





دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

ساخت و مشخصه یابی یک حسگر نوری برای اندازه گیری سرب (II) بر اساس تشکیل کمپلکس با ۲- (۵-برمو-۲-پیریدیل آزو) -۵- (دی اتیل آمینو) فنول

زهیر اسدی

استاد راهنما:

دکتر ناصر گودرزی

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

شهریور ۹۶

تقدیم بہ:

روح پاک پدرم کہ عالمانہ بہ من آموخت تا چگونہ در عرصہ زندگی، ایستادگی را تجربہ نمایم

مادرم، دریای بی کران فداکاری و عشق کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود و وجودش برایم ہمہ مہر

ہمسرم، اسطورہ زندگیم، پناہ محبتگیم و امید بودنم.

خواہرم: کہ وجودش شادی بخش و صفایش مایہ آراش من است.

برادرانم: کہ ہموارہ در طول تحصیل متحمل زحائم بودہ اند و تکیہ گاہ من در مواجہہ با مشکلات، و وجودشان مایہ دلگرمی من می باشد.

شکر و قدردانی

خدای رابی شاکرم که از روی کرم، پرومادی فدکار نسیم ساخته تا در سایه درخت پربار وجودشان بیایم و از ریشه آنها شاخ و برگ کیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودند تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند و دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگاری که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

ابتدا از استاد کرامت‌مردم جناب آقای دکتر ناصر کوردزی که زحمت راهبانی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال سپاس را دارم که بدون مساعدت و نظرات ارزنده ایشان، این پایان نامه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید. هم‌چنین از استاد عالی‌مردم جناب آقای منصور عرب‌چم بجزئی که زحمت مشاوره این پایان نامه را متحمل شدند، صمیمانه شکر می‌کنم. از اساتید بزرگوارم، جناب آقای دکتر قدوسی باقریان دهنی و جناب آقای بهرام بهرامیان که زحمت داوری این پایان نامه را متقبل شدند، کمال شکر و قدردانی را دارم. هم‌چنین از تمامی اساتیدی که در دوران تحصیل در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاکردی در محضرشان را دارم شکر می‌نمایم.

در خاتمه از تمامی کارکنان محترم دانشکده شیعی که بکاری صمیمانه‌ای با اینجانب داشته‌اند، همه دانشجویان ورودی سال ۹۳ و سایر دوستان خوب و ارجمندم و دانشجویان دکتر که مراد انجام این پایان نامه یاری نمودند، قدرانی و شکر می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب زهیر اسدی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت و مشخصه یابی یک حسگر نوری برای اندازه گیری سرب (II) بر اساس تشکیل کمپلکس با ۲- (۵- برم-۲- پیریدیل آزو) - ۵- (دی اتیل آمینو) فنول تحت راهنمایی جناب آقای دکتر ناصر گودرزی متعهد می شوم:

- 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 سرب (II) می‌باشد. برای ساخت این حسگر، واکنشگر ۲-(۵-برمو-۲-پیریدیل آزو)-۵-(دی اتیل آمینو) فنول^۱ روی فیلم پلیمری تری استات سلولز تثبیت گردید. سازوکار اندازه‌گیری بر اساس تشکیل کمپلکس بین یون‌های سرب (II) و واکنشگر تثبیت شده در $pH=7/50$ می‌باشد. افزایش مقدار جذب حسگر در طول موج ۵۷۵ نانو متر به طریق اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. در شرایط بهینه و در زمان‌های پاسخ ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی $0/50 - 25/0$ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) خطی بوده و حد تشخیص روش ($S/N = 3$) در این زمان‌های پاسخ به ترتیب ۰/۲۱، ۰/۱۲، ۰/۰۸ و ۰/۰۹ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) می‌باشد. این حسگر را می‌توان با قرار دادن در محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید به مدت ۵ ثانیه تا ۹ مرتبه بازیابی کرد. انحراف استاندارد نسبی برای ۵ اندازه‌گیری تکراری در غلظت‌های ۲/۵۰، ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) در زمان ۱۵ دقیقه، به ترتیب ۰/۴۰٪، ۰/۲۰٪ و ۰/۹۸٪ به دست آمد. این حسگر دارای تکرار پذیری و تکثیر پذیری مناسب بوده و زمان عمر آن برابر ۳ هفته می‌باشد. حسگر ارائه شده برای اندازه‌گیری سرب (II) در نمونه‌های آب شهر با موفقیت به کار برده شده است.

لغات کلیدی

حسگر نوری، اسپکتروفتومتری، سرب (II)، تری استیل سلولز، ۲-(۵-برمو-۲-پیریدیل آزو)-۵-(دی اتیل آمینو) فنول .

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش‌ها ارائه شده است:
* بیست و چهارمین سمینار شیمی تجزیه ایران، دانشگاه شهید مدنی تبریز، شهریور ماه ۱۳۹۶.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- تاریخچه سرب	۲
۱-۲- خصوصیات سرب	۲
۱-۳- منابع سرب	۳
۱-۴- کاربردهای سرب	۳
۱-۵- تاثیر سرب روی انسان.....	۴
۱-۶- تاثیر سرب بر محیط زیست.....	۵
۱-۷- مروری بر کارهای انجام شده.....	۶
فصل دوم : تئوری	۱۱
۱-۲- حسگرهای شیمیایی	۱۲
۱-۲-۲- طبقه بندی حسگرها.....	۱۳
۱-۲-۲-۱- حسگرهای الکتریکی	۱۴
۱-۲-۲-۲- حسگرهای مغناطیسی	۱۴
۱-۲-۲-۳- حسگرهای جرمی	۱۴
۱-۲-۲-۴- حسگرهای گرمایی.....	۱۶
۱-۲-۲-۵- حسگرهای الکتروشیمیایی.....	۱۶

- ۱۷.....۱-۳-۲-۲ حسگرهای پتانسیومتری
- ۱۷.....۲-۴-۲-۲ حسگرهای ولتا متری و آمپرومتری
- ۱۸.....۳-۵-۲-۲ حسگرهای هدایت سنجی
- ۱۸.....۶-۲-۲ حسگرهای نوری
- ۱۹.....۳-۲ حسگرهای شیمیایی نوری
- ۲۱.....۱-۳-۲ حسگر مستقیم
- ۲۳.....۲-۳-۲ حسگر با معرف‌های واسطه
- ۲۴.....۴-۲ شناساگرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری
- ۲۴.....۱-۴-۲ شناساگرهای رنگ سنجی
- ۲۵.....۲-۴-۲ شناساگرهای دارای لومینسانس
- ۲۵.....۵-۲ پلیمرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری
- ۲۶.....۱-۵-۲ پلیمرهای آب‌گریز
- ۲۷.....۲-۵-۲ پلیمرهای آبدوست
- ۲۸.....۳-۵-۲ پلیمرهای آب‌گریز/ آبدوست
- ۲۹.....۴-۵-۲ پلیمرهای یونی
- ۲۹.....۵-۵-۲ پلیمرهای قالب مولکولی
- ۳۰.....۶-۵-۲ پلیمرهای سل-ژل شیشه‌ای
- ۳۱.....۶-۲ روش‌های تثبیت شناساگر
- ۳۲.....۱-۶-۲ تثبیت فیزیکی

۳۲-۲-۶-۲- تثبیت کووالانسی یا شیمیایی ۳۲

۳۲-۳-۶-۲- تثبیت الکتروستاتیکی ۳۲

۳۳-۴-۶-۲- تثبیت با استفاده از ژل ۳۳

۳۳-۷-۲- تقسیم بندی حسگرها بر اساس نوع پلیمر و نوع تثبیت ۳۳

۳۵- فصل سوم: تجربی ۳۵

۳۶-۱-۳- مواد شیمیایی مورد استفاده ۳۶

۳۷-۲-۳- محلول‌های استفاده شده و طرز تهیه آنها ۳۷

۳۸-۳-۳- دستگاه‌های مورد استفاده ۳۸

۳۸-۴-۳- آماده سازی حسگر نوری ۳۸

۳۹-۵-۳- تعیین طول موج تجزیه‌ای ۳۹

۴۱-۶-۳- روش کار در بهینه سازی و اندازه‌گیری سرب (II) توسط حسگر ۴۱

۴۱-۷-۳- بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر حساسیت حسگر ۴۱

۴۲-۱-۷-۳- بررسی اثر pH ۴۲

۴۴-۲-۷-۳- بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری سرب (II) ۴۴

۴۶۶-۳-۷-۳- بررسی حجم بافر در اندازه‌گیری سرب (II) ۴۶۶

۴۷-۴-۷-۳- بررسی اثر زمان هیدرولیز ۴۷

۴۹-۵-۷-۳- بررسی اثر غلظت واکنشگر Br-PADAP ۴۹

۵۰-۶-۷-۳- بررسی اثر زمان تثبیت Br-PADAP بر روی غشاء ۵۰

- ۵۲ ۷-۷-۳- بررسی اثر قدرت یونی
- ۵۳ ۸-۷-۳- بررسی زمان پاسخ حسگر
- ۵۶ ۹-۷-۳- نتایج حاصل از بهینه سازی یک متغیر در زمان
- ۵۶ ۸-۳- رسم منحنی کالیبراسیون
- ۶۱ ۹-۳- حد تشخیص روش
- ۶۲ ۱۰-۳- بررسی دقت و صحت روش
- ۶۴ ۱۱-۳- بررسی مشخصه‌های حسگر
- ۶۴ ۱-۱۱-۳- بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگر
- ۶۷ ۲-۱۱-۳- بررسی پایداری حسگر
- ۶۹ ۳-۱۱-۳- بررسی زمان عمر حسگر
- ۷۱ ۴-۱۱-۳- بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر
- ۷۳ ۱۲-۳- بررسی اثر مزاحمت‌ها
- ۷۴ ۱۳-۳- کاربرد روش در اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های حقیقی
- ۷۷ فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری**
- ۷۹ ۱-۴- حسگر پیشنهادی برای اندازه‌گیری سرب (II)
- ۸۰ ۲-۴- بررسی و بهینه سازی پارامترها
- ۸۰ ۳-۴- ارقام شایستگی روش
- ۸۱ ۴-۴- بررسی مشخصه‌های حسگرهای ساخته شده
- ۸۲ ۵-۴- بررسی اثر مزاحمت‌ها

- ۶-۴- تجزیه نمونه‌های حقیقی ۸۲
- ۷-۴- مقایسه حسگر نوری پیشنهادی با سایر روش‌ها برای اندازه‌گیری سرب (II) ۸۲
- ۸-۴- نتیجه‌گیری ۸۳
- ۹-۴- آینده‌نگری ۸۳
- ۸۴- منابع و مراجع ۸۴

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۲): نمایش شماتیکی اجزاء و عملکرد یک حسگر شیمیایی نوری	۲۰
شکل (۱-۳): a-طیف جذبی لیگاند Br-PADAP در حالت محلول. b-طیف جذبی ترکیب Br-PADAP تثبیت شده بر روی غشاء. c-طیف جذبی کمپلکس Pb-Br-PADAP بر روی غشاء. ۳۹	۳۹
شکل (۲-۳): طیف جذبی واکنشگر Br-PADAP تثبیت شده بر روی غشاء. (a) شاهد و محلول سرب (II) با غلظت‌های (b) ۵، (c) ۱۰ و (d) ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر. ۴۰	۴۰
شکل (۳-۳): اثر تغییرات pH بر حساسیت حسگر ۴۴	۴۴
شکل (۴-۳): اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر ۴۵	۴۵
شکل (۵-۳): اثر حجم بافر بر حساسیت حسگر. ۴۷	۴۷
شکل (۶-۳): اثر زمان هیدرولیز بر حساسیت حسگر. ۴۸	۴۸
شکل (۷-۳): اثر غلظت واکنشگر Br-PADAP بر حساسیت حسگر. ۵۰	۵۰
شکل (۸-۳): اثر زمان تثبیت بر حساسیت حسگر شرایط ۵۲	۵۲

- شکل (۳-۹): بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت حسگر ۵۳
- شکل (۳-۱۰): بررسی اثر زمان پاسخ حسگر ۵۵
- شکل (۳-۱۱): منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) الف) پس از ۱۰ دقیقه و ب) پس از ۱۵ دقیقه .. ۵۹
- شکل (۳-۱۲): منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) الف) پس از ۲۰ دقیقه و ب) پس از ۲۵ دقیقه ۶۰
- شکل (۳-۱۳): سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول شاهد جهت بررسی پایداری حسگر در ۳۰ روز متوالی .. ۶۹
- شکل (۳-۱۴): سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) جهت بررسی طول عمر حسگر در ۲۳ روز متوالی ۷۱
- شکل (۳-۱۵): طیف جذب-زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) و محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید قرار گرفته است ۷۳
- شکل (۴-۱): ساختار شیمیایی تری استات سلولز ۷۹
- شکل (۴-۲): ساختمان شیمیایی لیگاند Br-PADAP ۷۹

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳): مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۳۶
جدول (۲-۳): نتایج حاصل از بررسی pH.....	۴۳
جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی نوع بافر.....	۴۵
جدول (۴-۳): نتایج حاصل از بررسی حجم بافر.....	۴۶
جدول (۵-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان هیدرولیز.....	۴۸
جدول (۶-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت واکنشگر Br-PADAP.....	۵۰
جدول (۷-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان تثبیت.....	۵۱
جدول (۸-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی.....	۵۳
جدول (۹-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان پاسخ حسگر.....	۵۴
جدول (۱۰-۳): نتایج حاصل از بهینه سازی یک متغیر در زمان برای اندازه گیری سرب(II).....	۵۶
جدول (۱۱-۳): اطلاعات منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II).....	۵۷
جدول (۱۲-۳): معادلات رگرسیون منحنی کالیبراسیون در زمان های پاسخ مختلف.....	۵۸
جدول (۱۳-۳): حد تشخیص روش.....	۶۱
جدول (۱۴-۳): بررسی دقت و صحت روش.....	۶۳
جدول (۱۵-۳): داده های حاصل از بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها.....	۶۵
جدول (۱۶-۳): ANOVA.....	۶۶

- جدول (۳-۱۷): محاسبات جدول ANOVA برای حسگر نوری ۶۶
- جدول (۳-۱۸): نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر ۶۸
- جدول (۳-۱۹): نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر ۷۰
- جدول (۳-۲۰): نتایج حاصل از بررسی بازیابی حسگر ۷۲
- جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول ۱۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب ۷۴
- جدول (۳-۲۲): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در آب شهر شاهرود در زمان پاسخ ۱۰ دقیقه ۷۵
- جدول (۳-۲۳): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در آب شهر شاهرود در زمان پاسخ ۱۵ دقیقه ۷۵
- جدول (۳-۲۴): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در آب شهر شاهرود در زمان پاسخ ۲۰ دقیقه ۷۶
- جدول (۴-۱): مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده در اندازه‌گیری سرب ۸۳

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه سرب

نشان Pb برای سرب از نام لاتین آن Plumbum گرفته شده است. سرب عنصری است که با عدد اتمی ۸۲ و وزن اتمی ۲۰۷/۲ گرم بر مول در جدول تناوبی قرار گرفته است. سرب به علت فراوانی، تهیه آسان، انعطاف پذیری، چکش خواری بالا و پالایش راحت حداقل از ۷۰۰۰ سال پیش مورد استفاده بشر قرار گرفته است. کیمیاگران می‌پنداشتند سرب قدیمی‌ترین فلز بوده و به سیاره زحل مربوط می‌شود. آن‌ها تلاش‌های زیادی برای تبدیل آن به طلا انجام داده‌اند. در یونان باستان سرب برای لعاب کاری سفال به کار برده شده است و لوله‌های سربی که نشانه‌های امپراتوری روم را حمل می‌کنند، هنوز به کار برده می‌شوند [۱].

در اواسط دهه ۸۰ تغییر مهمی در الگوهای استفاده از سرب به وجود آمد. بیشتر این تغییرات ناشی از پیروی مصرف‌کنندگان سرب آمریکا از قوانین زیست محیطی بود که به طرز قابل ملاحظه‌ای استفاده از سرب را در محصولات به جز باتری از جمله گازوئیل، رنگ، اتصالات و سیم‌های زیر آبی کاهش داده یا حتی حذف کرده است.

۱-۲- خصوصیات سرب

سرب فلزی است براق به رنگ سفید مایل به آبی بوده اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود [۲]. از هدایت الکتریکی پایینی برخوردار است به شدت در برابر خوردگی مقاومت می‌کند و از آن برای نگهداری مایعات فرسایشگر مانند اسید سولفوریک استفاده می‌شود [۳]. دارای نقطه ذوب ۳۲۷ و نقطه جوش ۱۷۴۰ درجه سانتی‌گراد بوده [۵،۴] و قابلیت انعطاف پذیری و چکش خواری بالایی دارد [۳]. فلزاتی مثل آنتیموان یا مس سختی و مقاومت مکانیکی سرب را افزایش می‌دهند [۶]. سرب یک عنصر پایدار و سمی بوده به طوریکه با ورود آن به بدن انسان عوارض جدی به همراه دارد. سرب سنگین‌ترین عنصر پایدار است.

۱-۳- منابع سرب

ماده معدنی اصلی سرب گالن^۱ (PbS) است که حاوی ۸۷/۶٪ سرب است. سایر کانی‌های معمول آن سروسیت^۲ (PbCO₃) و انگلسیت^۳ (PbSO₄) می‌باشند. اما بیش از نیمی از سربی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد بازیافتی است. در بعضی از کانی‌ها سرب همراه با روی، نقره و مس یافت می‌شود و به همراه این مواد جدا می‌گردد [۷].

۱-۴- کاربردهای سرب

کاربرد سرب به ۳۸۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بر می‌گردد. در دوران باستان از آن برای مجسمه سازی و بست زدن بناهای سنگی و آجری استفاده می‌کردند. امروزه نیز از سرب در صنعت ساختمان سازی برای پوشش سقف و درزگیری و جلوگیری از نفوذ باران و برای ممانعت از عبور صدا استفاده می‌شود [۸].

آلیاژهایی از سرب و کلسیم یا سرب و قلع به عنوان پوشش اصلی کابل‌های الکتریکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸].

از سرب در گازوئیل و بنزین به شکل تترا اتیل و تترا متیل سرب جهت بهبود توانایی موتور و بازده سوخت و به عنوان یک عامل ضد کوبش استفاده می‌شود [۹]. امروزه ثابت شده است که مشکلات سلامتی و زیستی ناشی از سرب، به طور اساسی از استفاده بنزین و رنگدانه‌های سرب دار ناشی می‌شود. از نمک‌های مختلف سرب به عنوان رنگدانه استفاده می‌شود. رنگ های حاصل از این رنگدانه‌ها بسیار درخشان و پایدارتر می‌باشند. Pb₃O₃ که به قرمز سرب (ضد زنگ) معروف است در رنگ‌های مقاوم در برابر خوردگی استفاده می‌شود. همچنین می‌توان به (Pb(OH)₂ ، 2PbCO₃ و PbCrO₄) به عنوان

1 Galena
2 Cerrosite
3 Anglesite

رنگ سفید و زرد اشاره نمود [۱۰].

سرب به عنوان ماده خام در بسیاری از کارخانجات و صنایع نظیر سرامیک، جوهر، باتری‌های اتومبیل، سازه‌های ساختمانی، لوله‌های انتقال آب، روکش کابل‌ها، مهمات و مواد پرکننده دندان به کار می‌رود [۱۱].

