	۰/۳۷۶
۱۴	۰/۳۷۶
۱۵	۰/۳۷۸
۱۶	۰/۳۷۸
۱۷	۰/۳۷۸
۱۸	۰/۳۷۹
۱۹	۰/۳۷۹
۲۰	۰/۳۷۸
۲۱	۰/۳۷۸
۲۲	۰/۳۷۸
۲۳	۰/۳۷۹
۲۴	۰/۳۷۷
۲۵	۰/۳۷۷
۲۶	۰/۳۷۶
۲۷	۰/۳۷۶
۲۸	۰/۳۳۸
۲۹	۰/۳۱۰
۳۰	۰/۲۹۸



شکل (۳-۱۸)-سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول شاهد جهت بررسی پایداری حسگر در ۳۰ روز متوالی.

۳-۱-۲۱- بررسی زمان عمر حسگر روی (II)

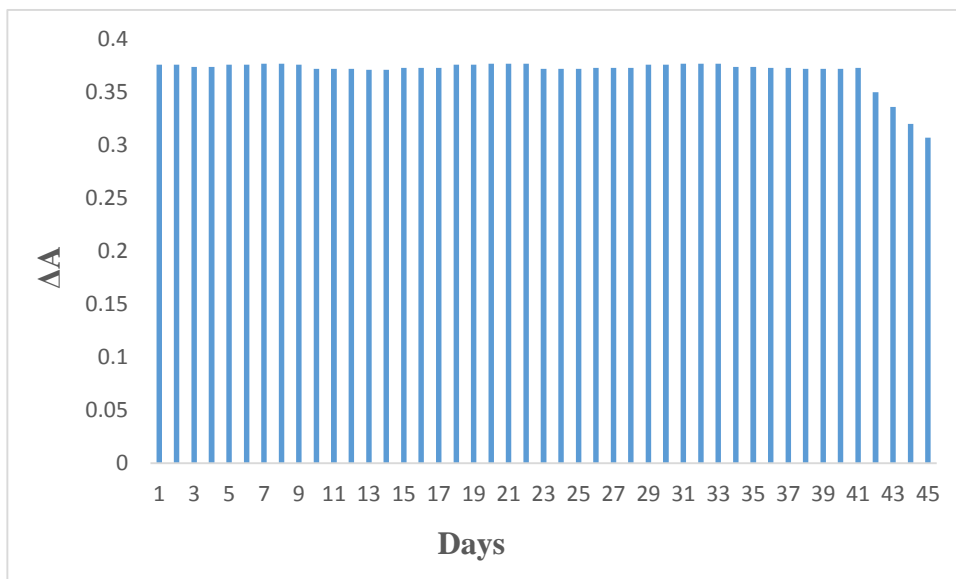
منظور از زمان عمر حسگر، مدت زمانی است که می‌توان حسگر ساخته شده را بدون این که تغییری در پاسخ آن ایجاد شود، نگهداری کرد. برای بررسی زمان عمر حسگر، حسگرهایی مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۳) با شرایط بهینه در یک روز ساخته شدند. این حسگرها در طی مدت بررسی زمان عمر حسگر، در آب مقطر نگهداری شدند. هر روز یک حسگر آماده از داخل آب مقطر برای بررسی و اندازه‌گیری جذب محلول روی (II) $2/0 \times 10^{-5}$ مولار مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) به کار برده شد. نتایج تجربی در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۸) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در مدت ۴۱ روز پاسخ حسگر هیچ تغییری نکرده و بعد از ۴۱ روز سیگنال شروع به کاهش می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که

در مدت شش هفته سیگنال حسگر ۷ درصد کاهش یافته است. بنابراین این حسگرها زمان عمر طولانی دارند و می‌توانند تا ۶ هفته نگهداری شوند و برای کارهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گیرند.

جدول (۳-۲۳)-نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر

۰/۳۷۲	۲۵
۰/۳۷۳	۲۶
۰/۳۷۳	۲۷
۰/۳۷۳	۲۸
۰/۳۷۶	۲۹
۰/۳۷۶	۳۰
۰/۳۷۷	۳۱
۰/۳۷۷	۳۲
۰/۳۷۷	۳۳
۰/۳۷۴	۳۴
۰/۳۷۴	۳۵
۰/۳۷۳	۳۶
۰/۳۷۳	۳۷
۰/۳۷۲	۳۸
۰/۳۷۲	۳۹
۰/۳۷۲	۴۰
۰/۳۷۳	۴۱
۰/۳۵۰	۴۲
۰/۳۳۶	۴۳
۰/۳۲۰	۴۴
۰/۳۰۷	۴۵

تعداد روزها	ΔA در ۵۸۰ نانو متر
۱	۰/۳۷۶
۲	۰/۳۷۶
۳	۰/۳۷۴
۴	۰/۳۷۴
۵	۰/۳۷۶
۶	۰/۳۷۶
۷	۰/۳۷۷
۸	۰/۳۸۲
۹	۰/۳۷۶
۱۰	۰/۳۷۲
۱۱	۰/۳۷۲
۱۲	۰/۳۷۲
۱۳	۰/۳۷۱
۱۴	۰/۳۷۱
۱۵	۰/۳۷۳
۱۶	۰/۳۷۳
۱۷	۰/۳۷۳
۱۸	۰/۳۷۶
۱۹	۰/۳۷۶
۲۰	۰/۳۷۷
۲۱	۰/۳۷۷
۲۲	۰/۳۸۲
۲۳	۰/۳۷۲
۲۴	۰/۳۷۲



شکل (۳-۱۹)-سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول $2/0 \times 10^{-5}$ مولار روی (II) جهت بررسی طول عمر حسگر در ۴۵ روز متوالی.

۳-۱-۲۲- بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها

وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی که در یک دفعه^۱ به همراه یکدیگر ساخته می‌شوند (تکرار پذیری) و هم چنین بین حسگرهایی که در دفعات جداگانه^۲ ساخته می‌شوند (تکثیر پذیری)، امری لازم و ضروری می‌باشد.

جهت انجام این بررسی مطابق با شرایط بهینه به دست آمده، 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 ۵۸۰ نانومتر

-
1. Within-Run
 2. Between-Run

در محلول $10^{-5} \times 2/0$ مولار روی (II) ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۴) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۴)- داده‌های حاصل از بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها

روز اول (ΔA در ۵۸۰ نانو متر)	روز دوم (ΔA در ۵۸۰ نانو متر)	روز سوم (ΔA در ۵۸۰ نانو متر)	روز چهارم (ΔA در ۵۸۰ نانو متر)	
۰/۳۸۱	۰/۳۷۹	۰/۳۸۳	۰/۳۸۰	نمونه شماره ۱
۰/۳۸۰	۰/۳۸۱	۰/۳۷۵	۰/۳۷۹	نمونه شماره ۲
۰/۳۷۶	۰/۳۸۰	۰/۳۷۹	۰/۳۷۸	نمونه شماره ۳
۰/۳۷۸	۰/۳۷۵	۰/۳۸۰	۰/۳۸۱	نمونه شماره ۴
۰/۳۷۳	۰/۳۷۹	۰/۳۸۰	۰/۳۷۵	نمونه شماره ۵
۰/۳۸۱	۰/۳۸۳	۰/۳۷۷	۰/۳۷۷	نمونه شماره ۶
۰/۳۷۵	۰/۳۸۳	۰/۳۸۱	۰/۳۷۹	نمونه شماره ۷
۰/۳۷۹	۰/۳۷۷	۰/۳۸۱	۰/۳۸۱	نمونه شماره ۸
۰/۷۷٪	۰/۷۳٪	۰/۶۶٪	۰/۵۴٪	RSD

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس دو جانبه^۱ (ANOVA) استفاده شد. برای استفاده از این آزمون جدول ANOVA تشکیل می‌دهیم که فرمول-های تحلیل واریانس در جدول (۳-۲۵) آورده شده است. نتایج حاصل از این آزمون در جدول (۳-۲۶) نشان داده شده است. پارامترهای SS ، K ، N و D_f به ترتیب نشان دهنده‌ی مجموع مربعات^۲، تعداد گروه اندازه-گیری، تعداد کل اندازه‌گیری‌های تکراری و درجه آزادی^۳ هستند.