۱-۵- تاثیر سرب روی انسان

ترکیبات سرب بیشتر از طریق استنشاق وارد بدن می‌شوند. تقریباً ۴۰ درصد اکسید سرب استنشاق شده از راه مجاری تنفسی جذب می‌شود. میزان جذب گرد و غبار حاوی سرب به اندازه ذره و حلالیت آن بستگی دارد. تقریباً ۵ تا ۱۰ درصد ترکیبات سرب وارد شده از طریق مجاری گوارشی جذب

می‌شوند. کمبود آهن، کلسیم و غذاهای پرچربی باعث افزایش جذب گوارشی سرب می‌گردد. جالب این است که جذب گوارشی سرب در نوزادان و کودکان بیشتر از افراد بالغ است. استخوان محل اصلی رسوب ترکیبات سرب است. سرب خیلی آهسته از طریق کلیه، مدفوع، عرق، مو، ناخن، دندان‌ها و شیر از بدن دفع می‌شود. نیمه عمر سرب طولانی و حدود ۵ تا ۱۰ سال است.

سرب بر عملکرد غده تیروئید و متابولیسم ویتامین D اثر می‌گذارد و باعث ایجاد عوارض گوارشی از قبیل دردهای شکمی، یبوست، انقباض ماهیچه‌ای، تهوع، بی‌اشتهایی و از دست رفتن وزن می‌شود [۱۲].

افزایش سرب در خون باعث افزایش فشار خون و عوارض شدید قلبی بر پستانداران گشته و در انسان ایجاد سرطان سینه می‌نماید [۱۲].

مکانیزم اثر سمی سرب از نظر زیست شیمیایی ناشی از تمایل شدید این کاتیون به گوگرد است. به این ترتیب که سرب با گوگرد گروه‌های سولفوهِیدریل (SH-) موجود در آنزیم‌ها واکنش می‌دهد و

روی عمل آن اثر گذاشته و سلامتی انسان به خطر می‌افتد. به عنوان مثال از راه مداخله در کار آنزیم‌ها مانع تولید هموگلوبین شده و باعث کم خونی می‌شود [۱۳]. سرب در نسوج بدن جذب پروتئین‌ها می‌شود و بیشترین اثر خود را بر مغز و اعصاب وارد می‌کند. این عنصر در ضربان قلب، انقباض عضلات، سلامت استخوان‌ها، زمان انعقاد خون و همچنین در فعالیت کلیه‌ها اختلال ایجاد می‌کند. همچنین این فلز از جفت جنین عبور کرده وارد بدن جنین می‌شود و باعث سقط یا نارس به دنیا آمدن آن می‌شود. در کودکان نیز از رشد عادی مغز جلوگیری کرده و روی رفتار، دقت و ضریب هوشی کودکان تاثیر می‌گذارد.

سازمان بهداشت جهانی میزان سرب را در وزن بدن ۰/۰۲۵ میلی‌گرم در کیلوگرم در تمامی گروه های سنی بیان کرده است. همچنین میزان مجاز این عنصر در آب آشامیدنی ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است.

۱-۶- تاثیر سرب بر محیط زیست

بخش اعظم سرب در محیط زیست ناشی از سرب انتشار یافته از وسایل نقلیه می‌باشد. منشا تمام تترا آلکیل‌های سرب در فضا تقریباً از تبخیر بنزین می‌باشد. این ترکیبات در آب نامحلول هستند و از راه پوست جذب بدن می‌شوند. سرب اکسید معلق در هوا در نهایت روی زمین، آب، میوه‌ها یا سبزیجات برگ دار می‌نشیند و از آن طریق وارد زنجیره غذایی می‌شود. به دلیل مشکلاتی که استفاده از سرب به همراه دارد کشورهای صنعتی استفاده از سرب را در دو شکل عملی ممنوع کرده‌اند: که یکی به شکل تتراتیل سرب و دیگری رنگدانه‌های دارای سرب برای رنگ کردن خانه‌ها می‌باشند.

سرب تا زمانی که به صورت آزاد و غیر یونی باشد مشکل جدی زیست محیطی ایجاد نمی‌کند ولیکن سرب به صورت حل شده یا یونی یک آلاینده زیست محیطی به شمار می‌رود.

با توجه به مطالب بخش (۱-۵) اندازه‌گیری سرب در مقادیر کم از اهمیت زیادی برخوردار است. از این رو به وسیله روش‌های زیادی از جمله اسپکتروفتومتری تزریق جریان [۱۵-۱۶]، الکتروشیمیایی [۱۹-۲۳] و روش‌های اسپکتروفتومتری [۱۸-۲۶] اندازه‌گیری شده است. در سال‌های اخیر از حسگرهای شیمیایی نوری برای اندازه‌گیری یون فلزات استفاده شده است. در این روش‌ها، یک واکنشگر (لیگاند) روی غشاء تثبیت شده و سپس این غشاء وارد محلول حاوی یون فلز می‌شود. در اثر تشکیل کمپلکس بین واکنشگر و یون فلزی تغییراتی در جذب یا فلئورسانس ایجاد می‌شود که قابل اندازه‌گیری است.

۱-۷- مروری بر کارهای انجام شده

در سال ۱۹۹۲ کلایمانت^۱ و همکارانش یک حسگر فیبر نوری برای اندازه‌گیری سرب ارائه کردند. در ساخت این حسگر از زایلنول نارنجی^۲ که به صورت الکترو استاتیکی بر روی یک رزین تبادل گر آنیونی تثبیت شده بود، استفاده گردید. محدوده پاسخ خطی این حسگر $3/00 \times 10^{-6}$ - $3/00 \times 10^{-5}$ مولار و زمان پاسخ آن ۲-۱/۵ دقیقه بود [۱۴].

در سال ۱۹۹۲ الیویرا^۳ و همکارانش یک حسگر جریان پیوسته بر پایه تثبیت دی تیزون^۴ بر روی رزین برای اندازه‌گیری سرب ارائه کردند. محدوده خطی این حسگر $1/00 \times 10^{-5}$ - $3/00 \times 10^{-7}$ مولار و حد تشخیص آن $1/00 \times 10^{-8}$ مولار بود. انحراف استاندارد برای غلظت $1/00 \times 10^{-6}$ مولار سرب ۷٪ گزارش شده است [۱۵].

1 Klimant
2 Xylenol orange
3 De Oliveira
4 Dithizone

در سال ۱۹۹۹ ریوا^۱ و همکارانش یک حسگر نوری جریان پیوسته بر پایه تثبیت ۸-هیدروکسی-
۷-کوینولین سولفونیک اسید^۲ بر روی رزین تبادل گر آنیونی برای اندازه گیری سرب ارائه دادند. انحراف
استاندارد نسبی ۳٪ برای سرب با غلظت ۱۰۰ نانوگرم بر میلی لیتر بدست آمد و حد تشخیص نیز ۱/۰
نانو گرم بر میلی لیتر گزارش شده است [۱۶].

در سال ۲۰۰۲ یوسف^۳ و همکارانش یک حسگر نوری جریان پیوسته بر پایه تثبیت گالوسینین^۴
بر روی غشای کیتوسان برای اندازه گیری سرب ارائه کردند. محدوده پاسخ خطی این حسگر $10^{-1} \times 10^{-3}$
تا $10^{-3} \times 10^{-3}$ میلی گرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۷۵ میلی گرم بر لیتر و انحراف استاندارد ۲/۱٪ برای
غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر گزارش شده است [۱۷].

در سال ۲۰۰۳ یوسف و همکارانش یک سنسور اسپکتروفوتومتری بر پایه تثبیت گالوسینین بر
روی XAD-7 ارائه دادند که کاربرد آن برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم سرب می باشد. جذب
گالوسینین بر روی XAD-7 فیزیکی می باشد. روش پیشنهاد شده دارای محدوده خطی $10^{-1} \times 10^{-3}$
تا $10^{-3} \times 10^{-3}$ میلی گرم بر لیتر با حد تشخیص ۰/۰۶ میلی گرم بر لیتر می باشد [۱۸].

در سال ۲۰۰۶ گیوپتا^۵ و همکارانش یک سنسور الکتروشیمیایی برای اندازه گیری سرب ارائه
دادند که اساس آن تثبیت N,N-دی بنزیل -۱،۴،۱۰،۱۳-تترا اکسا-۱۶،۷-دیازا سیکلو اکتان (I)^۶ (به
عنوان حامل یون) بر روی پلی وینیل کلرید می باشد. سنسور مورد نظر پاسخ نرنستی در محدوده
غلظتی $10^{-6} \times 10^{-8}$ تا $10^{-1} \times 10^{-1}$ را برای یون سرب از خود نشان می دهد [۱۹].

1 Riva
2 8-hydroxy-7-iodo-5-quinolinesulphonic acid
3 Yusuf
4 Gallocynin
5 Gupta
6 N,N-dibenzyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (I)

در سال ۲۰۰۹ انصافی و همکارانش یک حسگر نوری شیمیایی برگشت پذیر برای اندازه گیری یون سرب (II) ارائه دادند. عملکرد این حسگر بر اساس تشکیل کمپلکس رنگی بین یون سرب (II) و دی فنیل کاربازون در غشای PVC نرم شده با تری بوتیل فسفات می باشد. زمانی که حسگر در محلول سرب با pH برابر ۶/۰ قرار می گیرد، رنگ آن از زرد کم رنگ به رنگ صورتی تغییر می کند. حسگر ساخته شده دارای محدوده پاسخ خطی وسیع $6/90 \times 10^{-6}$ تا $1/10 \times 10^{-2}$ مولار یون سرب (II)، زمان پاسخ کوتاه ۱۸۰ ثانیه و حد تشخیص $6/5 \times 10^{-6}$ مولار است. همچنین حسگر فوق با استفاده از یک سل جریانی، در سیستم جریانی به کار گرفته شد که باعث بهبود حد تشخیص و دقت آن شد [۲۰].

در سال ۲۰۰۹ انصافی و همکارانش یک حسگر نوری یونی صفحه ای برای اندازه گیری یون سرب (II) ارائه دادند که اساس آن تثبیت ۴- هیدروکسی سالوفن^۱ به عنوان شناساگر بر روی فیلم پلیمری استات سلولز می باشد. حسگر ساخته شده دارای محدوده پاسخ خطی وسیع $1/0 \times 10^{-7}$ تا $1/0 \times 10^{-3}$ مولار و حد تشخیص $8/6 \times 10^{-8}$ مولار است [۲۱].

در سال ۲۰۱۱ آزاد و همکارانش یک حسگر نوری برای اندازه گیری سرب و روی ارائه دادند که در ساخت آن از تثبیت کووالانسی دی تیزون روی بستر پلیمری تری استیل سلولز استفاده شده است. تحت شرایط بهینه این سنسورها در محدوده $5/60 \times 10^{-6}$ تا $1/52 \times 10^{-5}$ مولار برای یون سرب (II) در طول موج ۶۱۱ نانومتر دارای پاسخ خطی بوده اند. این حسگرها برای اندازه گیری یون های سرب در نمونه های آب استفاده شده اند [۲۲].

1 4-hydroxy salophen

در سال ۲۰۱۲ افخمی و همکارانش یک الکتروود اصلاح شده کربن بر پایه نانو لوله‌های کربنی چند جداره و ۳- (۴-متوکسی بنزیلیدین آمینو)-۲-تیوکسو تiazolodین-۴-اون^۱ برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم یون‌های سرب و جیوه به روش ولتامتری جریان سازی آندی موج مربعی ارائه دادند. در شرایط بهینه حد تشخیص برای سرب برابر با $6/0 \times 10^{-4}$ میکروگرم بر لیتر می‌باشد. از این الکتروود برای اندازه‌گیری یون سرب در آب دریا و پساب و تنباکو استفاده شد [۲۳].

در سال ۲۰۱۵ زرگوش و همکارانش یک حسگر نوری با حساسیت و گزینش پذیری بالا به وسیله‌ی تثبیت لیگاند دی‌تیزون روی غشاء آگارز^۲، برای اندازه‌گیری یون‌های سرب (II) و جیوه (II) در پساب‌های صنعتی و نمونه‌های زیست محیطی ارائه دادند. برای یون سرب (II) محدوده‌ی پاسخ خطی $1/2 \times 10^{-8}$ تا $2/4 \times 10^{-6}$ مولار و حد تشخیص، بر مبنای روش آیوپاک محلول شاهد $4/0 \times 10^{-9}$ مولار گزارش شده است [۲۴].

در سال ۲۰۱۶ ماراتا^۳ و همکارانش یک روش پیش تغلیظ برای سرب بر پایه استخراج با زروژل^۴ (مواد متخلخل، چگالی پایین، سطح زیاد) ارائه دادند. سرب جذب شده را با هیدروکلریک اسید شسته و به دنبال آن در محلول آب-اتانول با دی‌تیزون تشکیل کمپلکس داده و با سیستم جریان پیوسته در اسپکتروسکوپی UV-Vis اندازه‌گیری کردند. سیستم پیشنهادی در حجم ۵ میلی‌لیتر نمونه دارای فاکتور پیش تغلیظ ۵۰ می‌باشد. حد تشخیص روش $0/9$ میکروگرم بر لیتر با دقت $7/8$ ٪ برای ۱۰ اندازه‌گیری می‌باشد. این روش برای اندازه‌گیری سرب در نمونه آب مورد استفاده قرار گرفت [۲۵].

1 3-(4-methoxybenzylideneamino)-2-thioxothiazolodine-4-one

2 Agarose

3 Maratta

4 Xerogel

در سال ۲۰۱۷ صدقی و همکارانش یک سنسور رنگ سنجی دو گانه با گزینش پذیری و حساسیت بالا برای اندازه گیری سرب و جیوه بر اساس نانو کامپوزیت دی تیزون متصل به پلی (وینیل پیریدین-N،N-متیلن بیس آکریل آمید-آکرلیک اسید) پلی (2-VP-MBAm-AA)^۱ ارائه دادند. این سنسور نوری وجود یون سرب و جیوه را بر اساس برهمکنش گزینش پذیر آنها با زوج الکترون نیتروژن و گوگرد موجود در گروه دی تیزون نانو کامپوزیت با چشم غیر مسلح و اسپکتروسکوپی UV-Vis قابل تشخیص می کند. این سنسور دارای سرعت، گزینش پذیری و حساسیت بالایی می باشد و برای تشخیص یون های مورد نظر تا غلظت ۱۰ ppb در محلول آبی مناسب است [۲۶].

1 Poly (vinyl pyridine - N,Nmethylenebisacrylamide-acrylic acid) (poly (2-VP-MBAm-AA))

فصل دوم

تئوری

۲-۱- حسگرهای شیمیایی^۱

یکی از تکنیک‌های شیمی تجزیه در اندازه‌گیری گونه‌های مختلف، استفاده از حسگرهای شیمیایی می‌باشد. حسگرهای شیمیایی محیط اطراف را تجزیه و تحلیل می‌کنند، یعنی نوع و مقدار مواد را تشخیص می‌دهند [۲۷].

زمینه‌های کاربردی مختلفی برای استفاده از حسگرهای شیمیایی وجود دارد. به طور مثال در اندازه‌گیری‌های زیست محیطی برای تعیین آلاینده‌ها از حسگرهای شیمیایی استفاده می‌شود. انواع مختلفی از حسگرهای شیمیایی برای آشکارسازی و اندازه‌گیری گازهایی مانند اکسیژن، دی‌اکسید کربن و گروهی از گازهای دیگر به کار برده شده‌اند. از موارد دیگر کاربردهای حسگرها می‌توان به کنترل فرایند در صنایع غذایی اشاره کرد [۲۸].

طبق تعریفی که آیوپاک^۲ در سال ۱۹۹۱ ارائه داده است، یک حسگر شیمیایی وسیله‌ای است که اطلاعات شیمیایی اعم از غلظت یک جزء از نمونه‌ای خاص تا آنالیز کل ترکیب را به یک سیگنال مفید تجزیه‌ای تبدیل می‌کند. طبق تعریفی دیگر، حسگرهای شیمیایی وسایلی با اندازه کوچک هستند که شامل یک عنصر تشخیصی، یک مبدل و یک پردازشگر سیگنال می‌باشند که قادرند به طور پیوسته و برگشت‌پذیر غلظت شیمیایی را گزارش دهند [۲۷].

حسگرهای شیمیایی باید:

- کمیت‌های شیمیایی را به سیگنال‌های الکتریکی تبدیل کنند.
- سرعت پاسخ دهی بالایی داشته باشند.
- در مدت زمان طولانی فعالیت خود را حفظ کنند.
- کوچک و ارزان باشند.

1 Chemical Sensor
2 IUPAC

- اختصاصی باشند، یعنی منحصرأ باید به یک آنالیت پاسخ دهند یا حداقل نسبت به یک گروه از آنالیت‌ها گزینش پذیر باشند.

به خصوصیات فوق، می‌توان حد تشخیص پایین و حساسیت بالا را نیز اضافه نمود [۲۷].

معمولاً حسگرهای شیمیایی شامل دو جزء اصلی هستند: یک سیستم تشخیص شیمیایی یا مولکولی (پذیرنده^۱) و یک مبدل فیزیکی شیمیایی^۲ [۲۷]. بعضی از حسگرها ممکن است شامل یک بخش جداساز^۳ (تفکیک کننده) مانند یک غشاء باشند [۲۹] و یا ممکن است دارای یک بخش برای تقویت سیگنال^۴ [۲۷] باشند. در اکثر حسگرهای شیمیایی، پذیرنده با مولکول‌های آنالیت برهم‌کنش دارد و در نتیجه خواص فیزیکی پذیرنده تغییر می‌کند و مبدل یک سیگنال الکتریکی تولید می‌کند. در بسیاری از موارد عملکرد پذیرنده، به وسیله یک لایه نازک تکمیل می‌شود که قادر است با مولکول‌های آنالیت برهم‌کنش داشته باشد یا یک واکنش را به طور گزینش‌پذیر کاتالیز کند یا در یک تعادل شیمیایی با آنالیت سهیم شود. امروزه سیگنال‌ها به وسیله دستگاه‌های الکتریکی پردازش می‌شوند. در نتیجه هر حسگر باید شامل یک تابع تبدیل باشد یعنی باید مقدار واقعی غلظت که یک کمیت غیر الکتریکی است را به یک کمیت الکتریکی مثل ولتاژ، جریان یا مقاومت تبدیل کند [۲۷].

۲-۲- طبقه بندی حسگرها

بر اساس نوع مبدل مورد استفاده حسگرهای شیمیایی دارای عملکرد متفاوتی هستند و به شش دسته حسگرهای نوری، حسگرهای الکتروشیمیایی، حسگرهای الکتریکی، حسگرهای حساس جرمی، حسگرهای مغناطیسی و حسگرهای گرماسنجی تقسیم‌بندی می‌شوند. حسگرهای الکتروشیمیایی خود به سه دسته حسگرهای آمپرومتری و ولتامتری، حسگرهای پتانسیومتری و حسگرهای هدایت سنجی

1 Chemical Recognition System (Receptor)

2 Physicochemical Transducer

3 Separator

4 Signal Amplification

طبقه بندی می‌شوند [۲۷، ۲۹].

۲-۲-۱- حسگرهای الکتریکی^۱

این حسگرها براساس اندازه‌گیری‌هایی هستند که در آن هیچ فرآیند الکتروشیمیایی‌ای اتفاق نمی‌افتد اما سیگنال در اثر تغییر خواص الکتریکی افزایش می‌یابد که ناشی از برهم‌کنش با آنالیت است و به چند دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

- حسگرهای اکسید فلزی نیمه رسانا^۲ که عمدتاً به عنوان آشکارسازهای فاز گازی استفاده می‌شوند و براساس فرآیندهای ردوکس برگشت‌پذیر اجزای گازی آنالیت است.
- حسگرهای نیمه رسانای آلی^۳ که براساس تشکیل کمپلکس‌های انتقال بار هستند،
- حسگرهای الکترولیتی دارای رسانایی^۴،
- حسگرهای گذردهی الکتریکی^۵ [۲۹].

۲-۲-۲- حسگرهای مغناطیسی^۶

حسگرهای مغناطیسی براساس تغییر خواص پارامغناطیسی گازی است که آنالیز می‌شود [۲۹].

۲-۲-۳- حسگرهای جرمی^۷

تغییر جرم نیز مثل گرمای حاصل از واکنش، به عنوان معیاری مفید برای استفاده در حسگرهای جرمی استفاده می‌شود. حسگرهای جرمی در واقع وسایلی هستند که در سطح یک مبدل تغییر جرم ایجاد شده را به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌کنند. از امتیازات این گونه حسگرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۳۰].

1 Electrical Sensor
2 Metal Oxide Semiconductor Sensor
3 Organic Semiconductor Sensor
4 Electrolytic Conductivity Sensor
5 Electric Permittivity Sensor
6 Magnetic Sensor
7 Mass Sensors

اول این که از آن‌ها می‌توان در فاز مایع استفاده کرد و دوم اینکه به دلیل کاربرد و گزینش پذیری در فاز گازی برای کاربردهای ایمن سنجی استفاده می‌شوند [۳۰].

به طور تئوری هر تغییر جرم در نوسان گر دریافت کننده، سبب تغییر معینی در فرکانس می‌شود [۳۱].

حسگرهای جرمی به دو دسته تقسیم می‌شوند: دسته اول حسگرهایی هستند که شامل نوسانگرهای توده‌ای پیزوالکتریک^۱ می‌باشند و دسته دوم که در آن‌ها از امواج اکوستیک سطح^۲ (SAW) استفاده می‌شود. معمول ترین وسیله‌ای که در نوسانگرهای پیزوالکتریک استفاده می‌شود کریستال کوارتز است. علاوه بر آن مواد دیگری مثل ZnO و پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) نیز در ساختن این مبدل‌ها استفاده شده است. [۳۰].

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^۳ (BAW)؛ و چنان چه اساس انتشار موج سطح خود موج باشد، اصطلاحاً موج اکوستیک سطح^۴ (SAW) نامیده می‌شود [۳۲].

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 [۳۳].

1 Piezoelectric bulk oscillators
 2 Surface acoustic wave
 3 Bulk Acoustic Wave
 4 Surface Acoustic Wave

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.

۲-۲-۴- حسگرهای گرمایی^۱

گرما یک فاکتور فیزیکی مناسب برای حسگری، تشخیص و اندازه‌گیری تغییرات دمایی ایجاد شده در حین انجام یک واکنش می‌باشد زیرا که این تغییرات متناسب با غلظت آنالیت می‌باشد. در این مورد مقدار کمی از محلول برای کنترل دما نیاز است. در ساخت حسگرهای گرمایی از دو نوع ردیاب گرمایی استفاده می‌شود، ترمیستورها^۲ و پیزوالکتریک‌ها^۳. ترمیستورها به علت قیمت ارزان، در دسترس بودن، پایداری و حساسیت بالا کاربرد بیشتری دارند. از جمله کاربردهای حسگرهای گرمایی می‌توان موارد زیر را نام برد: تعیین کلسترول، اندازه‌گیری خواص کاتالیزوری تثبیت شده، کنترل فرآیندهای زیستی و اندازه‌گیری آب در مواد غذایی. [۳۴].

۲-۲-۵- حسگرهای الکتروشیمیایی^۴

این دسته از حسگرها قدیمی‌ترین و بزرگترین گروه حسگرهای شیمیایی می‌باشند. ابزارهای الکتروشیمیایی، نتیجه برهم‌کنش الکتروشیمیایی آنالیت و الکتروود را به یک سیگنال مفید تبدیل می‌کنند. چنین برهم‌کنش‌هایی می‌توانند به صورت الکتریکی ایجاد شوند یا ممکن است ناشی از برهم‌کنش‌های خودبخودی در شرایط جریان صفر باشد [۲۹]. یک حسگر الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود حس‌کننده (الکتروود کار) و یک الکتروود مخالف است که با یک لایه نازک الکتروولیت از هم جدا می‌شوند.

بر اساس ماهیت سیگنال الکتریکی ایجاد شده، اکثر حسگرهای الکتروشیمیایی به سه گروه

1 Thermal Sensors

2 Thermistor

3 Pyroelectric

4 Electrochemical Sensor

بزرگ حسگرهای پتانسیومتری براساس اندازه‌گیری ولتاژ سل، حسگرهای آمپرومتری و ولتامتری براساس اندازه‌گیری جریان سل و حسگرهای هدایت سنجی براساس اندازه‌گیری هدایت سل تقسیم می‌شوند [۲۸، ۳۵].

۲-۲-۵-۱ 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 [۳۶]. حسگرهای پتانسیومتری نامتقارن کوچکتر و دارای حجم کمتری نسبت به حسگرهای پتانسیومتری متقارن هستند.

۲-۲-۵-۲ حسگرهای ولتامتری و آمپرومتری^۳

در این حسگرها، جریان بین الکترودها نشان دهنده و الکترودها کمی اندازه‌گیری می‌شود. در یک حسگر ولتامتری، جریان به صورت تابعی از پتانسیل اعمال شده، اندازه‌گیری می‌شود. پتانسیل به صورت مرحله به مرحله یا به صورت پیوسته تغییر می‌کند. در این حسگرها به منظور اندازه‌گیری جریان به

1 Potentiometric Sensors

2 Ion Selective Electrode

3 Voltammetric and Amperometric Sensor

صورت تابعی از پتانسیل که ولتاگرام نامیده می‌شود، از سیستم سه الکترودی استفاده می‌شود. الکتروود سوم جهت کنترل پتانسیل به کار می‌رود، در عمل چنان اختلاف پتانسیل متغیری را بین دو الکتروود کار و کمکی اعمال می‌کنند که پتانسیل الکتروود کار نسبت به مرجع به آرامی تغییر کند [۳۵].

قدیمی‌ترین مثال حسگر آمپرومتری، حسگر اکسیژن کلارک^۱ است که برای اندازه‌گیری اکسیژن در خون استفاده شده است. حسگر آمپرومتری سیگنال جریان تولید می‌کند که طبق قانون فارادی و قوانین انتقال جرم وابسته به غلظت آنالیت است. این نوع حسگر در اشکال مختلف و برای انواع گسترده‌ای از آنالیت‌ها مانند مونوکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، هیدروژن سولفید، اکسیژن، گلوکز، هیدرازین و غیره ساخته شده است [۳۷]. زمان پاسخ حسگرهای آمپرومتری کوتاهتر از حسگرهای پتانسیومتری است. هم‌چنین این حسگرها راحتتر از حسگرهای پتانسیومتری مینیاتوری می‌شوند [۲۷].

۲-۲-۵-۳ حسگرهای هدایت سنجی^۲

یک حسگر هدایت سنجی، براساس مواد نیمه رسانا یا رساناست که هدایت آن‌ها در واکنش با گونه‌های شیمیایی تغییر می‌کند. حسگرهای هدایت سنجی از دو جز اصلی الکتروودها و یک لایه حساس تشکیل شده‌اند. زمانی که لایه حس کننده در تماس با یک آنالیت خاص قرار می‌گیرد، مقاومت بین دو الکتروود حس کننده تغییر می‌کند. زمانی که آنالیت‌های بیشتری به سمت الکتروود حس کننده می‌روند، تغییر مقاومت بیشتر می‌شود. یکی از مهم‌ترین فواید حسگرهای هدایت سنجی، هزینه کم ساخت آن‌هاست [۳۵].

۲-۲-۶-۳ حسگرهای نوری^۳

آخرین دسته از حسگرهای شیمیایی، حسگرهای نوری هستند. روش‌های نوری همواره نقش مهمی را در حوزه‌های گوناگون شیمی تجزیه دارند. در طی دو دهه گذشته، حسگرهای شیمیایی بر پایه

1 Clark-Oxygen Sensor
2 Conductance Sensor
3 Optical Sensor

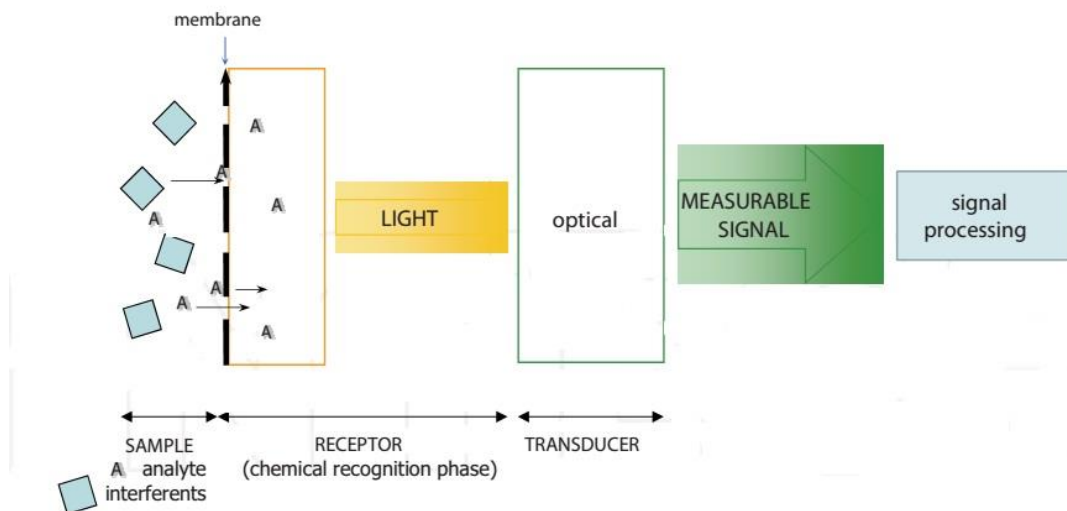
روش های نوری به سرعت رشد نمودند و در بسیاری از زمینه‌ها مانند کنترل فرآیندهای صنعتی، تهیه زیست حسگرها، و آنالیز محیطی کاربرد وسیعی پیدا نموده اند.

۲-۳- حسگرهای شیمیایی نوری

حسگرهای شیمیایی نوری، یک راه ارزان و آسان برای اندازه‌گیری غلظت کاتیون‌ها، آنیون‌ها و بعضی ترکیبات مولکولی ارائه می‌دهند. حسگر شیمیایی نوری یا اپتودها^۱، توجه زیادی در طی دو دهه اخیر کسب کرده‌اند [۳۸]. در این حسگرها از تابش الکترومغناطیس در عنصر مبدل برای ایجاد سیگنال تجزیه‌ای استفاده می‌شود. برهم‌کنش این تابش با نمونه، از تغییر در یک خصوصیت نوری ارزیابی شده و به غلظت آنالیت مرتبط می‌شود [۳۹].

یک حسگر نوری شامل اجزای زیر می‌باشد:

- عنصر تشخیص (پذیرنده) که در آن‌جا برهم‌کنش با آنالیت و شناسایی آن اتفاق می‌افتد.
- عنصر مبدل که سیگنال تولید شده توسط پذیرنده را به یک سیگنال نوری قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند.
- دستگاه نوری که شامل حداقل یک منبع نوری باشد.
- آشکارساز که تغییرات خواص نوری را بعد از تقویت سیگنال اولیه آشکار کند [۴۰].



شکل (۱-۲): نمایش شماتیکی اجزاء و عملکرد یک حسگر شیمیایی نوری [۳۹].

حسگرهای نوری می‌توانند براساس خواص نوری مختلف مثل جذب، انعکاس، لومینسانس و فلوئورسانس عمل کنند و نواحی مختلف طیفی نظیر نواحی فرابنفش، مرئی، مادون قرمز را پوشش دهند [۴۱].

به دلیل کاربردهای ممکن حسگرهای نوری در بیولوژی، بیوتکنولوژی و غیره و نیز فواید گسترده آن، توسعه و ساخت حسگرهای نوری در شیمی تجزیه اهمیت زیادی پیدا کرده است [۴۲]. حسگرهای نوری در مقایسه با روش‌های الکتریکی فواید بسیاری دارند از جمله گزینش‌پذیری مناسب، نداشتن مزاحمت الکترومغناطیسی و امنیت داشتن در حین کار کردن با ترکیبات قابل اشتعال و مواد منفجره. هم‌چنین این حسگرها حساس، ارزان و غیر مخرب هستند [۴۳]. البته این حسگرها معایبی هم نشان می‌دهند. پایداری آن‌ها به علت شسته شدن شناساگر محدود است، ناحیه دینامیکی محدودی دارند، ممکن است گزینش‌پذیری آن‌ها کم باشد و نیز انتقال جرم آنالیت از نمونه به فاز شناساگر به منظور به دست آوردن سیگنال تجزیه‌ای لازم باشد. هم‌چنین نور محیط می‌تواند در عملکرد آن‌ها مزاحمت ایجاد کند [۳۹]. عموماً حسگرهای شیمیایی نوری می‌توانند به دو گروه حسگرهای مستقیم و حسگرها با معرف‌های واسطه تقسیم‌بندی شوند.

۲-۳-۱- حسگر مستقیم^۱

در این حسگرها، آنالیت به طور مستقیم با بعضی خواص نوری ذاتی خود اندازه‌گیری می‌شود. براساس تکنیک‌های متداول طیف بینی بکار گرفته شده در حسگرهای مستقیم، این حسگرها می‌توانند به سه گروه تقسیم شوند که عبارتند از: حسگرها بر پایه جذب، حسگرها بر پایه اندازه‌گیری فلورئورسانس و حسگر بر پایه طیف سنجی رامان [۴۴].

در حسگرهایی که بر پایه جذب هستند، ناحیه طول موجی تابش، از ۲۰۰ نانومتر تا ۴ میکرومتر، می‌تواند برای اهداف حسگری به کار برده شود [۴۴]. بسیاری از حسگرهای مستقیم، برای مثال حسگرهای گازی، جذب گونه‌هایی مانند دی اکسیدکربن، مونوکسیدکربن، آمونیاک، متان، کلرین، نیتریک‌اکسید و نیتروژن دی اکسید را در ناحیه IR اندازه‌گیری می‌گیرند. به این صورت که نمونه گازی درون یک سل محبوس شده و جذب در طول موج‌های خاصی از IR که مولکول در این طول موج‌ها دارای مدهای ارتعاشی خاصی است، اندازه‌گیری می‌شود [۴۴، ۴۵]. دو نوع روش برای حس کردن شیمیایی نوری وجود دارد که عبارتند از روش غیرپراکنده^۲ و روش پراکنده^۳. در روش اول، از یک خط منفرد لیزر برای به دست آوردن اطلاعات تجزیه‌ای استفاده می‌شود. این روش فقط زمانی کاربرد دارد که مولکول‌های آنالیت یک باند جذبی منحصربفرد در یکی از خطوط مناسب لیزر دارند. این در حالی است که در روش پراکنده، از کل طیف استفاده می‌گردد که غالباً به وسیله تکنیک تبدیل فوریه^۴ انجام می‌شود [۴۴]. در حسگرهای غیرپراکنده مادون قرمز (NDIR)، از یک باند فیلتر شده برای انتخاب طول موج جذبی یک آنالیت خاص استفاده می‌شود. این نوع حسگر برای اندازه‌گیری غلظت دی اکسیدکربن در آب دریا و اقیانوس‌ها به منظور نظارت بر اثر دی‌اکسیدکربن اتمسفری رو به افزایش بر روی چرخه جهانی کربن استفاده می‌شود [۴۴، ۴۵]. طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، یک ابزار بسیار

1 Direct Sensors

2 Dispersive Methods

3 Nondispersive Methods

4 Fourier Transform Technique

قدرتمند تجزیه‌ای است که می‌تواند برای به دست آوردن طیف نشری مادون قرمز از نمونه استفاده شود و قادر است داده‌های خام را به طیف تبدیل کند [۴۴]. هم‌چنین طیف‌سنج‌های FTIR امروزی، روشی دقیق برای تعیین مقدار آنالیت‌هایی با غلظت‌های کمتر از مقادیر ppb ارائه می‌دهند که در مقایسه با دستگاه‌های قدیمی کامل‌تر و فشرده‌تر می‌باشند. هم‌چنین توانایی FTIR برای اندازه‌گیری هم‌زمان چند آنالیت، این تکنیک را از حسگرهای NDIR متمایز می‌سازد. در حالی که FTIR برای آنالیز چند جزئی گازها و سایر گونه‌های شیمیایی مناسب است، طیف بینی لیزری^۱، روشی است که به دلیل حساسیت و اختصاصی بودن آن، برای آنالیز مقادیر کم گازها انتخاب می‌شود [۴۵]. در دهه‌های گذشته، افزایش آلودگی‌های ساخت انسان در جو زمین باعث توجه زیادی به طراحی و ساخت سیستم‌هایی برای نظارت دقیق و صحیح بر مقادیر کم گازها شده است. دیود لیزرها^۲ برای نظارت بر مقادیر کم گازها در جو زمین به کار می‌روند [۴۴]. همانطور که بیان شد، از دیود لیزرها برای نظارت بر مقادیر کم گازها در جو زمین استفاده می‌شود ولی از طیف بینی جذبی فرابنفش می‌توان در کاربردهای محیطی و برای تشخیص و تعیین مقدار کردن آلوده‌کننده‌هایی مثل فلزات سنگین، هیدروکربن‌ها و ترکیبات آلی گازی در هوا و آب استفاده کرد [۴۴، ۴۵].

حسگرهای مستقیمی که بر پایه فلوئورسانس هستند، به طور گسترده در کاربردهای پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۴۵]. هم‌چنین، در سال‌های گذشته، طیف سنجی فلوئورسانس برای اهداف نظارت بر محیط زیست به کار برده شده است [۴۶، ۴۷، ۴۸].

زمانی که تابش ورودی از یک منبع به نمونه برخورد می‌کند، برخی از پرتوها جذب شده و برخی هم پخش می‌شوند. اگر فرکانس پرتو پخش شده با فرکانس تابش ورودی یکسان نباشد، گفته می‌شود پخش نور از نوع غیرالاستیک است. طیف بینی رامان^۳ نیز یک تکنیک نشری براساس پخش غیرالاستیک

1 Laser Spectroscopy
2 Diode Laser
3 Raman Spectroscopy

نور جذب شده می‌باشد [۴۴]. همانند طیف‌سنجی جذبی IR، طیف‌سنجی رامان، سطح انرژی ارتعاشی مولکول‌ها را بررسی می‌کند و می‌تواند به عنوان یک تکنیک بسیار گزینش‌پذیر برای تمایز بین مولکول‌های مشابه به کار برده شود. این تکنیک برای حس کردن آنالیت‌های گازی و مایع مفید است. برتری خاصی که این تکنیک نسبت به تکنیک جذبی IR برای حس کردن مایعات دارد، این است که در این روش مزاحمت ناشی از طیف‌های ارتعاشی آب وجود ندارد. بنابراین تکنیک رامان در تشخیص‌های پزشکی و مطالعه سلول‌های زنده مفید می‌باشد [۴۵]. طیف بینی رامان بهبود یافته سطحی^۱ (SERS)، یک نوع تکنیک رامان است که سیگنال‌های رامان بهبود یافته از مولکول‌هایی ایجاد می‌کند که روی سطوح فلزی خاصی جذب شده‌اند [۴۹]. از این تکنیک در زمینه‌های مختلفی مانند پزشکی و آنالیزهای محیطی استفاده می‌شود [۴۴].