1. Analysis Of Variance
2. Sum Of Square
3. Degree Of Freedom

جدول (۳-۲۵)- روابط مربوط به تحلیل واریانس ANOVA

منشاء تغییرات	SS	Df	میانگین مربع
بین نمونه‌ای	SS _b	K-1	$MS_b = \frac{SS_b}{K-1}$
درون نمونه‌ای	SS _w	N-K	$MS_w = \frac{SS_w}{N-K}$

جدول (۳-۲۶)- محاسبات جدول ANOVA برای حسگر روی (II)

منشاء تغییرات	SS	Df	میانگین مربع
بین نمونه‌ای	$۱/۵۶ \times ۱۰^{-۵}$	۳	$۵/۲۱ \times ۱۰^{-۶}$
درون نمونه‌ای	$۱/۸۸ \times ۱۰^{-۴}$	۲۸	$۶/۷۲ \times ۱۰^{-۶}$

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

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

$$F_{\text{Calculated}} = ۰/۷۴۴$$

برای بررسی نتایج جدول (۳-۲۱) از جدول F، مقدار بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای ۳ درجه

آزادی صورت و ۲۸ درجه آزادی مخرج استخراج شد ($F_{\text{Table}} = ۳/۶۳$) و با مقدار $F_{\text{Calculated}}$ مقایسه

گردید.

آزمون F، عدم وجود اختلاف معنی‌دار را بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات می‌کند که این امر نشان

دهنده‌ی تکرار پذیری و تکثیر پذیری حسگرهای ساخته شده می‌باشد.

۳-۱-۲۳- بررسی اثر مزاحمت‌ها

از مهم‌ترین مراحل در توسعه‌ی یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت‌های احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر، در نمونه‌های حقیقی است. بدین منظور، مزاحمت احتمالی تعدادی از گونه‌های کاتیونی و آنیونی متداول مورد بررسی قرار گرفت و غلظت مجاز این گونه‌ها در کنار روی (II) مشخص شد. برای این منظور غلظت $1/52 \times 10^{-5}$ مولار (معادل ۱/۰ میلی گرم بر لیتر) از روی (II) انتخاب شد و با استفاده از حسگرهای ساخته شده، اندازه‌گیری آن چند مرتبه تکرار شد تا این که متوسط سیگنال و هم چنین ناحیه ($\bar{A} \pm 3S_A$) نیز مشخص شد.

به منظور بررسی اثر مزاحمت‌های احتمالی، سیگنال حسگر در محلول آبی حاوی ۱/۰ میلی گرم بر لیتر روی (II) و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر گونه مورد نظر ثبت شد. آنیون و کاتیونی که سیگنال تولید شده در حضور آن، خارج از محدوده‌ی ($\bar{A} \pm 3S_A$) قرار داشت، به عنوان یون مزاحم در نظر گرفته شد. در غیر این صورت مزاحم محسوب نمی‌شد. در صورت مشاهده مزاحمت، غلظت گونه‌ی مزاحم تا حدی کاهش یافت که مزاحمت گونه از بین برود و سیگنال به دست آمده در ناحیه ($\bar{A} \pm 3S_A$) قرار گیرد. لازم به ذکر است که کلیه اندازه‌گیری‌های انجام شده با توجه به شرایط بهینه و روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵)، صورت گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۵) نشان داده شده است.

نتایج حاصل نشان می‌دهند که اکثر آنیون‌ها و کاتیون‌ها مزاحمت جدی در اندازه‌گیری روی (II) با حسگر ساخته شده ایجاد نمی‌کنند. مزاحمت برخی از گونه‌های مزاحم مطابق روش‌های زیر بر طرف گردید: کاتیون Al^{3+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سدیم فلوراید تا حد ۴۰۰ برابر نسبت به روی (II) رفع مزاحمت شد.

مزاحمت کاتیون سرب که به شکل محلول ابری سفید رنگ و احتمالاً به دلیل وجود رسوب $Pb(OH)_2$ می‌باشد، ابتدا با سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ دقیقه و سپس صاف کردن، تا حد ۸۰۰ برابر نسبت به روی (II) رفع شد.

مزاحمت کاتیون نقره که احتمالاً به دلیل رسوب $AgCl$ می‌باشد، با سانتریفوژ با سرعت ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ دقیقه و سپس صاف کردن، تا حد ۱۰۰۰ برابر نسبت به روی (II) رفع شد.

کاتیون‌های Cu^{2+} و Cd^{2+} به وسیله‌ی محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر سدیم سیانید به ترتیب تا حد ۴۰ و ۱۰ برابر نسبت به روی (II) رفع مزاحمت شدند.

کاتیون Hg^{2+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سدیم تیو سیانات تا حد ۱۰ برابر نسبت به روی (II) رفع مزاحمت شد.

کاتیون‌های Ni^{2+} و Co^{2+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر دی متیل گلی اکسیم (DMG) تا حد به ترتیب ۵ و ۷ برابر نسبت به روی (II) رفع مزاحمت شدند.

جدول (۳-۲۷)- داده‌های حاصل از بررسی اثر مزاحمت‌ها بر اندازه‌گیری روی (II)

گونه مورد بررسی	غلظت مجاز گونه‌ی مزاحم (میلی گرم بر لیتر)
Ca^{2+} , Ba^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , DMG, Ag^+ (a) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , ClO_3^- , HCOO^- , HCO_3^- , BrO_3^-	۱۰۰۰
Mg^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} (b)	۸۰۰
Fe^{3+}	۶۰۰
Al^{3+} (c)	۴۰۰
Cr^{6+}	۷۰
CN^-	۵۰
Cu^{2+} (d), L-Cysteine, $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$	۴۰
Cd^{2+} (e), Hg^{2+} (f), Mn^{2+}	۱۰
Ni^{2+} (h)	۷
Co^{2+} (g)	۵
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Citric Acid)	۴
EDTA	۳

*مزاحمت‌های Ag^+ (a) و Pb^{2+} (b) با سانتریفیوژ، مزاحمت Al^{3+} (c) به وسیله‌ی محلول سدیم فلوراید، مزاحمت‌های Cu^{2+} (d) و Cd^{2+} (e) به وسیله‌ی محلول سدیم سیانید، مزاحمت Hg^{2+} (f) به وسیله‌ی محلول سدیم تیوسیانات و مزاحمت‌های Ni^{2+} (h) و Co^{2+} (g) به وسیله‌ی محلول دی متیل گلی اکسیم (DMG) کاهش یافته‌اند.

۳-۱-۲۴- کاربرد روش در تجزیه نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در این پروژه از آن حسگر برای تعیین مقدار روی (II)

در نمونه‌های حقیقی آب شهر شاهرود، شربت خوراکی روی سولفات و موی سر استفاده شد.