۲-۳-۲- حسگر با معرف‌های واسطه^۲

در این نوع حسگرها، از تغییر در خواص نوری یک عامل واسطه که معمولاً یک مولکول رنگی حساس به آنالیت است، برای پیگیری غلظت آنالیت استفاده می‌شود [۳۹]. در مواردی که آنالیت خاصیت نوری ذاتی و مناسب ندارد تا به صورت مستقیم اندازه‌گیری شود، فرایند حس کردن آنالیت با وارد کردن شناساگری مناسب به سیستم حسگر انجام می‌شود که خصوصیات طیفی آن، غلظت آنالیت را منعکس می‌کند [۴۴]. در واقع، در این تکنیک یک معرف واسطه (شناساگر) در یک فاز جامد تثبیت می‌شود تا برهم‌کنش با آنالیت را آسان نماید [۴۵]. معرف‌های تثبیت شده (لایه‌های حساس)، در چندین شکل ساخته می‌شوند، از جمله به صورت فیلم‌های نازک، ژل‌ها، قرار گرفتن در سطح فیبرهای نوری و نانو ذرات [۳۹].

1 Surface Enhanced Raman Scattering
2 Reagent-Mediated Sensors

۲-۴ - شناساگرهای مورد استفاده در حسگرهای نوری

هدف استفاده از این شناساگرها در حسگرهای نوری، تبدیل غلظت آنالیت شیمیایی به سیگنال نوری قابل اندازه‌گیری است. به عبارت دیگر، شناساگر به عنوان یک مبدل برای گونه‌های شیمیایی عمل می‌کند که امکان اندازه‌گیری این گونه‌ها به صورت مستقیم وجود ندارد [۵۰].

انواع مختلفی از شناساگرها در این نوع حسگرها به کار برده می‌شود که عبارتند از: شناساگرهای رنگ سنجی^۲ بر اساس جذب نور و شناساگرهای دارای لومینسانس^۳ بر اساس نشر نور [۳۹].

۲-۴-۱ - شناساگرهای رنگ سنجی

یک حسگر رنگ سنجی، از شناساگری استفاده می‌نماید که رنگ آن در اثر پیوند دادن با آنالیت تغییر می‌کند. این تغییر به صورت اسپکتروسکوپی اندازه‌گیری شده و به صورت مرئی هم قابل مشاهده است [۳۹].

یک دسته از این شناساگرها، شناساگرهای pH هستند. این شناساگرها اکثراً اسیدهای ضعیف می‌باشند (گاهی اوقات هم بازهای ضعیف هستند) که رنگ یا فلورسانسی متفاوت در حالت تجمع یافته و تفکیک شده دارند. یک پارامتر مهم در تعیین خصوصیات یک شناساگر pH مقدار pK_a آن‌ها می‌باشد. مقدار pK_a این شناساگرها مرکز ناحیه pH قابل اندازه‌گیری را نشان می‌دهد. رنگ‌های آزو، نیترو فنول‌ها، فتالئین‌ها، سولفوفتالئین‌ها، آنیلین سولفوفتالئین‌ها و رنگ‌های تری فنیل متان، مثال‌هایی از این نوع شناساگرها هستند [۳۹، ۵۰].

شناساگرهای ردوکس^۴، مثال دیگری از معرف‌های رنگ سنجی هستند که این شناساگرها مواد

1 Indicators

2 Colorimetric indicators

3 Luminescent indicators

4 Redox Indicator

رنگی آلی می‌باشند و واکنش‌های ردوکس برگشت پذیر انجام می‌دهند، مانند آنیلینیک اسید، دی فنیل آمین، اریوگرین، متیلن بلو و غیره [۳۹].

با استفاده از شناساگرهای فلزی^۱، حس کردن یون‌ها امکان پذیر است که می‌توانند کمپلکس‌های رنگی با یون‌های فلزی تشکیل دهند. این شناساگرها که به آن‌ها یونوفر^۲ گفته می‌شود، لیگاندهایی هستند که به طور گزینش‌پذیر با یون‌ها پیوند می‌دهند. اخیراً مواردی هم گزارش شده است که از نانو ذرات برای حس کردن یون‌های فلزی استفاده شده است. به طور مثال نانوذرات طلا برای حس کردن یون‌های کادمیم (II)، آهن (II)، سرب (II) و یون‌های نیتريت و نیترات به کار برده شده است [۳۹].

۲-۴-۲- شناساگرهای دارای لومینسانس

در حسگرهایی که از این نوع شناساگرها استفاده می‌کنند، غلظت آنالیت به واسطه تغییر در خواص نوری یک لومینوفر^۳ اندازه‌گیری می‌شود. لومینسانس به عنوان یک تکنیک حس کننده حساس‌تر از جذب می‌باشد بنابراین کاربردهای زیادی برای این حسگرها گزارش شده است. مواد فلوئورسانس کننده و لومینسانس کننده متنوعی در شکل مولکول‌ها، کمپلکس‌ها و نانوذرات وجود دارد که در بین آن‌ها مواد فلوئورسانس کننده آلی از همه مهم‌تر هستند که داری فوایدی از جمله در دسترس بودن، قیمت کم و تنوع زیاد می‌باشند. شناخته شده‌ترین آن‌ها، فلوئورسین‌ها، رودامین‌ها و رنگ‌های سیانین هستند که به دفعات استفاده شده اند [۳۹].

۲-۵- پلیمرهای^۴ مورد استفاده در حسگرهای نوری

در حسگرهایی که بر اساس معرف واسطه هستند، پلیمرها نقش بسیار مهمی ایفا می‌کنند. در

1 Metal Indicator
2 Ionophore
3 Luminophore
4 Polymers

این حسگرها، پلیمرها باید از نظر نوری بی اثر باشند و عملکرد آن‌ها به صورت زیر است:

- یک تکیه گاه^۱ جامد ایجاد می‌کنند که شناساگرها می‌توانند روی آن‌ها تثبیت شوند.
- موادی هستند که دارای نفوذپذیری خاص و گزینش‌پذیری برای گونه‌های مورد نظر هستند ولی سایر گونه‌ها را رد می‌کنند [۵۰].

انتخاب پلیمر بر مبنای نفوذپذیری آن برای آنالیت، پایداری و در دسترس بودن آن، مناسب بودن آن برای تثبیت شناساگر، سازگاری آن با نمونه و سایر مواد استفاده شده در ساخت اپتود انجام می‌گیرد. پلیمر انتخاب شده، تأثیر زیادی روی خواص طیفی شناساگر تثبیت شده، مقدار pK_a آن، طول عمر لومینسانس و غیره دارد و در نتیجه انتخاب مواد پلیمری بر روی عملکرد حسگر و خصوصیات آن مثل گزینش‌پذیری، حساسیت، کالیبراسیون، زمان پاسخ و پایداری نوری حسگر تأثیر گذار است [۳۹].

انواع مختلفی از پلیمرها در ساخت حسگرهای نوری استفاده می‌شود که در ادامه به اختصار توضیح داده می‌شوند.

۲-۵-۱- پلیمرهای آب‌گریز^۲

پلیمرهای چربی دوست، پلیمرهایی هستند که آب به داخل بافت آن نفوذ نمی‌کند. این پلیمرها دارای دمای تبدیل شیشه‌ای^۳ 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 [۵۱]. وجود نرم

1 Support

2 Hydrophobic Polymer

3 Glass Transition Temperature

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 سباکیت^۱ (DBS) و تری اکتیل فسفات^۲ (TOP) را نام برد [۳۹].

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

۲-۵-۲- پلیمرهای آبدوست^۳

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 [۵۲]. 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 باردار چون COO⁻ یا SO₃⁻ بر روی زنجیرهای پلیمری خود هستند از جمله این پلیمرها می‌توان سلولز، پلی اکریلات‌ها، پلی آمیدها،

1 Dibutyl sebacate
2 Trioctyl phosphate
3 Hydrophilic Polymer

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 [۵۳]. سلولز استات نوع دوم همان سلولز استات تجارتي است که در زمینه‌های مختلفی از جمله در تهیه فیلم عکاسی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۴]. 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 [۵۵، ۵۶].

۲-۵-۳- پلیمرهای آب گریز / آبدوست

شیشه^۵ به طور گسترده برای ساخت فیبرهای نوری استفاده می‌شود و سطح آن را می‌توان به وسیله یک عامل اصلاح کننده سطحی مناسب، آبدوست یا آبگریز کرد. مشتق سازی سطح با معرف‌هایی

1 Hydrogels
2 Cellulose Acetate
3 Thermoplastic
4 Microporous
5 Glass

مانند آمینو- پروپیل - تری اتوکسی سیلان انجام می‌گیرد که با استفاده از آن‌ها گروه‌های آمین آزاد به سطح شیشه وارد شده و رنگ‌ها می‌توانند به صورت کووالانسی به شیشه اضافه شوند. شیشه در حین اندازه‌گیری متورم نمی‌شود اما به کاربردن شیشه به دلیل شکنندگی آن سخت است [۳۹].

سل - ژل‌ها^۱ یک جایگزین مناسب برای شیشه‌ها می‌باشند [۳۹]. فرایند سل - ژل، تهیه فیلم‌های شیشه‌ای شفاف، نازک و متخلخل را در دمای پایین ممکن می‌سازد. این فرایند شامل دو مرحله تشکیل سل و به دنبال آن تشکیل ژل می‌باشد. شناساگر یا واکنشگر مورد نظر برای ساخت غشاء، در اولین مرحله به عنوان یکی از اجزای ساختاری غشاء به مخلوط اضافه شده و فرایندهای تثبیت و تشکیل پلیمر به صورت همزمان انجام گرفته یعنی شناساگر در بین زنجیرهای تشکیل شده محبوس می‌شود. استفاده از این پلیمرها در ساخت فیلم‌های نازک حساس برای تولید حسگرهای نوری به دلیل فرایند ساخت آسان و خواص ساختاری خوب از قبیل تخلخل و پایداری مکانیکی بالا رو به افزایش است [۵۷].

۲-۵-۴ - پلیمرهای یونی^۲

پلیمرهای یونی یا پلی‌الکترولیت‌ها^۳ که اغلب در کروماتوگرافی تبادل یون به کار گرفته می‌شوند، در ساخت حسگرهای نوری نیز استفاده شده‌اند. فرایند تثبیت در این پلیمرها از طریق تبادل یون پلیمر با شناساگر انجام می‌شود. این دسته از پلیمرها به دو گروه پلیمرهای تبادلگر کاتیونی و پلیمرهای تبادلگر آنیونی تقسیم می‌شوند [۵۸].

۲-۵-۵ - پلیمرهای قالب مولکولی^۴

این پلیمرها به دو روش ایجاد می‌شوند:

1 Sol-gel
2 Ionic Polymers
3 Polyelectrolytes
4 Molecular Imprinted Polymers (MIP)

(۱) روش خودتجمعی^۱

(۲) روش خودسازماندهی شده^۲

روش اول مستلزم کمپلکس میزبان-مهمان است که از برهمکنش‌های ضعیف بین مولکولی بین آنالیت و مونومرهای عاملی به دست می‌آید (مثلاً پیوند هیدروژنی، برهمکنش‌های هیدروفوبی یا یونی) کمپلکس‌های خودتجمعی به صورت خود بخودی در فاز مایع تشکیل و با پلیمریزاسیون به شکل قوی به هم متصل می‌شوند. مونومرهای به کار رفته برای روش خودتجمعی متاآکریلیک‌اسید، دی‌وینیل‌پیریدین و دی‌متیل‌متاآکریلات است. روش خودسازماندهی مستلزم ایجاد نوآرایی کووالانسی برگشت‌پذیر قوی مونومرها با مولکول‌های قالب پلیمریزاسیون است. بنابراین، مولکول قالب باید به طور شیمیایی قبل از اینکه پلیمریزاسیون واقعی رخ دهد، وارد برهمکنش شود. بعد از شکستن پیوند کووالانسی و زدودن مولکول‌های قالب، سایت‌های شناسایی مکمل آنالیت به وجود می‌آیند [۵۱].

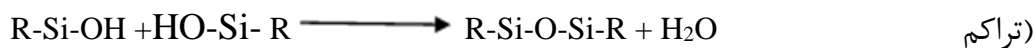
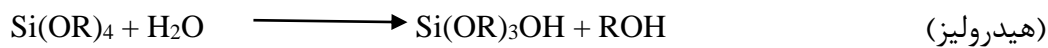
۲-۵-۶ پلیمرهای سل-ژل شیشه ای^۳

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 [۵۱]. با تغییر قطبیت این بافت معدنی امکان حس کردن یون‌ها و مولکول‌های گاز فراهم می‌شود [۵۲]. با مخلوط کردن این اجزاء در مرحله‌ی اول استر

1 The Self assembly Approach
2 The Preorganisationapproch
3 Sol-Gel Glass

هیدرولیز می‌شود و در مرحله‌ی دوم تراکم بین سیلانول-استر و در مرحله‌ی سوم تراکم بین سیلانول-سیلانول اتفاق می‌افتد:



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.

۲-۶- روش‌های تثبیت^۵ شناساگر

پس از انتخاب شناساگر و بافت پلیمری مناسب، مرحله بعد در طراحی حسگر نوری تثبیت شناساگر درون یا روی بافت پلیمری است. روش تثبیت شناساگر روی یک بافت پلیمری مناسب، تأثیر مهمی روی خصوصیات حسگر دارد. بنابراین تثبیت شناساگر رنگی یک مرحله مهم در آماده سازی حسگر نوری است و می‌تواند به روش‌های فیزیکی (مکانیکی)، الکتروستاتیکی و کووالانسی (شیمیایی)

1 Sol
2 Gel
3 Xerogel
4 Aerogel
5 Immobilization Techniques

و تثبیت با استفاده از ژل انجام شود [۳۹، ۵۰].

۲-۶-۱ تثبیت فیزیکی

ساده‌ترین روش تثبیت شناساگر روی بافت پلیمری، روش فیزیکی است که این نوع تثبیت به دو روش جذب سطحی و محبوس سازی در غشاء^۱ انجام می‌شود. در روش جذب سطحی واکنشگر بر روی بافت پلیمری جذب سطحی می‌شود و در روش محبوس سازی واکنشگر چربی دوست از ابتدای ساخت غشاء در مخلوط اولیه قرار گرفته و طی ساخت غشاء در داخل آن محبوس می‌گردد [۵۸]. این روش ساده است اما حسگر ساخته شده با این روش طول عمر نسبتاً کوتاهی به علت شسته شدن ملکول‌های شناساگر درون محلول نمونه دارد [۵۹].

۲-۶-۲ تثبیت کووالانسی یا شیمیایی

در روش تثبیت کووالانسی یا شیمیایی که شناساگر به صورت کووالانسی به بافت پلیمری پیوند می‌شود، کارآمدترین روش برای تهیه حسگرهای شیمیایی نوری است [۵۹]. تثبیت کووالانسی باعث می‌شود حسگر پایداری خوب و طول عمر بیشتری داشته باشد. عیب این روش این است که اغلب پیوندهای کووالانسی حساسیت کمتری برای آنالیت ایجاد می‌کند و زمان پاسخ حسگر طولانی می‌شود [۳۹]. غشاهای سلولز استات شفاف یکی از بسترهای پلیمری هستند که به میزان زیاد در انجام تثبیت شیمیایی برای ساخت حسگرهای نوری به کار رفته‌اند. ایجاد گروه‌های فعال هیدروکسیل در سطح پلیمر، پس از هیدرولیز، امکان تثبیت را فراهم می‌سازد [۵۷].

۲-۶-۳ تثبیت الکتروستاتیکی

در تثبیت الکتروستاتیکی از پلیمرهای یونی استفاده می‌شود. اگر سطح پلیمر دارای گروه‌های عاملی باردار نظیر گروه‌های سولفو و گروه‌های آمونیوم چهارگانه باشد، قادر است با یون‌هایی با بار مخالف

1 Membrane Entrapment

متصل شود. این روش به سادگی انجام می‌شود. به این طریق که سوسپانسیون پلیمر با محلول شناساگر مخلوط می‌شود یا اینکه صفحه پلیمری درون محلول شناساگر فروبرده می‌شود [۵۷، ۵۹].

۲-۶-۴ تثبیت با استفاده از ژل

ژل‌ها محلول‌های کلوئیدی هستند که به صورت تجمع یک جامد یا نیمه جامد به نظر می‌رسند. در بیان ژل‌ها، ژل‌های آب دوست^۱ 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 حسگر داخل محلول کلوئیدی 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 [۶۰].

۲-۷- تقسیم بندی حسگرها بر اساس نوع پلیمر و نوع تثبیت

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 هم زمان^۲ پروتون به منظور

1 Hydrogels
2 Co-Extraction

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 [۵۷].

فصل سوم

تجربی

با توجه به اهمیت اندازه‌گیری سرب که در فصل اول به آن اشاره شد، یک حسگر نوری جدید بر پایه‌ی تثبیت یک واکنشگر بر روی فیلم پلیمری استات سلولز تهیه و کارایی آن در اندازه‌گیری سرب 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 سرب (II) به کار برده شده است.

۳-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مواد شیمیایی مورد استفاده به همراه شرکت سازنده در جدول (۳-۱) آمده است. کلیه مواد استفاده شده در این پروژه دارای خلوص تجزیه‌ای بوده‌اند.

جدول (۳-۱): 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
سیگما آلدريج ^۳	C ₁₅ H ₁₇ BrN ₄ O	۲-(۵-برمو-۲-پیریدیل آزو)-۵-(دی اتیل آمینو) فنول (Br-PADAP) ^۲
مرک	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .3H ₂ O	نمک سرب استات سه آبه
مرک	CH ₃ COOH	استیک اسید
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	HCl	هیدروکلریک اسید
مرک	KH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	پتاسیم دی هیدروژن فسفات
مرک	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	سدیم هیدروژن فسفات
فوجی ^۴	-	فیلم‌های عکاسی رنگی
صحت	NaOCl	آب ژاول (وایتکس)

1 Merck
 2 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol
 3 Sigma Aldrich
 4 Fuji

۳-۲- محلول‌های استفاده شده و طرز تهیه آن‌ها

محلول سرب (II) با غلظت ۴۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر از انحلال ۰/۰۰۷۳ گرم سرب استات سه آبه با درصد خلوص ۹۹/۰ در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد. محلول‌های با غلظت کمتر از رقیق سازی محلول فوق با آب دو بار تقطیر شده تهیه شدند.

برای تهیه محلول ۰/۰۰۰۷ مولار از واکنشگر ۲-(۵-برمو-۲-پیریدیل آزو)-۵-(دی اتیل آمینو) فنول (Br-PADAP)، ۰/۰۱۲۲ گرم از این ماده در بالن حجمی ۵۰ میلی‌لیتری با حلال اتانول به حجم رسانده شد.