در تهیه نمونه‌های آب شهر، از آب شهر شاهرود به عنوان بافت ثابت استفاده شد. روش کار بدین

صورت بود که در سه بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری مقادیر مختلفی از محلول روی (II)، که در محدوده‌ی

منحنی کالیبراسیون قرار داشتند، اضافه شدند و سپس با آب شهر تا خط نشانه به حجم رسانده شدند به طوری که غلظت‌های $5/0 \times 10^{-5}$ ، $1/0 \times 10^{-4}$ و $5/0 \times 10^{-4}$ مولار از روی به دست آمد. سپس $2/0$ میلی لیتر بافر آمونیاکی $\text{pH}=8/00$ به همراه $1/0$ میلی لیتر از هر یک از نمونه‌های مذکور به بالن حجمی 10 میلی لیتری منتقل شدند و با استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه و روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵)، مورد تجزیه قرار گرفتند و روی موجود در آن‌ها اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار و سیگنال‌های حاصل در منحنی کالیبراسیون قرار داده شد و غلظت روی (II) به دست آمد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۲۶) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۸)-نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی (II) در آب شهر

درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	RSD% (n=3)	روی اندازه‌گیری شده (مولار)	روی اضافه شده (مولار)
-	-	-	<LOD	۰
۱۰۴	۱/۹۷	۴/۲	$5/2 \times 10^{-6}$	$5/0 \times 10^{-6}$
۱۰۰	۰/۸۷۲	۷/۶	$1/0 \times 10^{-5}$	$1/0 \times 10^{-5}$
۹۶/۰	۱/۳۹	۴/۶	$4/8 \times 10^{-5}$	$5/0 \times 10^{-5}$

لازم به ذکر است مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای سه بار اندازه‌گیری تکراری (با دو درجه آزادی) برابر $4/30$ می‌باشد.

برای آماده سازی نمونه مو، $0/5000$ گرم موی تمیز در 5 میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ در داخل بشر، حرارت داده شد. هنگامی که حجم محلول به حدود 2 میلی لیتر رسید، به آن 2 میلی لیتر آب اکسیژنه 30 درصد اضافه شد و حرارت داده شد. موقعی که حجم کل محلول به حدود 1 میلی لیتر رسید حرارت دادن متوقف شد. پس از سرد شدن محلول، به آن 10 میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و pH آن با آمونیاک

به ۸/۰۰ رسانده شد. سپس به طور کمی به یک بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل گردید و با آب مقطر تا خط نشانه بالن رقیق شد.

برای اندازه‌گیری روی موجود در نمونه آماده‌سازی شده به روش افزایش استاندارد عمل شد. روش کار به صورت زیر بود:

۳/۰ میلی لیتر از محلول آماده‌سازی شده مو به همراه ۲/۰ میلی لیتر از محلول بافر $\text{pH}=۸/۰۰$ آمونیاکی به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شده و با آب مقطر تا خط نشانه به حجم رسانده شد و جذب آن توسط حسگر ساخته شده در شرایط بهینه و مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد ۳ بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری انتخاب شد و به هر یک ۳/۰ میلی لیتر از محلول آماده‌سازی شده مو به همراه ۲/۰ میلی لیتر از محلول بافر $\text{pH}=۸/۰۰$ آمونیاکی، و به طور جداگانه ۲/۰، ۳/۰ و ۴/۰ میلی لیتر از محلول روی با غلظت $۱۰^{-۵} \times ۲/۰$ مولار اضافه شده و تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شدند. سیگنال این محلول‌ها با استفاده از حسگرهای تهیه شده در شرایط بهینه و مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵) اندازه‌گیری شد. این کار سه بار تکرار شد و سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمدند. با استفاده از رسم منحنی افزایش استاندارد غلظت روی موجود در نمونه آماده‌سازی شده تعیین شد. به منظور مقایسه نتایج روش پیشنهادی با یک روش استاندارد، روی موجود در نمونه به وسیله‌ی جذب اتمی شعله‌ای نیز، مطابق روش زیر مورد اندازه‌گیری قرار گرفت:

ابتدا محلول‌های روی (II) در دامنه‌ی غلظتی ۰/۰۵۰ تا ۱/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید و با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای، جذب آن‌ها و جذب محلول نمونه مو اندازه‌گیری و منحنی کالیبراسیون رسم شد. با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت روی موجود در محلول نمونه مو محاسبه شد. داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۲۹) آورده شده است. نتایج مربوط به اندازه‌گیری روی درموی سر در جدول (۳-۳۰) نشان داده شده است. با توجه به نتایج تجربی، حسگر از صحت خوبی برخوردار است.

جدول (۳-۲۹) - داده‌های کالیبراسیون مربوط به جذب اتمی

جذب	غلظت روی (II) (مولار)
۰/۰۱۱	$۷/۶۴ \times ۱۰^{-۷}$
۰/۰۱۹	$۱/۵۳ \times ۱۰^{-۶}$
۰/۰۴۷	$۳/۰۶ \times ۱۰^{-۶}$
۰/۰۷۸	$۶/۱۱ \times ۱۰^{-۶}$
۰/۱۹۳	$۱/۵۳ \times ۱۰^{-۵}$

جدول (۳-۳۰) - نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی (II) در موی سر

مقدار روی در مو (میکرو گرم بر گرم)	درصد خطای نسبی	مقدار t محاسبه شده	غلظت روی (مولار) جذب اتمی	غلظت روی (مولار) حسگر	نمونه مو
۱۱۳/۵	- ۰/۸۶	۰/۲	$۳/۴۷ \times ۱۰^{-۵} \pm ۲/۲۸ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۴۴ \times ۱۰^{-۵} \pm ۱/۲۵ \times ۱۰^{-۶}$	۱
۱۱۵/۰	- ۱/۷	۰/۴۵	$۳/۵۲ \times ۱۰^{-۵} \pm ۱/۳۳ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۴۶ \times ۱۰^{-۵} \pm ۱/۹۰ \times ۱۰^{-۶}$	۲
۱۱۳/۵	+ ۱/۱	۰/۲۶	$۳/۴۸ \times ۱۰^{-۵} \pm ۱/۷۴ \times ۱۰^{-۶}$	$۳/۵۲ \times ۱۰^{-۵} \pm ۱/۹۸ \times ۱۰^{-۶}$	۳

لازم به ذکر است مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵ درصد برای سه اندازه‌گیری تکراری با هر

روش (با ۴ درجه آزادی) برابر ۲/۷۸ می‌باشد.

برای تعیین مقدار روی موجود در شربت خوراکی روی سولفات از شرکت مستر زینک^۱ به صورت زیر

عمل شد:

۵/۰ میلی لیتر از شربت خوراکی مستر زینک که غلظت روی آن ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده

بود به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. ۵/۰ میلی لیتر از این

محلول به بالن حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. برای تعیین غلظت

1. MR.ZINC

روی در نمونه شربت از روش منحنی کالیبراسیون استفاده شد. روش کار بدین صورت بود که ۱/۰ میلی لیتر از محلول رقیق شده به همراه ۲/۰ میلی لیتر بافر آمونیاکی $pH=8/00$ به یک بالن حجمی ۱۰ میلی لیتری منتقل شد و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد. سپس محلول نمونه به یک ظرف مناسب ۱۰ میلی لیتری منتقل شده و با استفاده حسگرهای تهیه شده در شرایط بهینه و مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۱-۵)، جذب آن اندازه‌گیری شد. این کار ۳ مرتبه تکرار و سیگنال نمونه اندازه‌گیری شد. سیگنال شاهد مثل سیگنال نمونه اندازه‌گیری شد با این تفاوت که به محلول شاهد، نمونه رقیق شده حاوی شربت اضافه نشد. با استفاده از منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای حسگر، غلظت روی (II) در نمونه رقیق شده شربت تعیین شد. هم چنین جذب نمونه آماده شده به روش فوق با روش جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید. برای این کار محلول‌های روی (II) در دامنه غلظتی ۰/۰۵۰ تا ۱/۰ میلی گرم بر لیتر تهیه گردید و با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای، جذب آن‌ها اندازه‌گیری و منحنی کالیبراسیون رسم شد. با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت روی موجود در نمونه رقیق شده تعیین شد. داده‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون در جدول (۳-۲۹) آورده شده است.