محلول بافر $pH=7/50$ آمونیاکی، از اختلاط حجم‌های مناسب از محلول‌های ۰/۱۰ مولار آمونیاک و ۰/۱۰ مولار هیدروکلریک اسید و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول بافر $pH=7/50$ سیتراتی، از اختلاط حجم‌های مناسب از محلول‌های ۰/۱۰ مولار سیتریک اسید و ۰/۱۰ مولار سدیم هیدروکسید و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول بافر $pH=7/50$ فسفاتی، از اختلاط حجم‌های مناسب از محلول‌های ۰/۰۵ مولار پتاسیم دی هیدروژن فسفات و ۰/۰۵ مولار دی سدیم هیدروژن فسفات و تنظیم pH محلول به کمک pH متر تهیه شد.

محلول بافر $pH=7/50$ استاتی، از اختلاط حجم‌های مناسب از محلول‌های ۰/۱۰ مولار استیک 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.

۳-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

ثبت طیف‌های جذبی نوری محلول‌ها و فیلم‌های پلیمری در ناحیه مرئی (طول موج ۴۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر)، با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی شیمادزو^۱ مدل UV-160 و با کمک یک جفت سل شیشه‌ای انجام شد. اندازه‌گیری pH محلول‌ها با استفاده از یک دستگاه pH-متر دیجیتالی ساخت شرکت مترام^۲ مدل ۷۸۰ با دقت ۰/۰۰۱ واحد pH مجهز به الکتروود ترکیبی شیشه‌ای - کالومل (۳/۰۰ مولار پتاسیم کلرید) صورت گرفت. عمل توزین برای ساخت محلول‌های مختلف توسط ترازوی سارتریوس^۳ مدل A200S با دقت ۰/۱ میلی‌گرم انجام شد.

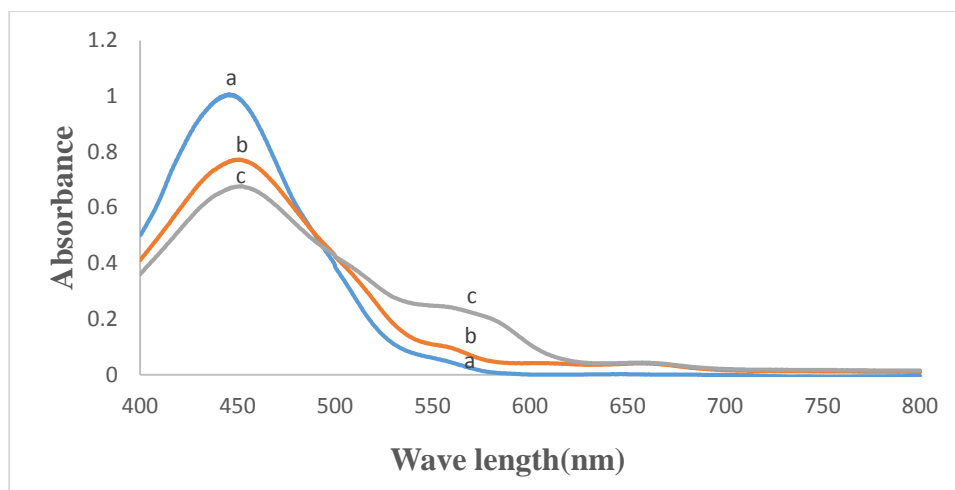
۳-۴- آماده سازی حسگر نوری

برای تهیه غشاء، فیلم‌های عکاسی به ابعاد ۹×۴۳ میلی‌متر 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 با استفاده از مایع ظرف‌شویی و آب مقطر کاملاً شسته شدند. سپس هر کدام از فیلم‌های شسته شده ابتدا به مدت ۴ دقیقه در داخل محلول اتیلن دی آمین قرار گرفته و سپس با آب مقطر شسته شده و پس از خشک کردن، به مدت ۶ دقیقه داخل محلول Br-PADAP با غلظت ۰/۰۰۰۷ مولار قرار گرفتند. پس از گذشت زمان مذکور، غشاء تهیه شده با مایع ظرف‌شویی و آب مقطر 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.

1 Shimadzu
2 Metrohm
3 Sartorius

۳-۵- تعیین طول موج تجزیه‌ای

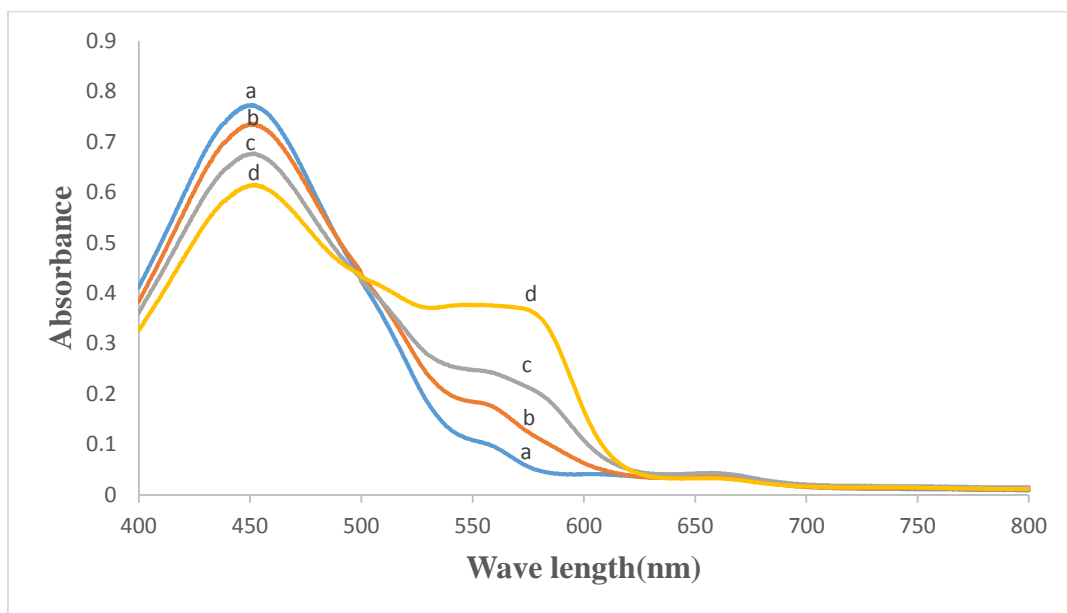
برای تعیین طول موج ماکزیمم جذب ترکیب Br-PADAP تثبیت شده بر روی غشاء و کمپلکس تشکیل شده در حضور سرب (II)، غشای تهیه شده درون سل اسپکتروفوتومتر حاوی محلول شاهد قرار گرفت و طیف جذبی آن در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر ثبت گردید. سپس غشای تهیه شده در سلی که حاوی محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب بافری شده در $\text{pH}=7/50$ قرار گرفت و طیف جذبی آن پس از گذشت ۱۵ دقیقه در ناحیه ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر ثبت گردید. طیف‌های به دست آمده در شکل (۱-۳) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳)-a-طیف جذبی لیگاند Br-PADAP در حالت محلول با غلظت $0/0007$ مولار. b-طیف جذبی ترکیب Br-PADAP تثبیت شده بر روی غشاء. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول $0/0007$ مولار Br-PADAP. c-طیف جذبی کمپلکس Pb-Br-PADAP بر روی غشاء. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول $0/0007$ مولار Br-PADAP و اندازه‌گیری تغییرات جذب در محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) بافری شده در $\text{pH}=7/50$ پس از ۱۵ دقیقه.

با توجه به شکل (۳-۱-a) ماکزیمم جذب مربوط به واکنشگر در حالت محلول در طول موج ۴۴۶ نانومتر مشاهده می‌شود. لیگاند Br-PADAP تثبیت شده بر روی فیلم ماکزیمم جذبی را در طول موج ۴۵۱ 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 ۵۷۵ نانو متر دارد (شکل ۳-۱-۱).
(b). در حضور محلول سرب (II) به علت تشکیل کمپلکس بین لیگاند Br-PADAP تثبیت شده بر روی فیلم و یون‌های سرب (II)، باند جذبی در طول موج ۵۷۵ نانو متر افزایش می‌یابد (شکل ۳-۱-۲). بنابراین می‌توان از تغییرات جذب در طول موج ۵۷۵ نانو متر به عنوان سیگنال تجزیه‌ای استفاده کرد.
بررسی‌های انجام شده نشان دادند که افزایش غلظت سرب (II) در محلول سبب افزایش تشکیل کمپلکس در سطح حسگر شده و باعث افزایش سیگنال تجزیه‌ای می‌گردد. شکل (۳-۲) طیف‌های جذبی حسگرها را پس از قرار گرفتن در غلظت‌های مختلف سرب (II) نشان می‌دهد. همان طوری که از روی شکل مشهود است، سیگنال جذب متناسب با افزایش غلظت سرب (II) افزایش می‌یابد.



شکل (۳-۲)-طیف جذبی حسگرهای ساخته شده در شرایط ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۰۷ مولار Br-PADAP و پس از قرار گرفتن در معرض محلول (a) شاهد و محلول سرب (II) با غلظت‌های (b) ۵، (c) ۱۰ و (d) ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر پس از ۱۵ دقیقه.

۳-۶- روش کار در بهینه سازی و اندازه گیری سرب (II) توسط حسگر

به منظور اندازه گیری سرب (II) توسط حسگر، در مرحله اول غشاء تهیه شده داخل سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد قرار گرفت و جذب آن (جذب پایه) در طول موج ۵۷۵ نانو متر اندازه گیری شد (A_0). پس از گذشت ۱۵ دقیقه مجدداً جذب آن در طول موج ۵۷۵ نانو متر اندازه گیری شد (A_{15}). اختلاف این دو جذب به عنوان جذب شاهد در نظر گرفته شد ($\Delta A_b = A_{15} - A_0$). برای مشاهده تغییرات جذب در حضور سرب (II) یک غشاء جدید درون سل محلول سرب (II) با غلظت مشخص قرار گرفت و جذب آن در طول موج ۵۷۵ نانو متر اندازه گیری شد (A_0) و پس از گذشت ۱۵ دقیقه و تشکیل کمپلکس سرب (II) با واکنشگر Br-PADAP در روی سطح حسگر، جذب در طول موج ۵۷۵ نانو متر اندازه گیری شد (A_{15}). اختلاف این دو جذب به عنوان جذب نمونه در نظر گرفته شد ($\Delta A_s = A_{15} - A_0$). برای به دست آوردن سیگنال های تجزیه ای، جذب شاهد از جذب نمونه کسر گردید ($\Delta A = \Delta A_{\text{نمونه}} - \Delta A_{\text{شاهد}}$). سیگنال به دست آمده مربوط به تشکیل کمپلکس سرب (II) با واکنشگر Br-PADAP بوده و در کلیه مراحل بهینه سازی و اندازه گیری به عنوان سیگنال تجزیه ای استفاده گردید.

۳-۷- بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر حساسیت حسگر

به منظور دستیابی به بهترین حساسیت و در نتیجه بهترین حد تشخیص، متغیرهای مؤثر بر میزان جذب کمپلکس سرب (II) با واکنشگر Br-PADAP در طول موج ۵۷۵ 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 می شوند و فقط پارامتری که باید بهینه شود تغییر می کند.

1 One-at-a-time

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- زمان هیدرولیز

۵- غلظت واکنشگر Br-PADAP

۶- زمان تثبیت

۷- قدرت یونی

۸- زمان پاسخ

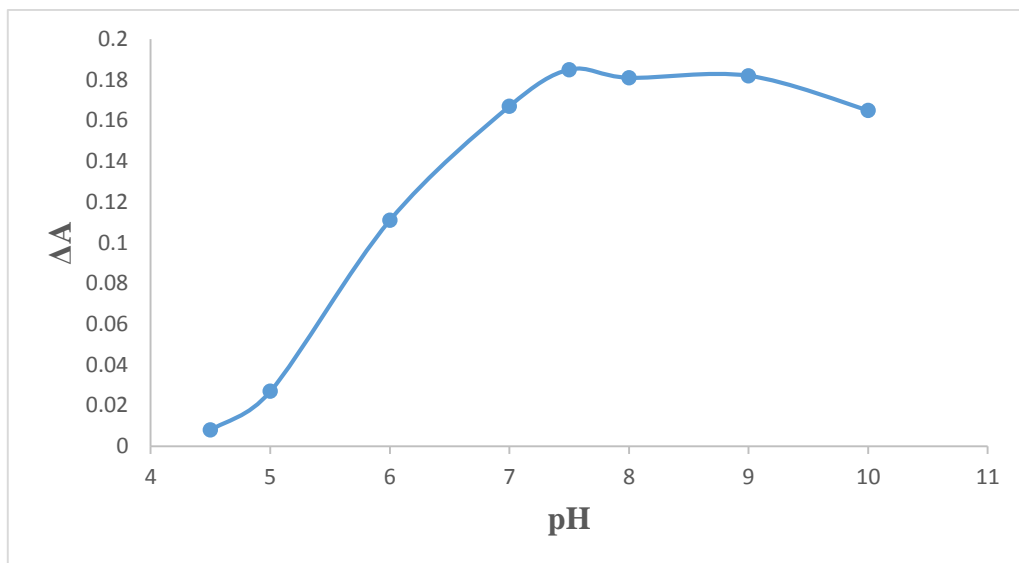
۳-۷-۱ بررسی اثر pH

به منظور بررسی اثر pH در تعیین سرب (II) محلول‌های ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب بافری شده در ناحیه ۴/۵-۱۰/۰ تهیه شدند. برای تهیه محلول نمونه، ۱/۰ میلی‌لیتر از بافر به همراه ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) به بالن‌های حجمی ۱۰/۰ میلی‌لیتری منتقل شده و سپس تا خط نشانه با آب مقطر به حجم رسانده شدند. پس از تهیه محلول‌های سرب (II)، اندازه‌گیری هرکدام از آن‌ها به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۶) انجام شد. نتایج حاصل از بررسی در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همان طور که داده‌های تجربی به دست آمده نشان می‌دهند در ناحیه ۷/۵-۹/۰ بیشترین سیگنال تجزیه‌ای مشاهده می‌شود. در pH های پایین‌تر احتمالاً به دلیل پروتونه شدن واکنشگر Br-PADAP 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

Br-PADAP تثبیت شده بر روی فیلم برای واکنش با یون‌های سرب (II) رقابت وجود دارد و در نتیجه امکان تشکیل کمپلکس سرب (II)-Br-PADAP کاهش یافته و نهایتاً سیگنال تجزیه‌ای و حساسیت کاهش می‌یابد. بنابراین در اندازه‌گیری‌های بعدی محلول‌های سرب (II) در $pH=7/50$ بافری شده و به کار برده شدند.

جدول (۲-۳)- نتایج حاصل از بررسی pH

محلول سرب (II) pH	ΔA در ۵۷۵ نانومتر
۴/۵	۰/۰۰۸
۵/۰	۰/۰۲۷
۶/۰	۰/۱۱۱
۷/۰	۰/۱۶۷
۷/۵	۰/۱۸۵
۸/۰	۰/۱۸۱
۹/۰	۰/۱۸۲
۱۰/۰	۰/۱۶۵



شکل (۳-۳)- اثر تغییرات pH بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۰۷ مولار Br-PADAP و اندازه‌گیری تغییرات جذب در طول موج ۵۷۵ نانو متر در محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) پس از ۱۵ دقیقه.

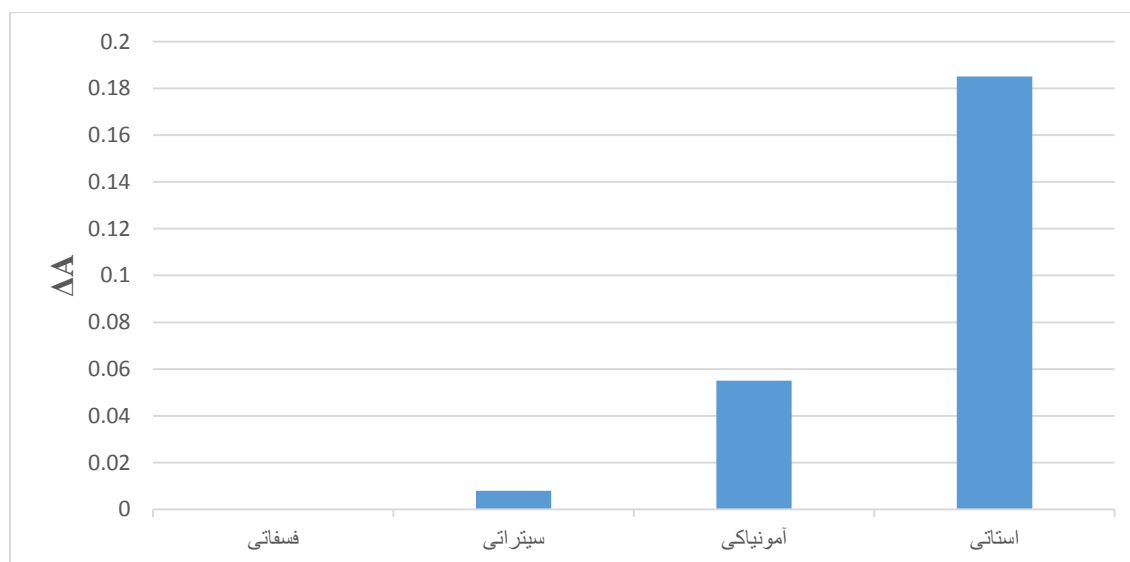
۳-۷-۲- بررسی نوع بافر در اندازه‌گیری سرب (II)

برای بررسی نوع بافر بر شدت جذب، بافرهای مختلف با $\text{pH}=7/50$ مطابق روش به کار گرفته شده در بهینه سازی pH مورد آزمایش قرار گرفتند. ابتدا محلول‌های بافر $\text{pH}=7/50$ آمونیاکی، سیتراتی، فسفات‌ی و استاتی تهیه شدند. برای بررسی اثر نوع بافر به این صورت عمل شد که برای تهیه نمونه ۵/۰ میلی‌لیتر از محلول ۴۰ میلی‌گرم سرب (II) و ۱/۰ میلی‌لیتر از بافر $\text{pH}=7/50$ مورد نظر به یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتر 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 سرب اضافه نشد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳)-۴ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که سیگنال تجزیه‌ای در محلول بافر استاتی $\text{pH}=7/50$ بیشترین مقدار را دارد و برای ادامه اندازه‌گیری‌ها از بافر استاتی برای تنظیم pH محلول سرب (II) استفاده گردید. علت کم بودن سیگنال تجزیه‌ای در محلول بافر آمونیاکی احتمالاً به دلیل تشکیل کمپلکس بین آمونیاک و سرب (II) در محلول می‌باشد که باعث می‌شود که غلظت سرب (II) برای واکنش با واکنشگر Br-PADAP تثبیت شده بر روی فیلم کاهش یابد و سیگنال تجزیه‌ای کاهش

می‌یابد [۶۲]. در محلول بافر سیتراتی نیز یون‌های سرب (II) با سیترات کمپلکس می‌دهند ولی کمپلکس حاصل نسبت به کمپلکس آمونیاکی قوی تر می‌باشد به همین خاطر مقدار یون‌های سرب (II) آزاد شده در محلول کمتر از زمانی است که از بافر آمونیاکی استفاده می‌شود و سیگنال تجزیه‌ای کوچکتر است [۶۳]. بافر فسفات‌ی از طریق پوشش یون‌های سرب (II) مانع تشکیل کمپلکس شده و باعث صفر شدن سیگنال‌های تجزیه‌ای می‌شود [۶۴].