مقایسه مقدار t محاسبه شده ($t_{cal}=1/97$) با مقدار t جدول ($t_{table}=2/78$) نشان می‌دهد که میانگین غلظت روی تعیین شده با حسگر پیشنهادی و میانگین غلظت روی تعیین شده با استفاده از روش استاندارد جذب اتمی شعله‌ای، تفاوت معنی‌داری با هم ندارند. به عبارت دیگر روش پیشنهادی برای تعیین مقدار روی در نمونه شربت فاقد خطای سیستماتیک می‌باشد.

صحت روش پیشنهاد شده برای تعیین مقدار روی در نمونه شربت روی سولفات با استفاده از افزودن مقادیر مشخص^۱ آنالیت به نمونه نیز بررسی و تایید شد. روش کار بدین صورت است که به نمونه شربت روی سولفات مقادیر مشخصی از محلول روی افزوده شد و با استفاده از حسگر تهیه شده جذب آن اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون غلظت روی در آن‌ها تعیین گردید که نتایج آن در جدول (۳۱-۳) آورده شده است. مقادیر t محاسبه شده و درصدهای بازیابی نشان می‌دهند که روش پیشنهادی (حسگر) برای تعیین مقدار روی در نمونه شربت روی سولفات فاقد خطای سیستماتیک می‌باشد.

جدول (۳۱-۳)-نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی (II) در شربت خوراکی

غلظت روی اضافه شده (میلی گرم بر لیتر)	غلظت روی اندازه‌گیری شده توسط حسگر (میلی گرم بر لیتر)	غلظت روی اندازه‌گیری شده توسط AAS (میلی گرم بر لیتر)	مقدار t محاسبه شده	RSD (%)	بازیابی (%)	غلظت روی در شربت خوراکی (میلی گرم بر لیتر)
-	۱/۰۰±۰/۰۳۶۶	۰/۹۵۵±۰/۰۲۸۳	۱/۹۷	۳/۶۶	-	۹۵۵
۱/۰۰	۲/۰۲±۰/۰۷۵۴	-	۰/۴۵۸	۳/۷۳	۱۰۲	-
۲/۰۰	۳/۰۱±۰/۰۹۵۳	-	۰/۱۸۱	۳/۱۶	۱۰۰/۵	-

نتایج حاصل از اندازه‌گیری روی در نمونه‌های حقیقی آب شهر، موی انسان و شربت روی سولفات نشان می‌دهد که حسگر تهیه شده، توانایی تعیین مقدار روی در نمونه‌های مذکور را با دقت و صحت خوبی دارد.

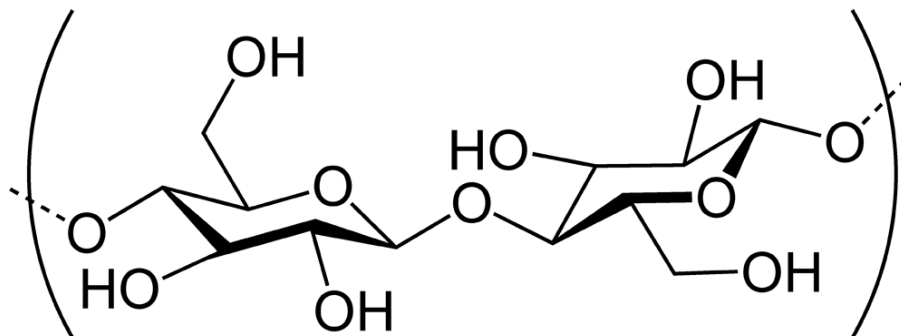
1. Spiked

فصل چهارم:

نتیجه گیری و آینده نگری

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، شیوه‌ی آسان ساخت و تهیه، قیمت ارزان، عدم وجود مزاحمت‌های الکتریکی و عدم احتیاج به عنصر مرجع برای اندازه‌گیری سبب توسعه و استفاده از این حسگرها بوده است.

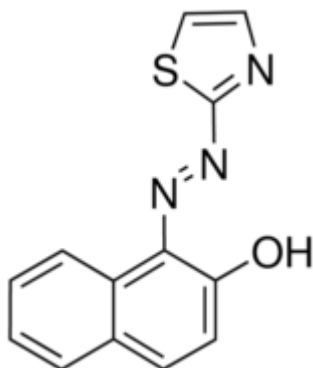
اساس کار حسگرهای نوری به این صورت است که یک واکنشگر روی یک بستر پلیمری تثبیت می‌شود. بستر پلیمری انتخاب شده باید به گونه‌ای باشد که علاوه بر این که بر هم کنش واکنشگر با آن به اندازه‌ای محکم و قوی باشد که در طول اندازه‌گیری از روی آن جدا نشود، در طی فرآیند تثبیت نیز، مراکز مورد نیاز برای تشکیل کمپلکس در واکنشگر مورد نظر اشغال نشود. در این پروژه از فیلم پلیمری تری استات سلولز به عنوان بستر مناسب برای تثبیت واکنشگر استفاده شده است. خواصی از قبیل قیمت ارزان و مناسب، نفوذ پذیری بالا نسبت به آب و ظرفیت بالای جذب واکنشگر به دلیل وجود تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل در سطح، دلایل انتخاب این بستر می‌باشند [۱۰۵]. 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 فلورئورسانس می‌شوند.



شکل (۴-۱)- ساختار شیمیایی سلولز

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

۱- (۲-تiazولیل آزو)-۲-نفتول (TAN) که ساختمان آن در شکل (۴-۲) نشان داده شده است، به عنوان یک واکنشگر بسیار حساس نسبت به روی (II) از طریق تثبیت آن بر روی یک فیلم پلیمری سلولزی، برای ساخت یک حسگر نوری در این پروژه به کار برده شده است.



شکل (۴-۲)- ساختمان شیمیایی لیگاند TAN

جدول (۳-۲۷) بیانگر کارایی حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری روی (II) در حضور آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف است. مزاحمت کاتیون‌های Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Co^{2+} و Ni^{2+} احتمالاً به علت تمایل آن‌ها به تشکیل کمپلکس با TAN می‌باشد. مزاحمت کاتیون Ag^+ ناشی از تشکیل رسوب با یون‌های Cl^- می‌باشد. مزاحمت کاتیون Pb^{2+} احتمالاً به دلیل تشکیل رسوب $\text{Pb}(\text{OH})_2$ می‌باشد. مزاحمت کاتیون‌های مذکور با روش مناسبی که در بخش (۳-۱-۲۳) برای هر یک توضیح داده شده است، بر طرف شد. بنابراین روش پیشنهادی از گزینش پذیری خوبی برخوردار است.

۴-۱-۲- تجزیه نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در تجزیه نمونه‌های حقیقی، اندازه‌گیری روی (II) در نمونه‌های آب شهر شاهرود، موی سر و شربت خوراکی روی سولفات مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مطابق با داده‌های گزارش شده در جدول‌های (۳-۲۸)، (۳-۳۰) و (۳-۳۱) نتایج رضایت بخشی از این اندازه‌گیری‌ها به دست آمده است.