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

نوع بافر	ΔA در ۵۷۵ نانو متر
سیترات	۰/۰۰۸
فسفات	۰/۰۰۰
استاتی	۰/۱۸۵
آمونیاک	۰/۰۵۵



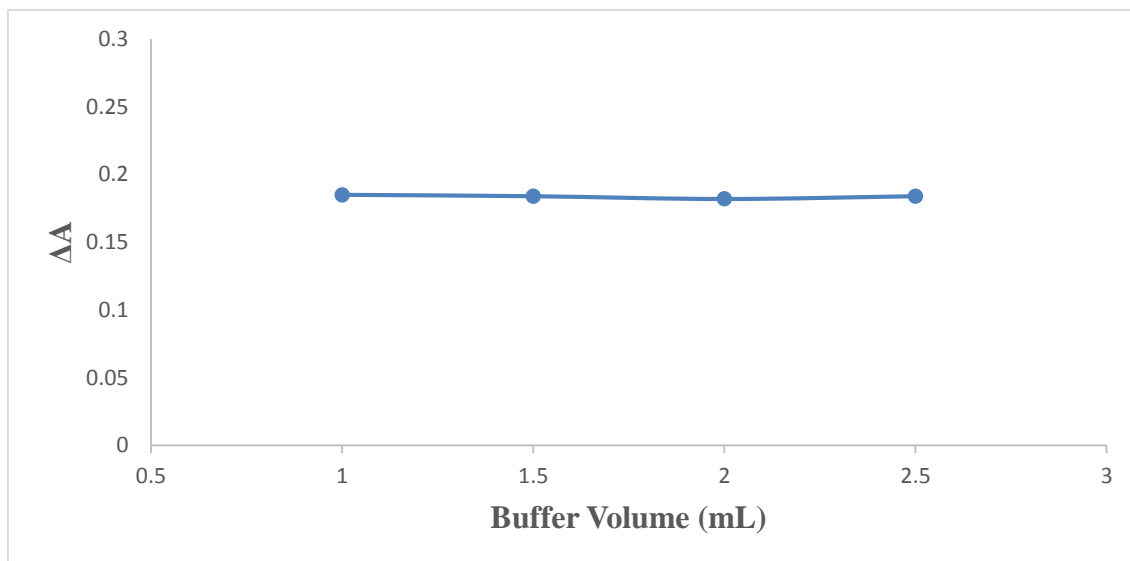
شکل (۳-۴)- اثر نوع بافر بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه تثبیت در محلول ۰/۰۰۰۷ مولار Br-PADAP و اندازه‌گیری تغییرات جذب در طول موج ۵۷۵ نانو متر در محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب پس از ۱۵ دقیقه.

۳-۷-۳- بررسی حجم بافر در اندازه‌گیری سرب (II)

برای بررسی حجم بافر بر شدت جذب سرب (II)، حجم‌های مختلفی از بافر استاتی با $\text{pH}=7/50$ مطابق روش به کار رفته در بهینه سازی pH مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۵) آورده شده است. همان طور که داده‌های تجربی نشان می‌دهند حجم بافر بر روی شدت جذب سرب (II)، بی تاثیر است. برای اطمینان از کافی بودن ظرفیت بافری، حجم بافر برابر $1/0$ میلی لیتر برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

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

حجم بافر (میلی لیتر)	ΔA در 575 نانو متر
$1/0$	$0/185$
$1/5$	$0/184$
$2/0$	$0/182$
$2/5$	$0/184$
$3/0$	$0/181$



شکل (۳-۵)- اثر حجم بافر بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول ۰/۰۰۰۷ مولار Br-PADAP و اندازه‌گیری تغییرات جذب در طول موج ۵۷۵ نانو متر در محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب پس از ۱۵ دقیقه.

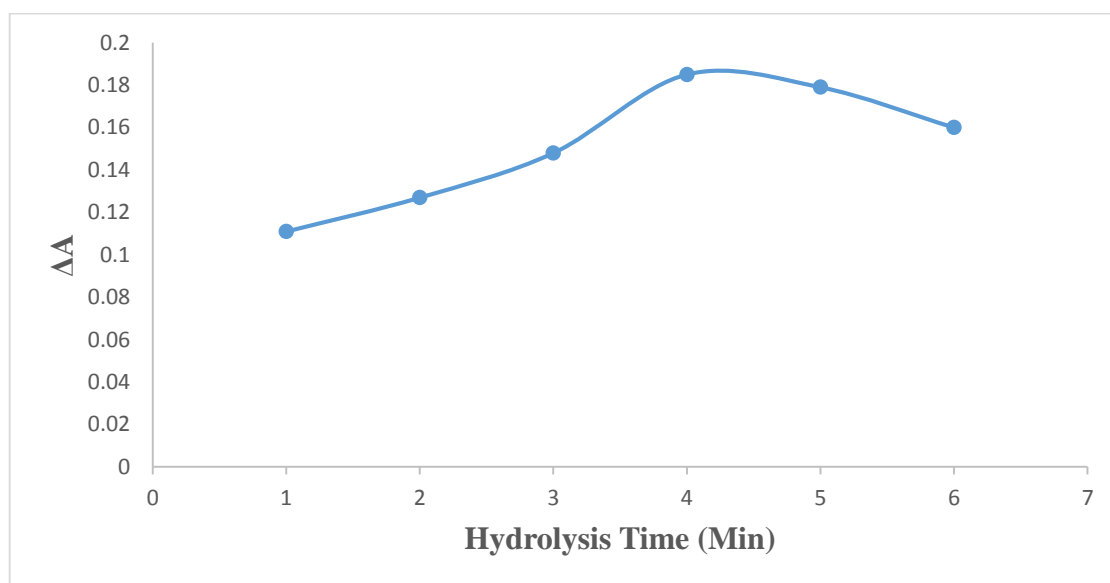
۳-۷-۴ - بررسی اثر زمان هیدرولیز

به منظور بررسی اثر زمان هیدرولیز، فیلم‌های رنگ‌بری شده به طور جداگانه در محلول اتیلن دی آمین در محدوده زمانی ۱-۶ دقیقه قرار گرفتند. سپس به منظور تثبیت، فیلم‌های هیدرولیز شده پس از شستشو با آب مقطر و خشک شدن به مدت ۶ دقیقه در محلول Br-PADAP با غلظت 10^{-4} مولار $7/0 \times 10^{-4}$ قرار گرفتند. برای تهیه محلول نمونه $5/0$ میلی‌لیتر از محلول 40 میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) و $1/0$ میلی‌لیتر از بافر استاتی $pH=7/50$ به یک بالن حجمی 10 میلی‌لیتر 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 سرب اضافه نگردید. غشاهای تهیه شده با زمان‌های هیدرولیز متفاوت به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) در محلول نمونه و شاهد قرار گرفتند و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۶) آمده است. با توجه به داده‌های تجربی با افزایش زمان هیدرولیز از $1/0$ تا $3/0$ دقیقه، سیگنال‌های تجزیه‌ای افزایش یافته و پس از $4/0$ دقیقه سیگنال تجزیه‌ای شروع به کم شدن می‌کند. در زمان‌های بیشتر از $4/0$

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 ۴ دقیقه برای هیدرولیز به عنوان زمان بهینه انتخاب شد و در کلیه مراحل بعدی برای تهیه غشاء از این مدت زمان برای هیدرولیز استفاده گردید.

جدول (۵-۳)- نتایج حاصل از بررسی زمان هیدرولیز

زمان هیدرولیز (دقیقه)	ΔA در ۵۷۵ نانومتر
۱/۰	۰/۱۱۱
۲/۰	۰/۱۲۷
۳/۰	۰/۱۴۸
۴/۰	۰/۱۸۵
۵/۰	۰/۱۷۹
۶/۰	۰/۱۶۰



شکل (۶-۳)- اثر زمان هیدرولیز بر حساسیت حسگر. شرایط: هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین در محدوده زمانی ۶-۱ دقیقه، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول واکنشگر Br-PADAP با غلظت $7/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب پس از ۱۵ دقیقه.

۳-۷-۵- بررسی اثر غلظت واکنشگر Br-PADAP

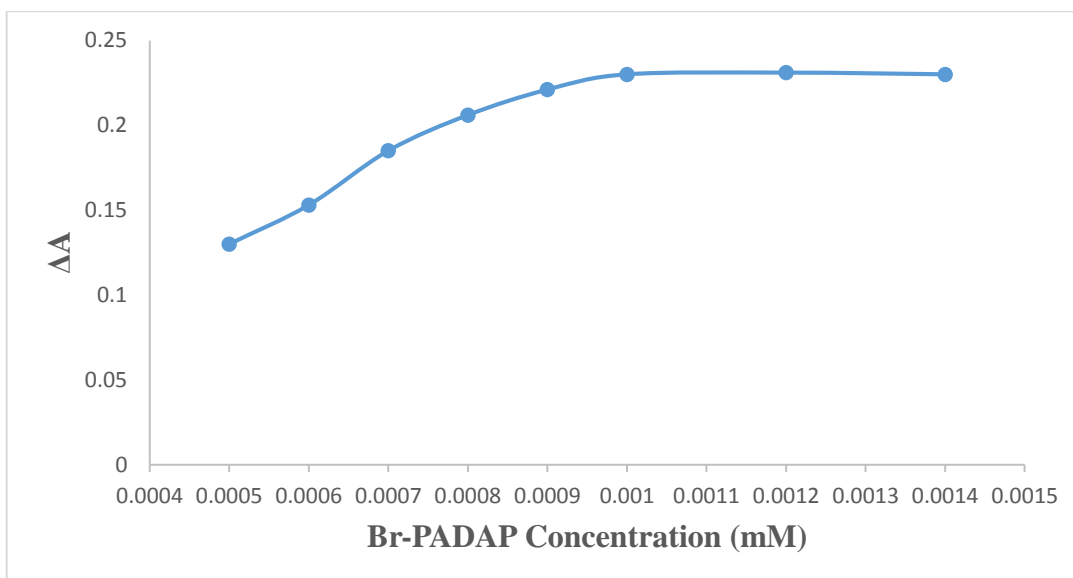
اثر غلظت واکنشگر Br-PADAP بر روی سیگنال تجزیه‌ای در ناحیه غلظتی $10^{-3} \times 1/4$ -
 $10^{-4} \times 5/0$ مولار از واکنشگر، مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا فیلم‌های رنگ بری شده به مدت ۴ دقیقه در اتیلن دی آمین قرار گرفتند. پس از هیدرولیز، فیلم‌ها با آب مقطر شسته و خشک شدند و سپس در محلول واکنشگر با غلظت مورد نظر به مدت ۶ 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 Br-PADAP، محلول‌های نمونه و شاهد به صورت زیر تهیه شدند.

برای تهیه محلول نمونه $5/0$ میلی لیتر از محلول 40 میلی گرم بر لیتر سرب (II) و $1/0$ میلی لیتر از بافر استاتی با $pH=7/50$ به یک بالن حجمی 10 میلی لیتر منتقل و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق شد و سپس به یک بالن با حجم 10 میلی لیتر منتقل شد. محلول شاهد هم مثل محلول نمونه تهیه شد با این تفاوت که به آن محلول سرب اضافه نگردید. سپس مطابق روش ارائه شده در بخش (۳-۵) سیگنال‌های شاهد و نمونه اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۷) آمده است.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت واکنشگر Br-PADAP از $5/0 \times 10^{-4}$ مولار تا $1/0 \times 10^{-3}$ مولار، سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته و بعد از آن سیگنال تجزیه‌ای ثابت باقی می‌ماند. دلیل این امر می‌تواند این باشد که با افزایش غلظت واکنشگر تا $1/0 \times 10^{-3}$ مولار، به دلیل این که مقدار بیشتری از Br-PADAP بر سطح فیلم تثبیت می‌شود، میزان تشکیل کمپلکس نیز بیشتر شده و بنابراین سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های بیشتر از $1/0 \times 10^{-3}$ مولار احتمالاً به دلیل این که سطح فیلم پلیمری کاملاً از واکنشگر اشباع شده، در نتیجه افزایش غلظت واکنشگر تاثیری بر روی حساسیت ندارد. برای اطمینان از کافی بودن غلظت واکنشگر، غلظت $1/2 \times 10^{-3}$ مولار Br-PADAP به عنوان غلظت بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد.

جدول (۶-۳)- نتایج حاصل از بررسی غلظت واکنشگر Br-PADAP

غلظت واکنشگر Br-PADAP (میلی مولار)	ΔA در ۵۷۵ نانو متر
۰/۵	۰/۱۳۰
۰/۶	۰/۱۵۳
۰/۷	۰/۱۸۵
۰/۸	۰/۲۰۶
۰/۹	۰/۲۲۷
۱/۰	۰/۲۳۰
۱/۲	۰/۲۳۱
۱/۴	۰/۲۳۰



شکل (۷-۳)- اثر غلظت واکنشگر Br-PADAP بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۶ دقیقه زمان تثبیت در محلول Br-PADAP در ناحیه غلظتی $1/4 \times 10^{-3}$ - $5/0 \times 10^{-4}$ مولار و ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب پس از ۱۵ دقیقه.

۳-۷-۶- بررسی اثر زمان تثبیت Br-PADAP بر روی غشاء

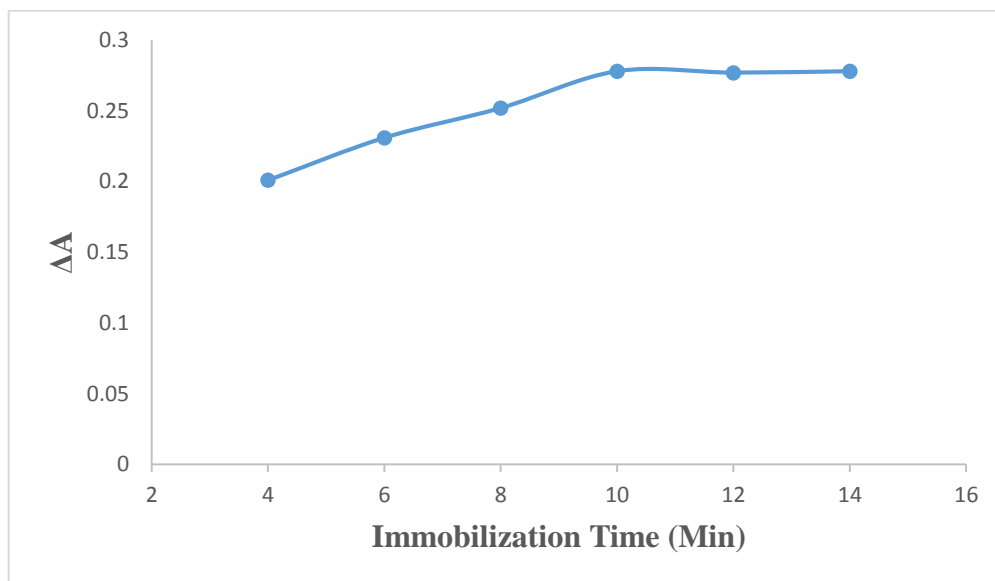
به منظور بررسی اثر زمان تثبیت، فیلم‌های رنگ‌بری شده به مدت ۴ دقیقه در اتیلن دی آمین قرار گرفتند. پس از هیدرولیز، فیلم‌ها با آب مقطر شسته و خشک شده سپس در بازه زمانی ۴-۱۴

دقیقه در محلول Br-PADAP با غلظت $10^{-3} \times 1/2$ مولار و حجم ۱۰ میلی لیتر قرار گرفتند. سپس سیگنال تجزیه‌ای آن‌ها در حضور یون‌های سرب (II) اندازه‌گیری گردید. برای تهیه محلول نمونه ۵/۰ میلی لیتر از محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) و ۱/۰ میلی لیتر از بافر استاتی $pH=7/50$ 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 گردید با این تفاوت که به آن سرب اضافه نشد. سپس غشاهای تهیه شده با زمان‌های تثبیت متفاوت به مدت ۱۵ 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 (۳-۷) و شکل (۳-۸) آمده است.

از داده‌های تجربی مشخص است که سیگنال تجزیه‌ای تا زمان تثبیت ۱۰ دقیقه ثابت و از آن به بعد ثابت می‌ماند و اینطور به نظر می‌رسد که در مدت ۱۰ دقیقه بیشترین مقدار واکنشگر بر روی غشاء پلیمری نشسته و بعد از این مدت مکان فعالی جهت ایجاد پیوند Br-PADAP با پلیمر سلولز باقی نمی‌ماند. بنابراین جهت حصول اطمینان زمان ۱۲ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای تثبیت واکنشگر بر روی غشاء انتخاب و در کلیه مراحل بعدی برای تهیه غشاء از این زمان استفاده گردید.

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

زمان تثبیت (دقیقه)	ΔA در ۵۷۵ نانو متر
۴/۰	۰/۲۰۱
۶/۰	۰/۲۳۱
۸/۰	۰/۲۵۲
۱۰/۰	۰/۲۷۸
۱۲/۰	۰/۲۷۷
۱۴/۰	۰/۲۷۸



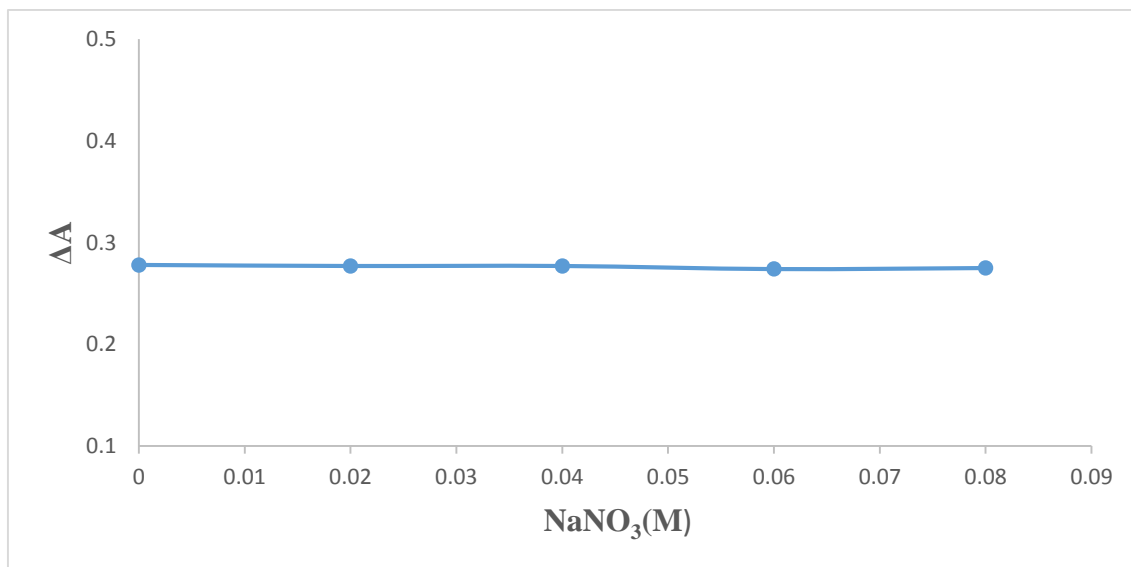
شکل (۸-۳) اثر زمان تثبیت بر حساسیت حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، تثبیت در زمان‌های ۴-۱۴ دقیقه در محلول واکنشگر با غلظت $1/2 \times 10^{-2}$ مولار و در محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب پس از ۱۵ دقیقه.