۴-۱-۳- بازیابی حسگرهای ساخته شده

همان طور که در بخش (۳-۱-۱۹) توضیح داده شد، محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید، برای بازیابی حسگر مناسب است. مطابق نتایج جدول (۳-۲۱)، حسگر تهیه شده تا ۱۷ مرتبه قابل بازیابی است. بنابراین حسگر پیشنهادی را می‌توان با بازیابی توسط محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید تا ۱۷ مرتبه مورد استفاده قرار داد.

۴-۱-۴- پایداری حسگر

اگر حسگر ساخته شده پس از اندازه‌گیری روی (II) در آب مقطر قرار گیرد، با توجه به نتایج جدول (۲۲-۳) و شکل (۱۷-۳) به مدت ۲۷ روز پایدار بوده و سیگنال آن تقریباً ثابت است. میانگین سیگنال پاسخ طی ۲۷ روز ($n=27$) برابر 0.371 با انحراف استاندارد ± 0.014 بوده است. این نتیجه نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده از پایداری بسیار خوبی برخوردار بوده و می‌تواند در تجزیه میدانی مورد استفاده قرار گیرد.

۴-۱-۵- زمان عمر حسگر

در صورتی که حسگر ساخته شده، بلافاصله پس از آماده شدن در آب مقطر قرار گیرد در طول مدت شش هفته نتایج تکرار پذیری به دست می‌آید. مطابق نتایج جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۱۸) پاسخ حسگر پس از حدود شش هفته حدود ۷ درصد کاهش می‌یابد که این کاهش سیگنال به دلیل ریزش واکنشگر TAN از روی سطح حسگر و یا تجزیه نوری حسگر بوده است. در نتیجه حسگر ساخته شده می‌تواند بدون تغییر در ساختار آن به مدت شش هفته در آب مقطر نگهداری شود.

۴-۲- مقایسه روش پیشنهادی با روش حسگرهای شیمیایی نوری موجود برای

اندازه‌گیری روی

جدول (۴-۱) مقایسه روش پیشنهادی، با روش‌های گزارش شده را نشان می‌دهد. با توجه به جدول (۴-۱)، روش پیشنهادی نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۶۴ و ۶۷ زمان عمر طولانی‌تر و نسبت به روش گزارش شده در مرجع ۶۶ انتخاب پذیری مناسب‌تری دارد.

جدول (۱-۴)-مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده

نوع حسگر	حد تشخیص (مولار)	محدوده‌ی دامنه خطی (مولار)	زمان عمر
اپتود-جذبی	-	$1 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-3}$	۱۰ ساعت
اپتود-جذبی	$7/18 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-5} - 1/5 \times 10^{-4}$	
اپتود-جذبی	$1/6 \times 10^{-7}$	$7/6 \times 10^{-7} - 3/0.6 \times 10^{-5}$	سه هفته
روش پیشنهادی	$9/0.4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6} - 7 \times 10^{-5}$	شش هفته

۳-۴- نتیجه‌گیری

آماده سازی حسگر نوری در مقایسه با روش‌های دیگر سریع، ساده و ارزان بوده و هم چنین یک روش حساس برای تعیین غلظت روی (II) می‌باشد. روش گزارش شده دارای دقت و صحت خوبی است. این روش برای تعیین مقدار روی در نمونه‌های آب شهر، موی سر و شربت خوراکی روی سولفات با موفقیت به کار برده شد.

۴-۴- آینده‌نگری

در زمینه ساخت حسگرهای شیمیایی نوری می‌توان اهداف متعددی را در نظر گرفت. یکی از اهداف فعالیت در این زمینه، ساخت حسگرهای نوری با استفاده از شناساگر و واکنشگرهای شیمیایی می‌باشد که توان اندازه‌گیری هم زمان گونه‌ها را داشته باشد. هم چنین تهیه و ساخت حسگرهای تجاری از اهداف فعالیت در این زمینه است. علاوه بر این ممکن است حسگر ساخته شده در این پروژه در آینده بتواند برای تعیین مقادیر کم مس و یا کادمیم در نمونه‌های مختلف به کار برده شود.

- [1]. <http://www.chemistryexplained.com/elements/T-Z/Zinc.html>.
- [2]. P. Barak and P. A. Helmke. (1993), “**Zinc in Soils and Plants**”, Vol. 55, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. **1-13**.
- [3]. N. N. Greenwood and A. Earnshaw. (1985), “**Chemistry Of The Elements**”, Vol. 1, Pergamon Press, UK, pp. **1395-1400**.
- [4]. J. A. Drewry and P. T. Gunning (2011) “Recent Advances In Biosensory And Medicinal Therapeutic Applications Of Zinc(Ii) And Copper(Ii) Coordination Complexes” **Coord. Chem. Rev.**, 255, pp **459-472**.
- [5]. http://www.zincinfocentre.org/zinc_applications.html.
- [6]. <http://www.medicalnewstoday.com/articles/263176.php>.
- [7]. http://www.zinc.org/info/zinc_essential_for_human_health.
- [8]. A. K. Radzimska and T. Jesionowski. (2014) “Zinc Oxide—From Synthesis To Application: A Review” **Materials.**, 7, pp **2833-2881**.
- [9]. http://www.zaclon.com/prods_zinchlor.html.
- [10]. J. G. Kim and P. J. Walsh. (2006) “**Angewandte Chemie**”, Vol. 45, Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co, Weinheim. pp **4175–4178**.
- [11]. X. Wang et al. (2013) “ZnS Nanostructures: Synthesis, Properties, And Applications” **Taylor and Francis.**, 38, pp **57-90**.
- [12]. J. Yasrebi et al. (1994) “Distribution Of Zinc Forms In Highly Calcareous Soils As Influenced By Soil Physical And Chemical Properties And Application Of Zinc Sulfate” **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 25, 11&12, pp **2133-2145**.
- [13]. <http://www.apsnet.org/edcenter/intropp/topics/Pages/fungicides.aspx>.
- [14]. N. V. Sidgwick (1949), “**The Chemical Elements And Their Compounds**”, Vol. 1, Oxford University Press, UK, pp **262-285**.

- [15]. J. Osredkar and N. Sustar. (2011) "Copper And Zinc, Biological Role And Significance Of Copper/Zinc Imbalance" **J. Clin. Toxicol.**, pp 1-13.
- [16]. <http://www.zinc.org/environment>.
- [17]. <http://www.patient.co.uk/doctor/zinc-deficiency-excess-and-supplementation>.
- [18]. J. C. Duinker and C. J. M. Kramer. (1977) "An Experimental Study On The Speciation Of Dissolved Zinc, Cadmium, Lead And Copper In River Rhine And North Sea Water, By Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry" **Mar. Chem.**, 5, pp 207-228.
- [19]. S. D. J. Alevato and A. D. L. Rebello. (1981) "Determination Of Zinc In Sea-Water By Anodic Stripping Voltammetry" **Talanta.**, 28, pp 909-913.
- [20]. N. Peerzada. (1987) "Determination Of Zinc(II) In Biological Samples By Anodic Stripping Voltammetry" **Mikrochim. Acta.**, 3, pp 43-48.
- [21]. O. W. Lau and O. M. Cheng. (1998) "Determination Of Zinc In Environmental Samples By Anodic Stripping Voltammetry" **Anal. Chim. Acta.**, 376, pp 197-207.
- [22]. G. Kefala et al. (2003) "A Study Of Bismuth-Film Electrodes For The Detection Of Trace Metals By Anodic Stripping Voltammetry And Their Application To The Determination Of Pb And Zn In Tapwater And Human Hair" **Talanta.**, 61, pp 603-610.
- [23]. M. F. D. Oliveira et al. (2004) "Simultaneous Determination Of Zinc, Copper, Lead, And Cadmium In Fuel Ethanol By Anodic Stripping Voltammetry Using A Glassy Carbon–Mercury-Film Electrode" **Anal. Bioanal. Chem.**, 380, pp 135-140.
- [24]. S. Yilmaz et al. (2009) "Direct Determination Of Zn Heavy Metal In Tap Water Of Canakkale (Turkey) By Anodic Stripping Voltammetry Technique" **Int. J. Electrochem. Sci.**, 4, pp 288-294.
- [25]. A. H. Alghamdi. (2010) "Determination Of Zinc By Square-Wave Adsorptive Stripping Voltammetry Using Alizarin As A Chelating Agent" **J. Saudi. Chem. Soc.**, 14, pp 1-7.
- [26]. N. A. F. Alhemiary et al. (2011) "Anodic Stripping Voltammetry Determination Of Pb, Cd, Zn, And Cu In Blood Samples Of Children In Some Areas Of Ibb Governorate" **J. Iran. Chem. Res.**, 4, pp 9-16.