۷-۷-۳- بررسی اثر قدرت یونی

پارامتر دیگری که می‌تواند بر میزان جذب کمپلکس سرب (II) با Br-PADAP تاثیر گذار باشد، اثر قدرت یونی است و به منظور بررسی قدرت یونی، از محلول سدیم نیترات استفاده شد. در یک بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری ۵/۰ میلی‌لیتر محلول ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II)، ۱/۰ میلی‌لیتر محلول بافر استاتی با $pH=7/50$ و حجم‌های متفاوتی از محلول سدیم نیترات ۱/۰ مولار و در نهایت تا خط نشانه با آب مقطر رقیق شد. محلول شاهد هم مثل محلول نمونه تهیه گردید با این تفاوت که به آن سرب و سدیم نیترات اضافه نشد. سپس حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه به طور جداگانه مطابق روش ذکر شده در بخش (۵-۳)، در حضور محلول‌های فوق قرار گرفتند و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل برای هر غشاء ثبت گردید. نتایج تجربی در جدول (۸-۳) و شکل (۹-۳) نشان داده شده است. با توجه به داده‌های تجربی که بیانگر سیگنال‌های تجزیه‌ای ثابت است و بنابراین قدرت یونی تاثیری بر عملکرد حسگرها ندارد.

جدول (۸-۳)- نتایج حاصل از بررسی اثر قدرت یونی

غلظت سدیم نیترات (مولار)	ΔA در ۵۷۵ نانومتر
۰/۰۰	۰/۲۷۸
۰/۰۲	۰/۲۷۷
۰/۰۴	۰/۲۷۷
۰/۰۶	۰/۲۷۴
۰/۰۸	۰/۲۷۵



شکل (۹-۳)- بررسی اثر قدرت یونی بر حساسیت حسگر. استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه پس از قرار گرفتن در معرض محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II)، در حضور سدیم نیترات در محدوده غلظتی ۰/۰۰-۰/۰۸ مولار.

۸-۷-۳- بررسی زمان پاسخ حسگر

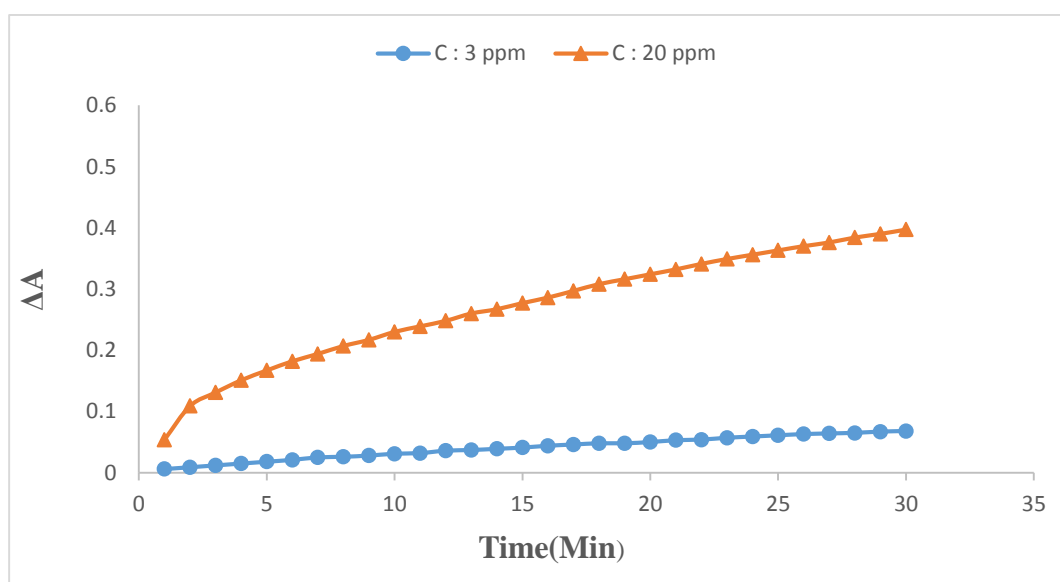
به منظور بررسی زمان پاسخ حسگر، حسگر تهیه شده در شرایط بهینه، در دامنه زمانی ۱-۳۰ دقیقه در تماس با محلول سرب (II) با غلظت‌های ۳ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر قرار داده شدند و طیف زمانی آن‌ها در طی این مدت ثبت گردید. برای تهیه محلول‌های نمونه با غلظت‌های ۳ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب ۰/۷۵ و ۵/۰ میلی لیتر از محلول ۴۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) و ۱/۰ میلی لیتر از

بافر استاتی $pH=7/50$ به طور جداگانه به بالن‌های حجمی ۱۰ میلی‌لیتری 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 سرب اضافه نگردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۹-۳) و شکل (۳-۱۰) آمده است. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان گفت که، با افزایش مدت زمان تماس حسگر با محلول سرب (II)، تقریباً تا زمان ۲۰ دقیقه سیگنال تجزیه‌ای افزایش و از ۲۰ دقیقه به بعد سیگنال تجزیه‌ای با شیب کمتری افزایش می‌یابد. به منظور بررسی بیشتر، نمودارهای کالیبراسیون علاوه بر مدت زمان ۱۰ دقیقه در زمان‌های ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه نیز رسم شدند و با توجه به این نمودارها دامنه خطی در زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه ثابت و حد تشخیص، کاهش چشم‌گیری ندارد، لذا زمان پاسخ ۱۵ دقیقه در اندازه‌گیری‌های بعدی در نظر گرفته شد.

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

ΔA در ۵۷۵ نانومتر در محلول‌های سرب با غلظت‌های		زمان پاسخ (دقیقه)
۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II)	۳ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II)	
۰/۰۵۴	۰/۰۰۶	۱
۰/۱۰۹	۰/۰۰۹	۲
۰/۱۳۱	۰/۰۱۲	۳
۰/۱۵۱	۰/۰۱۵	۴
۰/۱۶۷	۰/۰۱۸	۵
۰/۱۸۲	۰/۰۲۱	۶
۰/۱۹۴	۰/۰۲۵	۷
۰/۲۰۷	۰/۰۲۶	۸
۰/۲۱۷	۰/۰۲۸	۹
۰/۲۳۰	۰/۰۳۱	۱۰
۰/۲۳۹	۰/۰۳۲	۱۱
۰/۲۴۸	۰/۰۳۶	۱۲
۰/۲۶۰	۰/۰۳۷	۱۳

۰/۲۶۷	۰/۰۳۹	۱۴
۰/۲۷۷	۰/۰۴۱	۱۵
۰/۲۸۶	۰/۰۴۴	۱۶
۰/۲۹۷	۰/۰۴۶	۱۷
۰/۳۰۸	۰/۰۴۸	۱۸
۰/۳۱۶	۰/۰۴۸	۱۹
۰/۳۲۴	۰/۰۵۰	۲۰
۰/۳۳۲	۰/۰۵۳	۲۱
۰/۳۴۱	۰/۰۵۴	۲۲
۰/۳۴۹	۰/۰۵۷	۲۳
۰/۳۵۶	۰/۰۵۹	۲۴
۰/۳۶۳	۰/۰۶۱	۲۵
۰/۳۷۰	۰/۰۶۳	۲۶
۰/۳۷۶	۰/۰۶۴	۲۷
۰/۳۸۴	۰/۰۶۵	۲۸
۰/۳۹۰	۰/۰۶۷	۲۹
۰/۳۹۷	۰/۰۶۸	۳۰



شکل (۳-۱۰)- بررسی اثر زمان پاسخ حسگر. شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در اتیلن دی آمین، ۱۲ دقیقه زمان تثبیت در

محلول $10^{-3} \times 1/2$ مولار Br-PADAP و ۳ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II).

۳-۷-۹- نتایج حاصل از بهینه سازی یک متغیر در زمان

نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر روی حساسیت حسگر به روش یک متغیر در یک زمان، در جدول (۳-۱۰) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۰): نتایج حاصل از بهینه سازی یک متغیر در زمان برای اندازه گیری سرب (II).

پارامتر	مقدار بهینه
pH	۷/۵۰
نوع بافر	استاتی
حجم بافر (میلی لیتر)	۱/۰۰
زمان هیدرولیز (دقیقه)	۴
غلظت واکنشگر Br-PADAP (میلی مولار)	۱/۲۰
زمان تثبیت (دقیقه)	۱۲
زمان پاسخ (دقیقه)	۱۵

۳-۸- رسم منحنی کالیبراسیون

پس از دستیابی به شرایط بهینه حسگر در اندازه گیری سرب (II)، منحنی کالیبراسیون در این شرایط و در زمان های مختلف از پاسخ حسگر رسم گردید. به منظور به دست آوردن داده های لازم برای رسم منحنی کالیبراسیون، ابتدا حسگرهایی در شرایط بهینه مطابق با روش ذکر شده در بخش (۳-۴) ساخته شدند. همانطور که قبلاً نیز بیان شد، ابتدا چند اندازه گیری در محلول شاهد طبق روش توضیح داده شده در بخش (۳-۵) انجام شد و تغییرات جذب حسگرها در طول موج ۵۷۵ نانومتر در زمان های پاسخ ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه ثبت گردید. سپس محلول های استاندارد از سرب (II) در غلظت های مختلف و بافری شده با استفاده از یک میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 7.50$ تهیه گردید و سیگنال های تجزیه ای هر کدام از این محلول های استاندارد با استفاده از یک حسگر جداگانه در طول موج ۵۷۵ نانومتر و در زمان های مختلف اندازه گیری شد. نتایج تجربی حاصل آن در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

جدول (۳-۱۱) : اطلاعات منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II)

سیگنال تجزیه‌ای حسگر در زمان‌های پاسخ مختلف				غلظت محلول سرب (میلی گرم بر لیتر) (
۲۵ دقیقه	۲۰ دقیقه	۱۵ دقیقه	۱۰ دقیقه	
۰/۰۱۲	۰/۰۱۲	۰/۰۱۰	۰/۰۱۱	۰/۵۰
۰/۰۲۱	۰/۰۱۸	۰/۰۱۶	۰/۰۱۵	۱/۰۰
۰/۰۶۲	۰/۰۵۳	۰/۰۴۴	۰/۰۳۴	۳/۰۰
۰/۰۹۹	۰/۰۸۴	۰/۰۶۹	۰/۰۵۳	۵/۰۰
۰/۱۹۲	۰/۱۶۴	۰/۱۲۶	۰/۰۹۳	۱۰/۰
۰/۲۸۴	۰/۲۴۳	۰/۲۰۱	۰/۱۵۲	۱۵/۰
۰/۳۵۲	۰/۳۲۴	۰/۲۷۶	۰/۲۱۳	۲۰/۰
۰/۳۹۰	۰/۳۴۰	۰/۲۸۵	۰/۲۱۶	۲۲/۰
۰/۴۳۰	۰/۳۸۲	۰/۳۲۴	۰/۲۵۴	۲۵/۰
۰/۴۴۶	۰/۴۰۸	۰/۳۵۷	۰/۲۹۵	۳۰/۰
۰/۴۸۰	۰/۴۳۱	۰/۳۷۴	۰/۳۰۷	۳۵/۰
۰/۴۹۳	۰/۴۵۶	۰/۴۰۶	۰/۳۲۷	۴۰/۰

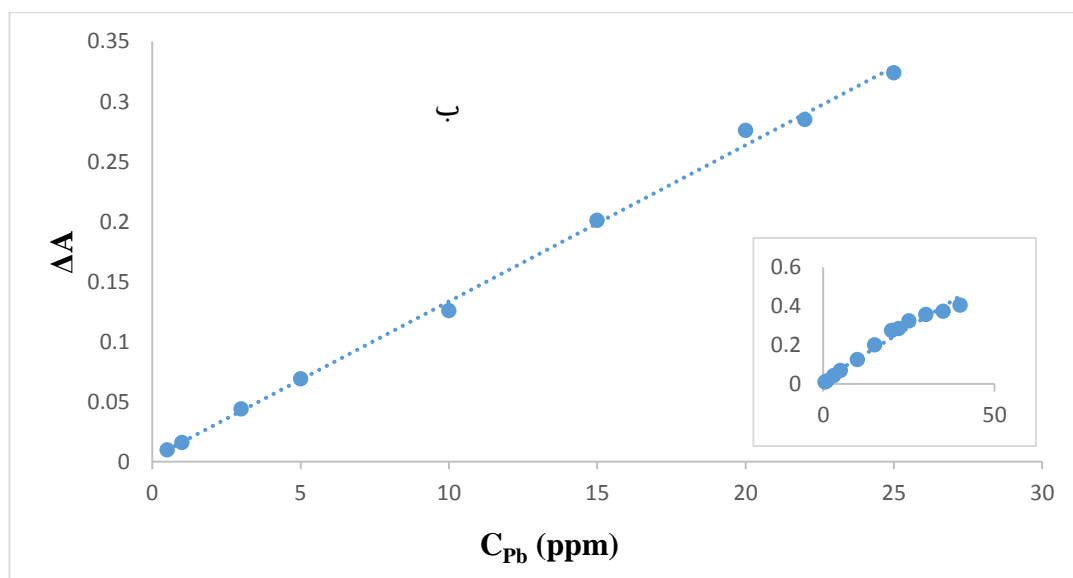
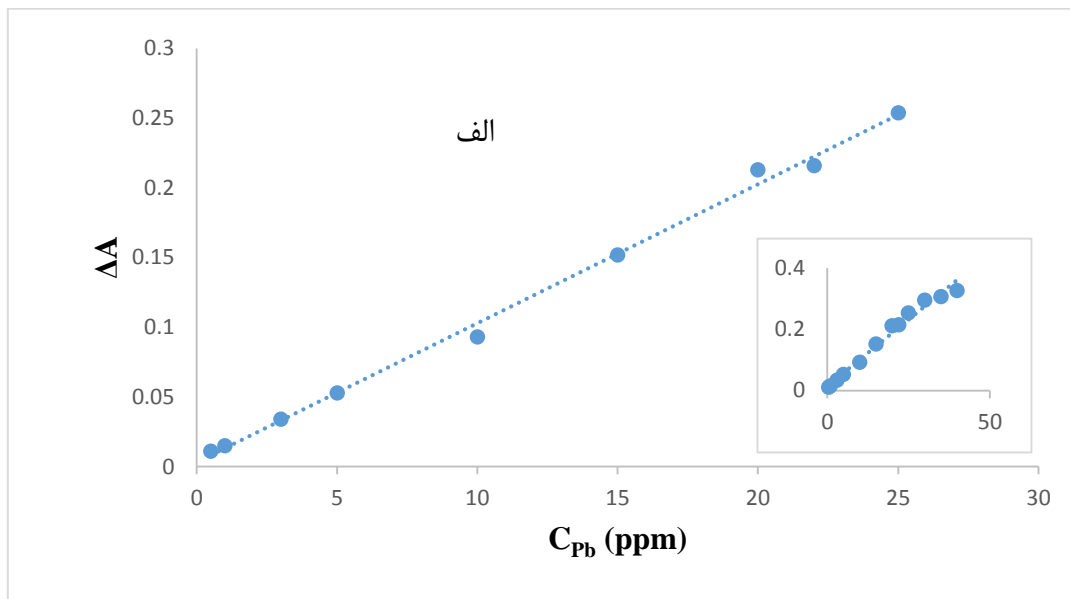
در نهایت نمودار سیگنال‌های تجزیه ای به دست آمده نسبت به غلظت سرب (II) در زمان‌های مختلف، به عنوان منحنی کالیبراسیون رسم شد که این نمودارها در شکل‌های (۳-۱۱) و (۳-۱۲) نشان داده شده است. همانطور که از شکل‌ها مشخص است، در شرایط بهینه، در محدوده غلظتی

۰/۵۰ - ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II)، در تمام زمان‌ها، رابطه خطی مناسبی میان سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت سرب (II) وجود دارد که با استفاده از روش حداقل مربعات، معادله رگرسیون برای این محدوده از غلظت سرب (II) در زمان‌های مختلف به صورت زیر به دست آمد:

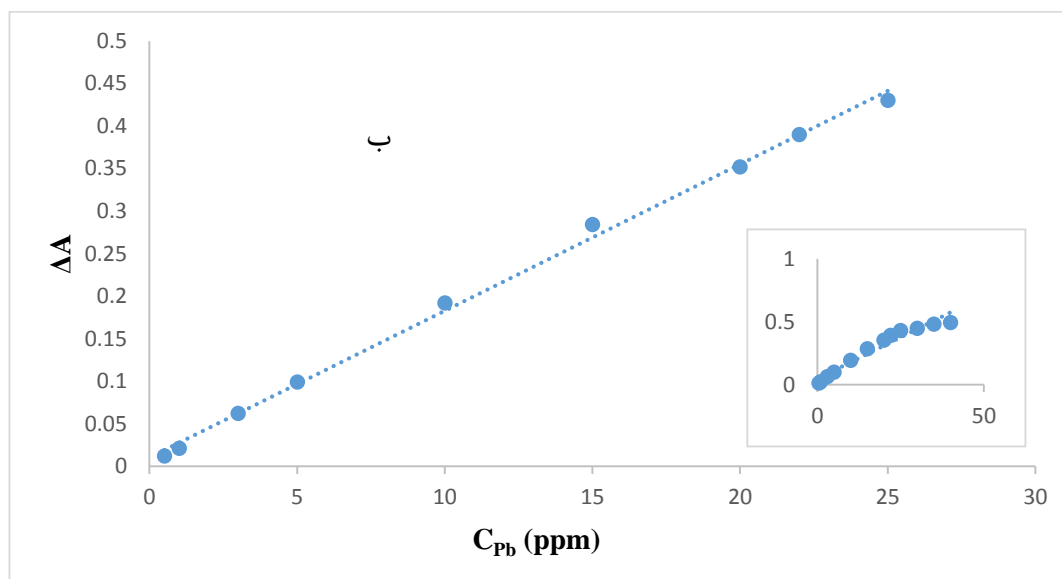
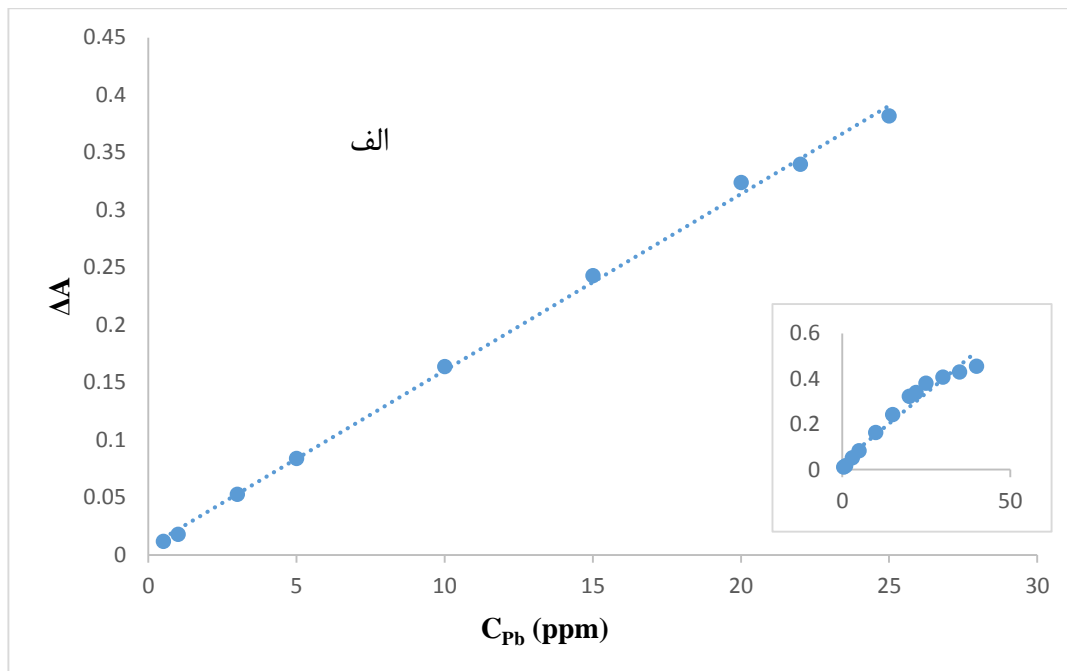
جدول (۳-۱۲): معادلات رگرسیون منحنی کالیبراسیون در زمان‌های پاسخ مختلف

R^2	معادله رگرسیون	زمان (دقیقه)
۰/۹۹۶۳	$\Delta A = ۰/۰۱۰۰ C + ۰/۰۰۳۳$	۱۰
۰/۹۹۷۹	$\Delta A = ۰/۰۱۳۰ C + ۰/۰۰۳۴$	۱۵
۰/۹۹۸۴	$\Delta A = ۰/۰۱۵۴ C + ۰/۰۰۶۸$	۲۰
۰/۹۹۷۵	$\Delta A = ۰/۰۱۷۲ C + ۰/۰۱۰۳$	۲۵

در روابط فوق ΔA نشان دهنده سیگنال تجزیه‌ای است که در واقع از اختلاف میان کاهش جذب در محلول سرب (II) و کاهش جذب در محلول شاهد در طول موج ۵۷۵ نانومتر حاصل شده است و C نیز غلظت سرب (II) بر حسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد.