- [27]. D. J. David. (1958) "Determination Of Zinc and Other Elements in Plants By Atomic-Absorption Spectroscopy" **RSC.**, 83, pp **655-661**.
- [28]. J. E. Allan. (1961) "The Determination Of Zinc In Agricultural Materials By Atomic-Absorption Spectrophotometry" **RSC.**, 86, pp **530-534**.
- [29]. K. Fuwa. (1964) "Determination of Zinc in Biological Materials By Atomic Absorption Spectrophotometry" **Anal. Chem.**, 36, 13, pp **2407-2411**.
- [30]. J. B. Dawson and B. E. Walker. (1969) "Direct Determination Of Zinc In Whole Blood, Plasma And Urine By Atomic Absorption Spectroscopy" **Clin. Chim. Acta.**, 26, pp **465-475**.
- [31]. J. C. Smith et al. (1979) "Direct Measurement Of Zinc In Plasma By Atomic Absorption Spectroscopy" **Clin. Chem.**, 25, 8, pp **1487-1491**.
- [32]. S. D. Huang and K. Y. Shih (1994) "Direct Determination Of Zinc In Seawater By Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry" **Spectrochim. Acta.**, 50B, 8, pp **837-846**.
- [33]. M. A. Taher. (2000) "Atomic Absorption Spectrometric Determination Of Ultra Trace Amounts Of Zinc After Preconcentration With The Ion Pair Of 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-Diethylaminophenol And Ammonium Tetraphenylborate On Microcrystalline Naphthalene Or By Column Method" **Talanta.**, 52, pp **181-188**.
- [34]. J. C. K. C. Teo. (2001) "Determination Of Cadmium, Copper, Lead And Zinc In Water Samples By Flame Atomic Absorption Spectrometry After Cloud Point Extraction" **Anal. Chim. Acta.**, 450, pp **215-222**.
- [35]. S. Y. Chen. (2005) "Binary Modifiers For The Determination Of Zinc In Pure Copper And Nickel-Based Alloy By Longitudinal Zeeman Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry" **Anal. Chim. Acta.**, 550, pp **156-163**.
- [36]. N. Dallahi et al. (2007) "Simultaneous Cloud Point Extraction And Determination Of Zn, Co, Ni And Pb By Flame Atomic Absorption Spectrometry, Using 2- Guanidinobenzimidazole As The Complexing Agent" **Scientia Iranica.**, 14, 4, pp **291-296**.
- [37]. M. A. Koupparis and P. I. Anagnostopoulou. (1986) "Automated Flow Injection Spectrophotometric Determination Of Zinc Using Zincon: Applications To Analysis Of Waters, Alloys And Insulin Formulations" **Analyst.**, 111, pp **1311-1315**.
- [38]. J. R. Ferreira. (1990) "Determination Of Zinc In Plants By Flow Injection Spectrophotometry With Ion-Exchange Separation" **Analyst.**, 115, pp **779-782**.

- [39]. L. S. G. Teixeira et al. (1999) "Flow-Injection Solid-Phase Spectrophotometry For The Determination Of Zinc In Pharmaceutical Preparations" **Anal. Chim. Acta.**, 383, pp **309-315**.
- [40]. L. S. G. Teixeira et al. (2000) "Nickel And Zinc Determination By Flow-Injection Solid-Phase Spectrophotometry Exploiting Different Sorption Rates" **Talanta.**, 51, pp **1027-1033**.
- [41]. L. Wei et al. (2008) "Online Preconcentration And Determination Of Trace Amounts Of Zinc In Nature Waters" **J. Autom. Methods Manage. Chem.**, pp **1-5**.
- [42]. R. L. D. Quist and J. W. Knoll. (1978) "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: Analysis Of Biological Materials And Soils For Major, Trace, And Ultra-Trace Elements" **Appl. Spectrosc.**, 32, 1, pp **1-30**.
- [43]. X. Duan. (2002) "Investigations Into The Generation Of Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn And Zn By Vapour Generation And Their Determination By Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Together With A Mass Spectrometric Study Of Volatile Species. Determination of Ag, Au, Co, Cu, Ni and Zn in iron" **J. Anal. At. Spectrom.**, 17, pp **227-231**.
- [44]. K. S. Rao et al. (2002) "Determination Of Iron, Cobalt, Nickel, Manganese, Zinc, Copper, Cadmium And Lead In Human Hair By Inductively Coupled Plasma-Abstract Atomic Emission Spectrometry" **Spectrochim. Acta, Part B.**, 57, pp **1333-1338**.
- [45]. Y. Guo et al. (2004) "Preconcentration And Determination Of Trace Elements With 2-Aminoacetylthiophenol Functionalized Amberlite XAD-2 By Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry" **Talanta.**, 62, pp **202-215**.
- [46]. E. L. Silva et al. (2009) "Simultaneous Preconcentration Of Copper, Zinc, Cadmium, And Nickel In Water Samples By Cloud Point Extraction Using 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol And Their Determination By Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry" **J. Hazard. Mater.**, 171, pp **1133-1138**.
- [47]. H. Vanhoe et al. (1989) "Determination of Iron, Cobalt, Copper, Zinc, Rubidium, Molybdenum, And Cesium In Human Serum By Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" **Anal. Chem.**, 61, pp **1851-1857**.
- [48]. L. Moens, P. Verrept, R. Dams. (1994) "New High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Technology Applied For The Determination Of V, Fe, Cu, Zn And Ag In Human Serum" **J. Anal. At. Spectrom.**, 9, pp **1075-1078**.
- [49]. Q. Liang, H. Jing, D. C. Gregoire. (2000) "Determination Of Trace Elements In Granites By Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" **Talanta.**, 51, pp **507-513**.

- [50]. M. R. B. Binet et al. (2003) "Detection And Characterization Of Zinc And Cadmium-Binding Proteins In Escherichia Coli By Gel Electrophoresis And Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry" **Anal. Biochem.**, 318, pp 30-38.
- [51]. S. Nakatsuka et al. (2007) "Simultaneous Determination Of Suspended Particulate Trace Metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd And Pb) In Seawater With Small Volume filtration Assisted By Microwave Digestion And flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer" **Anal. Chim. Acta.**, 594, pp 52-60.
- [52]. C. V. Banks and R. E. Bisque. (1957) "Spectrophotometric Determination Of Zinc And Other Metals with Alpha-, Beta-, Gamma-, Delta-Tetraphenyl Porphine" **Anal. Chem.**, 29, 4, pp 522-525.
- [53]. M. A. Herrador, A. M. Jimenez, A. G. Asuero. (1987) "Spectrophotometric Determination Of Zinc In Potable Waters And Insulin With Methylglyoxal Bis(4-Phenyl-3-Thiosemicarbazone)" **Analyst.**, 112, pp 1237-1246.
- [54]. D. Huiru and Y Xiuyu. (1988) "Solvent Sublation-Spectrophotometric Determination Of Zinc (II) With Thiocyanate And Malachite Green" **Anal. Lett.**, 21, 6, pp 1065-1073.
- [55]. A. L. J. Rao and N. Verma. (1989) "Spectrophotometric Determination Of Zinc Bis Ethylenedithiocarbamate (Zineb)" **Talanta.**, 36, 10, pp 1041-1043.
- [56]. M. D. G. A. Korn et al. (1999) "Spectrophotometric Determination Of Zinc Using 7-(4-Nitrophenylazo)-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic Acid" **J. Braz. Chem. Soc.**, 10, 1, pp 46-50.
- [57]. H. Sedaira. (2000) "Simultaneous Determination Of Manganese And Zinc In Mixtures Using First- And Second-Derivative Spectrophotometry" **Talanta.**, 51, pp 39-48.
- [58]. M. Benamor, K. Belhamel, M. T. Draa. (2000) "Use Of Xylenol Orange And Cetylpyridinium Chloride In Rapid Spectrophotometric Determination Of Zinc In Pharmaceutical Products" **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 23, pp 1033-1038.
- [59]. J. Ghasemi, A. Niazi, R. Leardi. (2003) "Genetic-Algorithm-Based Wavelength Selection In Multicomponent Spectrophotometric Determination By PLS: Application On Copper And Zinc Mixture" **Talanta.**, 59, pp 311-317.
- [60]. I. Gaubeur et al. (2002) "Spectrophotometric Determination Of Zinc In Pharmaceutical Samples Using Di-2-Pyridyl Ketone Salicyloylhydrazone" **Spectrosc. Lett.**, 35, 3, pp 455-465.

- [61]. S. Sivaramaiah and P. R. Reddy. (2003) "Direct And Derivative Spectrophotometric Determination Of Zinc With 2,4-Dihydroxybenzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone In Potable Water And Pharmaceutical Samples" **J. Anal. Chem.**, 60, 9, pp **828-832**.
- [62]. G. Gumus, H. Filik, B. Demirata. (2005) "Determination Of Bismuth And Zinc In Pharmaceuticals By First Derivative UV-Visible Spectrophotometry" **Anal. Chim. Acta.**, 547, pp **138-143**.
- [63]. W. Thanasarakhan et al. (2007) "Sequential Injection Spectrophotometric Determination Of Zinc(II) In Pharmaceuticals Based On Zinc(II)-PAN In Non-Ionic Surfactant Medium" **Talanta.**, 71, pp **1849-1855**.
- [64]. K. J. Reddy et al. (2007) "Spectrophotometric Determination Of Zinc In Foods Using N-Ethyl-3-Carbazolecarboxaldehyde-3-Thiosemicarbazone: Evaluation Of A New Analytical Reagent" **Food Chem.**, 101, pp **585-591**.
- [65]. P. Fernfindez et al. (1992) "Selective Spectrofluorimetric Determination Of Zinc In Biological Samples By Flow Injection Analysis (FIA)" **Fresenius J. Anal. Chem.**, 342, pp **597-600**.
- [66]. M. Falcon et al. (1992) "Spectrofluorimetric Determination Of Zinc In Foods With 8-(P-Toluenesulphonamido)Quinoline In Micellar Medium" **Talanta.**, 40, 1, pp **17-20**.
- [67]. S. Igarashi and T. Yotsuyanagi. (1993) "Spectrofluorimetric Determination Of Traces Of Zinc With The Cadmium- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrakis(4-Sulphophenyl) - Porphine Complex" **Anal. Chim. Acta.**, 281, pp **347-351**.
- [68]. N. Jie et al. (1995) "Spectrofluorimetric Determination Of Zinc In Milk Samples With Tyrosine" **Anal. Proc.**, 32, pp **427-429**.
- [69]. R. Maties, F. Jimenez, J. J. Arias. (1997) "Spectrofluorimetric Determination Of Zinc With 1,2,4- Trihydroxyanthraquinone In Pharmaceutical Preparations" **Anal. Lett.**, 30, 11, pp **2059-2070**.
- [70]. S. M. Z. A. Kindy, S. T. A. Bulushi, F. E. O. Suliman. (2008) "Spectrofluorimetric Determination Of Zinc Using 8-Hydroxy-7-(4-Sulfo-1-Naphthylazo)-5-Quinoline Sulfonic Acid" **Spectrochim. Acta, Part A.**, 71, pp **676-681**.
- [71]. Z. Zhujun and W. R. Seitz. (1985) "A Fluorescent Sensor For Aluminum(III), Magnesium(II), Zinc(II) And Cadmium(II) Based On Electrostatically Immobilized Quinolin-8-Ol Sulfonate" **Anal. Chim. Acta.**, 171, pp **251-258**.

- [72]. K. Wang et al. (1992) "Characterization Of An Optode Membrane For Zinc(Ii) Incorporating A Lipophilized Analogue Of The Dye 4-(2-Pyridylazo)Resorcinol" **Analyst.**, 117, pp **57-60**.
- [73]. R. B. Thompson and E. R. Jones. (1993) "Enzyme-Based Fiber Optic Zinc Biosensor" **Anal. Chem.**, 65, pp **730-734**.
- [74]. B. Kuswandy, A. A. Vaughan, R. Narayanaswamy. (2001) "Simple Regression Model Using An Optode For The Simultaneous Determination Of Zinc And Cadmium Mixtures In Aqueous Samples" **Anal. Sci.**, 17, pp **181-186**.
- [75]. S. Rastegarzadeh and V. Rezaei. (2007) "An Optical Sensor For Zinc Determination Based On Zincon As Sensing Reagent" **Sens. Actuators, B.**, 129, pp **327-331**.
- [76]. N. Urbanova et al. (2008) "Fluorescent Iminodiacetamide Derivatives As Potential Ionophores For Optical Zinc Ion-Selective Sensors" **Anal. Sci.**, 24, pp **727-733**.
- [77]. Q. J. Ma et al. (2009) "A Ratiometric Fluorescent Sensor For Zinc Ions Based On Covalently Immobilized Derivative Of Benzoxazole" **Spectrochim. Acta, Part A.**, 73, pp **687-693**.
- [78]. Y. Weng et al. (2009) "High Sensitive Determination Of Zinc With Novel Water-Soluble Small Molecular Fluorescent Sensor" **Anal. Chim. Acta.**, 647, pp **215-218**.
- [79]. N. Aksuner et al. (2011) "Highly Sensitive Sensing Of Zinc(Ii) By Development And Characterization Of A Pvc-Based Fluorescent Chemical Sensor" **Spectrochim. Acta, Part A.**, 78, pp **1133-1138**.
- [80]. F. Abbasitabar et al. (2011) "Development Of An Optical Sensor For Determination Of Zinc By Application Of PC-ANN" **Sens. Actuators, B.**, 156, pp **181-186**.
- [81]. M. Shamsipur et al. (2012) "A New Chelation Induced Enhanced Fluorescence-Type Optical Sensor Based On Parared Immobilized In A Plasticized PVC Membrane For Selective Determination Of Zn(II) Ions" **Sens. Actuators, B.**, 161, pp **1080-1087**.
- [82]. A. S. Maybodi and V.Rezaei. (2012) "A New Sol–Gel Optical Sensor With Nonporous Structure For Determination Of Trace Zinc" **Sens. Actuators, B.**, 199, pp **418-423**.
- [83]. J. R. Stetter, W. R. Penrose, S. Yao. (2012) "Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, And ECS" **J. Electrochem. Soc.**, 150, 2, pp **11-16**.
- [84]. P. Grundler. (2007), "Chemical Sensors An Introduction For Scientists And Engineers", Vol. 1, Springer, Berlin, pp **6-175**.

- [85]. A. Lobnik, M. Turel, S. K. Urek. (2012), “**Optical Chemical Sensors: Design And Applications**”, Vol. 1, InTech, pp **1-28**.
- [86]. J. Janata and A. Bezegh. (1988) “Chemical Sensors” **Anal. Chem.**, 60, 12, pp **62-74**.
- [87]. J. Janata and M. Josowicz. (1998) “Chemical Sensors” **Anal. Chem.**, 70, pp **179-208**.
- [88]. W. Zhang and K. L. Turner. (2005) “Application Of Parametric Resonance Amplification In A Single-Crystal Silicon Micro-Oscillator Based Mass Sensor” **Sens. Actuators, A.**, 122, pp **23-30**.
- [89]. Y. L. Sun et al. (2007) “Poly(L-Lactide) Stabilized Gold Nanoparticles Based QCM Sensor For Low Humidity Detection” **Sens. Actuators, B.**, 126, pp **441-446**.
- [90]. B. Adhikari and S. Majumdar. (2004) “Polymers In Sensor Applications” **Prog. Polym. Sci.**, 29, pp **699-766**.
- [91]. E. Kaniusas et al. (2004) “Optimisation Of Sensitivity And Time Constant Of Thermal Sensors Based On Magnetoelastic Amorphous Bilayers” **J. Alloys Compd.**, 369, pp **198-201**.
- [92]. C. M. Donagh, C. S. Burke, B. D. M. Craith. (2008) “Optical Chemical Sensors” **Chem. Rev.**, 108, pp **400-422**.
- [93]. F. Baldini et al. (2004), “**Optical Chemical Sensors**”, Vol. 224, Springer, Italy, pp **ix-380**.
- [94]. W. R. Seitz. (1984) “Chemical Sensors Based On Fiber Optics” **Anal. Chem.**, 56, 1, pp **16-34**.
- [95]. H. H. Qazi, A. B. B. Mohammad, M. Akram. (2012) “Recent Progress In Optical Chemical Sensors” **Sensors.**, 12, pp **16522-16556**.
- [96]. R. Narayanaswamy. (1993) “Optical Chemical Sensors: Transduction And Signal Processing” **Analyst.**, 118, pp **317-322**.
- [97]. T. M. Freeman and W. R. Seltz. (1981) “Oxygen Probe Based On Tetrakis(Alkylamino)Ethylene Chemiluminescence” **Anal. Chem.**, 53, pp **98-102**.
- [98]. H. Hisamoto and K. Suzuki. (1999) “Ion-Selective Optodes: Current Developments And Future Prospects” **Trends Anal. Chem.**, 18, 8, pp **98-102**.
- [99]. M. Ohtsu. (1995) “Progress Of High-Resolution Photon Scanning Tunneling Microscopy Due To A Nanometric Fiber Probe” **J. Lightwave Technol.**, 13, 7, pp **1200-1221**.
- [100]. K. Kurihara and M. Ohtsu. (1999) “Micrometer-Sized Sodium Ion-Selective Optodes Based On A “Tailed” Neutral Ionophore” **Anal. Chem.**, 71, pp **3558-3566**.

- [101]. M. I. Albero et al. (2010) "Novel Flow-Through Bulk Optode For Spectrophotometric Determination Of Lithium In Pharmaceuticals And Saliva" **Sens. Actuators, B.**, 145, pp 133-138.
- [102]. J. P. Dix and F. Vdgtle. (1981) "Neue Chromoionophore" **Chem. Ber.**, 114, pp 638-651.
- [103]. H. Hirurmoto et al. (1995) "Silver Ion Selective Optodes Based On Novel Thia Ether Compounds" **Anal. Chem.**, 67, pp 1315-1321.
- [104]. N. J. Harric. (1979), "Internal Reflaction Spectroscopy", Vol. 1, Harric Scientific, New York, pp 277.
- [105]. H. Hisamotoa et al. (1997) "Ion-Sensitive And Selective Active Waveguide Optodes" **Anal. Chim. Acta.**, 342, pp 31-39.
- [106]. Blackie. (1988) "Chemical Sensor", Vol. 1, Chapman and Hall, New York.
- [107]. www.chemsens.ethz.
- [108]. I. Oehme et al. (1998) "The Effect Of Polymeric Supports And Methods Of Immobilization On The Performance Of An Optical Copper(II)-Sensitive Membrane Based On The Colourimetric Reagent Zincon" **Talanta.**, 47, pp 595-604.

[109]. ج. اس. دیک، (۱۳۷۳) "آمیزه کاری در صنایع پلیمری" جلد اول، م. ح. امیر خیزی، چاپ اول، انتشارات دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ص ۷-۷۷.

- [110]. R. L. Whistler. (1963), "Methods In Carbohydrate Chemistry", Vol. 3, Academic Press, New York, pp 226-227.
- [111]. L. K. Chau and M. D. Porter. (1990) "Optical Sensor For Calcium: Performance, Structure, And Reactivity Of Calcichrome Immobilized At An Anionic Polymer Film" **Anal. Chem.**, 62, pp 1964-1971.
- [112]. T. P. Jones and M. D. Porter. (1988) "Optical pH Sensor Based On The Chemical Modification Of A Porous Polymer Film" **Anal. Chem.**, 60, pp 404-406.
- [113]. O. S. Wolfbeis. (1997), "Optical Fiber Sensors", Vol. 4, Artech House Press, London, pp 53-107.

[114]. سلطان پناه س، (۱۳۸۶)، پایان نامه ارشد: "ساخت و تعیین خصوصیات حسگرهای نوری برای اندازه گیری مقادیر کم مس (II) با استفاده از یک لیگاند جدید و اندازه گیری مقادیر کم سیانید با استفاده از واکنشگر کریستال ویولت"، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

[115]. کاویان ص، (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد: "ساخت و تعیین خصوصیات یک حسگر نوری جدید برای اندازه گیری یونهای پالادیوم (II) با استفاده از واکنشگر ۱-(۲-تیازولیل آزو)-۲-نفتول"، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.

[116]. A. C. Bertoli et al. (2015) "Theoretical And Experimental Investigation Of Complex Structures Citrate Of Zinc (II)" **Inorg. Chim. Acta.**, 425, pp 164-168.

[117]. <http://www.aqion.de/site/16>

Abstract:

The aim of this study is the development and characterization a new optical sensor for the determination of trace amounts of zinc (II) ions. The 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol (TAN), as a chromogenic reagent has been utilized to in the preparing the novel sensing membrane (optode) by the reagent immobilized on the triacetylcellulose membrane. The sensing mechanism is based on the complex formation between Zn (II) and immobilized TAN at pH=8. increase in the absorbance of the sensing film at 580 nm was spectrophotometrically measured. Under the optimum condition Zn (II) can be determined in the range of 2×10^{-6} and 7×10^{-5} with a detection limit of the 9.0×10^{-7} mol L⁻¹ with a response time of 12 min. The sensor can be regenerated by placing the film into a 0.010 M of hydrochloric acid solution for 20 sec for 17 times. The relative standard deviations for five replicate determination of 4×10^{-6} , 2×10^{-5} , and 5×10^{-5} mol L⁻¹ Zn (II) were 8.4%, 7.3%, and 9.2%, respectively. The sensor showed sufficient repeatability, reproducibility and operational life time of 6 weeks. The sensor was applied for determination of Zn (II) in tap water, hair and oral syrup samples with satisfactory results.

Keywords: Optical sensor, Absorbance, 1-(2-thiazolylazo)-2-naphtol, Zn (II)