شکل (۳-۱۱): منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II). شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۱۲ دقیقه تثبیت در محلول ۱/۲۰ میلی مولار Br-PADAP، اندازه گیری سرب در pH = ۷/۵۰ (الف) پس از ۱۰ دقیقه و (ب) پس از ۱۵ دقیقه



شکل (۳-۱۲): منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۰/۵۰ تا ۲۵/۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II). شرایط: ۴ دقیقه هیدرولیز در محلول اتیلن دی آمین، ۱۲ دقیقه تثبیت در محلول ۱/۲۰ میلی مولار Br-PADAP، اندازه گیری سرب در pH = ۷/۵۰. الف) پس از ۲۰ دقیقه و ب) پس از ۲۵ دقیقه

۳-۹- حد تشخیص روش

کمترین غلظت نمونه که توسط یک روش پیشنهادی در سطح اطمینان معینی قابل آشکارسازی است، حد تشخیص آن روش نامیده می‌شود. حد تشخیص روش طبق معادله زیر قابل محاسبه است:

$$LOD = \frac{3S_{bl}}{m} \quad (۲-۳)$$

در رابطه فوق S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون می‌باشد.

برای محاسبه حد تشخیص روش، ده حسگر در شرایط بهینه ساخته شدند. ابتدا جذب پایه آن‌ها در سل حاوی محلول شاهد در طول موج ۵۷۵ نانومتر خوانده شد. پس از آن حسگرها به صورت جداگانه در مدت زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه درون محلول شاهد قرار گرفتند و سپس دوباره درون سل اسپکتروفتومتر حاوی محلول شاهد قرار گرفتند و افزایش جذب در طول موج ۵۷۵ نانومتر ثبت گردید. افزایش جذب در این طول موج به عنوان سیگنال شاهد در نظر گرفته شد. میانگین سیگنال‌های شاهد، انحراف استاندارد سیگنال‌های شاهد و حد تشخیص محاسبه شده در زمان‌های پاسخ مختلف با استفاده از رابطه (۳-۱) در جدول (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۱۳): حد تشخیص روش

زمان (دقیقه)	میانگین سیگنال شاهد	انحراف استاندارد سیگنال شاهد	حد تشخیص (میلی گرم بر لیتر)
۱۰	۰/۰۰۱۰	۰/۰۰۰۷	۰/۲۱
۱۵	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۵	۰/۱۲
۲۰	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۴	۰/۰۸
۲۵	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۵	۰/۰۹

۳-۱۰- بررسی دقت و صحت روش

به منظور بررسی دقت و صحت روش، با توجه به دامنه خطی روش، محلول‌های استاندارد از سرب با غلظت‌های ۲/۵، ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شدند و با استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه، ۵ اندازه‌گیری تکراری در هر غلظت صورت گرفت و در هر مورد سیگنال به دست آمده ثبت گردید. قبل از آن چند اندازه‌گیری روی محلول شاهد نیز انجام شد. در نهایت سیگنال تجزیه‌ای حاصل برای هر اندازه‌گیری محاسبه گردید. لازم به ذکر است که در اینجا نیز سیگنال‌های تجزیه‌ای در زمان‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه به دست آمدند. پس از آن با استفاده از معادلات به دست آمده از رسم منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل سیگنال‌های تجزیه‌ای، انحراف استاندارد نسبی و درصد بازیابی برای هر غلظت محاسبه شد.

مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۵ اندازه‌گیری، ۲/۷۸ می‌باشد. بررسی آزمون t نشان می‌دهد که میان غلظت سرب اندازه‌گیری شده و غلظت واقعی سرب موجود در محلول، تفاوت معناداری وجود ندارد و روش دارای خطای سیستماتیک یا خطای معین نمی‌باشد. نتایج حاصل در جدول (۳-۱۴) نشان داده شده است که این نتایج نشان دهنده دقت و صحت خوب روش می‌باشند.

جدول (۳-۱۴): بررسی دقت و صحت روش

درصد بازیابی	مقدار t محاسبه شده	% RSD (n = ۵)	غلظت سرب اندازه گیری شده (میلی گرم بر لیتر)	زمان (دقیقه)	غلظت سرب (میلی گرم بر میلی لیتر)
۹۶/۰	۲/۲۴	۴/۲	۲/۴ ± ۰/۱	۱۰	۲/۵
۱۰۰	۰/۰	۴/۰	۲/۵ ± ۰/۱	۱۵	
۹۶/۰	۲/۲۴	۴/۲	۲/۴ ± ۰/۱	۲۰	
۹۶/۰	۲/۲۴	۴/۲	۲/۴ ± ۰/۱	۲۵	
۹۹/۰	۱/۱۲	۲/۰	۹/۹ ± ۰/۲	۱۰	۱۰/۰
۹۹/۰	۱/۱۲	۲/۰	۹/۹ ± ۰/۲	۱۵	
۱۰۱	۱/۱۲	۰/۹۹	۱۰/۱ ± ۰/۱	۲۰	
۱۰۱	۱/۱۲	۰/۹۹	۱۰/۱ ± ۰/۱	۲۵	
۱۰۱	۱/۴۹	۱/۵	۲۰/۲ ± ۰/۳	۱۰	۲۰/۰
۱۰۱/۵	۳/۳۵	۰/۹۸	۲۰/۳ ± ۰/۲	۱۵	
۱۰۱/۵	۳/۳۵	۰/۹۸	۲۰/۳ ± ۰/۲	۲۰	
۹۹/۵	۱/۱۲	۱/۰	۱۹/۹ ± ۰/۲	۲۵	

۱۱-۳- بررسی مشخصه‌های حسگر

در ساخت یک حسگر نوری، خصوصیات زیر باید مورد بررسی قرار گیرد:

تکرارپذیری و تکثیرپذیری^۱ در ساخت حسگر

پایداری^۲ حسگر

زمان عمر^۳ حسگر

بازیابی و برگشت‌پذیری^۴ حسگر

۱۱-۳-۱ بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری در ساخت حسگر

تکثیرپذیری و تکرارپذیری حسگرهای نوری، دو خصوصیت مهم حسگرها می‌باشند. منظور از تکرارپذیری حسگر وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در یک دفعه^۵ به همراه همدیگر ساخته می‌شوند و منظور از تکثیرپذیری وجود شباهت ساختاری بین حسگرهایی است که در دفعات جداگانه^۶ ساخته می‌شوند [۲۸].

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 ۵۷۵ نانو متر در محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) ثبت گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۵-۳) نشان داده شده است.

1 Repeatability and Reproducibility
2 Stability
3 Life Time
4 Regeneration and Reversibility
5 Within-run
6 Between-run

جدول (۳-۱۵)- داده‌های حاصل از بررسی تکرار پذیری و تکثیر پذیری در ساخت حسگرها

نمونه شماره	روز اول (ΔA در ۵۷۵ نانو متر)	روز دوم (ΔA در ۵۷۵ نانو متر)	روز سوم (ΔA در ۵۷۵ نانو متر)	روز چهارم (ΔA در ۵۷۵ نانو متر)
۱	۰/۲۷۴	۰/۲۷۱	۰/۲۷۱	۰/۲۷۵
۲	۰/۲۷۲	۰/۲۷۳	۰/۲۷۴	۰/۲۷۰
۳	۰/۲۷۲	۰/۲۷۵	۰/۲۶۹	۰/۲۷۱
۴	۰/۲۷۷	۰/۲۷۲	۰/۲۷۴	۰/۲۷۴
۵	۰/۲۷۸	۰/۲۷۲	۰/۲۷۶	۰/۲۷۲
۶	۰/۲۷۳	۰/۲۷۰	۰/۲۷۲	۰/۲۷۵
۷	۰/۲۷۱	۰/۲۷۲	۰/۲۷۴	۰/۲۷۸
۸	۰/۲۷۱	۰/۲۷۷	۰/۲۷۶	۰/۲۷۶
RSD	۰/۹۷٪	۰/۸۲٪	۰/۹۵٪	۰/۹۸٪

به منظور اثبات عدم وجود اختلاف معنی‌دار بین نتایج گزارش شده، از آزمون تحلیل واریانس (ANOVA)^۱ دو جانبه استفاده شد. برای استفاده از این آزمون جدول ANOVA تشکیل می‌دهیم که فرمول‌های تحلیل واریانس در جدول (۳-۱۶) آورده شده است. نتایج حاصل از این آزمون در جدول (۳-۱۷) نشان داده شده است.

1 Analysis of variance

جدول (۳-۱۶): ANOVA

منبع تغییرات	مجموع مربعات ^۱ (SS)	درجه آزادی ^۲ (df)	میانگین مربعات ^۳ (MS)
بین نمونه‌ای ^۴	$SS_b = n \sum_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2$	$K - 1$	$MS_b = \frac{SS_b}{K - 1}$
درون نمونه‌ای ^۵	$SS_w = \sum_i \sum_j (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$	$N - K$	$MS_w = \frac{SS_w}{N - K}$

عبارت‌های K ، n و N به ترتیب نشان دهنده تعداد گروه‌های اندازه‌گیری، تعداد اندازه‌گیری تکراری در هر گروه و تعداد کل اندازه‌گیری‌های تکراری هستند که در این مطالعه به ترتیب برابر با ۴، ۸ و ۳۲ می‌باشند. در این جدول x_{ij} نماینده زامین اندازه‌گیری روی i امین گروه است. میانگین گروه‌ها نیز عبارتند از \bar{x}_1 ، \bar{x}_2 ، \bar{x}_3 و \bar{x}_4 و میانگین تمام مقادیر هم گروه شده، \bar{X} می‌باشد.

جدول (۳-۱۷): محاسبات جدول ANOVA برای حسگر نوری

منشاء تغییرات	SS	Df	MS
بین نمونه‌ای	$5/25 \times 10^{-6}$	۳	$1/75 \times 10^{-6}$
درون نمونه‌ای	$1/14 \times 10^{-4}$	۲۸	$6/58 \times 10^{-6}$

-
- 1 Sum of square
 - 2 Degree of freedom
 - 3 Mean square
 - 4 Between – sample variation
 - 5 Within – sample variation

آزمون F در سطح اطمینان ۹۵٪ و درجات آزادی ۳ و ۲۸ طبق رابطه زیر به کار برده شد:

$$F_{\text{calculated}} = \frac{SS_b}{SS_w} \quad (3-3)$$

$$F_{\text{Calculated}} = 0/265$$

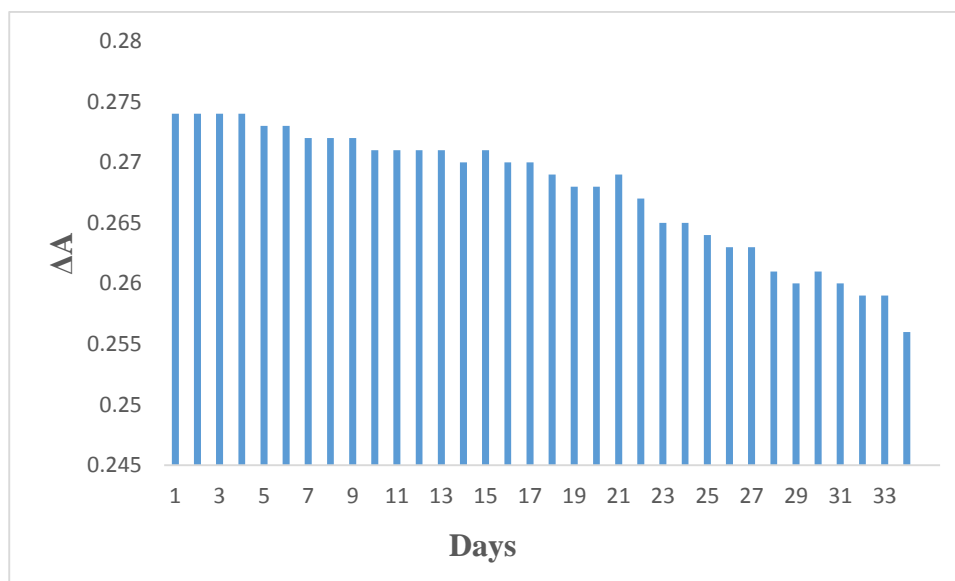
با استفاده از رابطه فوق مقدار F محاسبه شد و با توجه به مقدار F_{table} که برابر با ۳/۶۳ می‌باشد، عدم وجود اختلاف معنادار بین واریانس‌های محاسبه شده اثبات شد و این امر نشان می‌دهد حسگرها دارای تکرارپذیری و تکثیرپذیری می‌باشند.

۳-۱۱-۲- بررسی پایداری حسگر سرب (II)

منظور از پایداری حسگر این است که سیگنال ایجاد شده به وسیله حسگر در محلول سرب (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 ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (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 (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۵) 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 (۳-۱۸)- نتایج حاصل از بررسی پایداری حسگر

تعداد روزها	ΔA در ۵۷۵ نانومتر
۱	۰/۲۷۴
۲	۰/۲۷۴
۳	۰/۲۷۴
۴	۰/۲۷۴
۵	۰/۲۷۳
۶	۰/۲۷۳
۷	۰/۲۷۲
۸	۰/۲۷۲
۹	۰/۲۷۲
۱۰	۰/۲۷۱
۱۱	۰/۲۷۱
۱۲	۰/۲۷۱
۱۳	۰/۲۷۱
۱۴	۰/۲۷۰
۱۵	۰/۲۷۱
۱۶	۰/۲۷۰
۱۷	۰/۲۷۰
۱۸	۰/۲۶۹
۱۹	۰/۲۶۸
۲۰	۰/۲۶۸
۲۱	۰/۲۶۹
۲۲	۰/۲۶۷
۲۳	۰/۲۶۵
۲۴	۰/۲۶۵
۲۵	۰/۲۶۴
۲۶	۰/۲۶۳
۲۷	۰/۲۶۳
۲۸	۰/۲۶۱
۲۹	۰/۲۶۰
۳۰	۰/۲۵۹
۳۱	۰/۲۶۰
۳۲	۰/۲۵۹
۳۳	۰/۲۵۹
۳۴	۰/۲۵۶



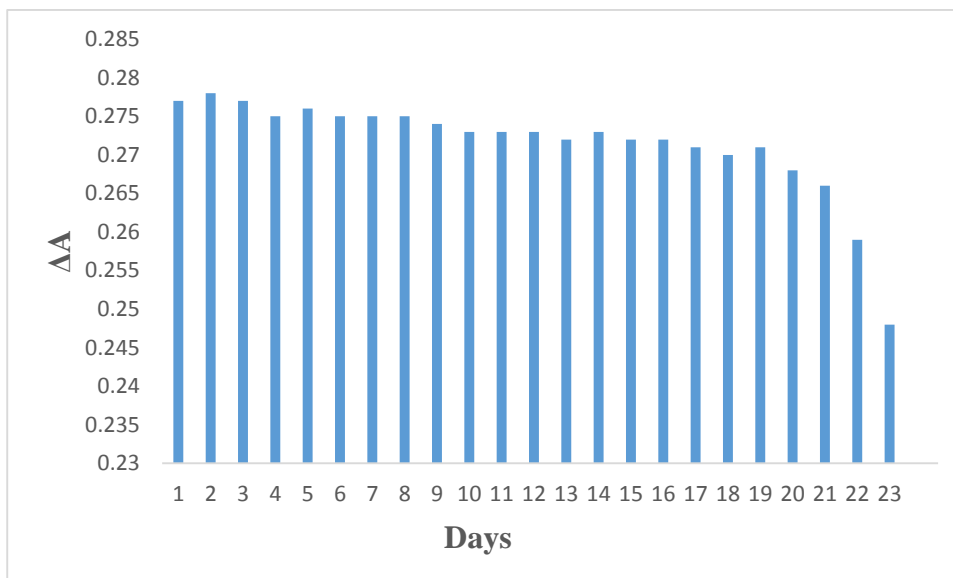
شکل (۳-۱۳)-سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول شاهد جهت بررسی پایداری حسگر در ۳۰ روز متوالی.

۳-۱۱-۳- بررسی زمان عمر حسگر سرب (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 (۳-۷-۹) 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 سرب (II) ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) به کار برده شد. نتایج تجربی در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که در مدت ۲۱ روز پاسخ حسگر هیچ تغییری نکرده و بعد از ۲۱ روز سیگنال شروع به کاهش می‌کند. بنابراین این حسگرها زمان عمر طولانی دارند و می‌توانند تا ۳ هفته نگهداری شوند و برای کارهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گیرند.

جدول (۳-۱۹)- نتایج حاصل از بررسی زمان عمر حسگر

تعداد روزها	ΔA در ۵۷۵ نانو متر
۱	۰/۲۷۷
۲	۰/۲۷۸
۳	۰/۲۷۷
۴	۰/۲۷۵
۵	۰/۲۷۶
۶	۰/۲۷۵
۷	۰/۲۷۵
۸	۰/۲۷۵
۹	۰/۲۷۴
۱۰	۰/۲۷۳
۱۱	۰/۲۷۳
۱۲	۰/۲۷۳
۱۳	۰/۲۷۲
۱۴	۰/۲۷۳
۱۵	۰/۲۷۲
۱۶	۰/۲۷۱
۱۷	۰/۲۷۱
۱۸	۰/۲۷۰
۱۹	۰/۲۷۱
۲۰	۰/۲۶۸
۲۱	۰/۲۶۶
۲۲	۰/۲۵۹
۲۳	۰/۲۴۸



شکل (۳-۱۴)-سیگنال‌های حاصل از اندازه‌گیری تکراری حسگر در محلول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II) جهت بررسی طول عمر حسگر در ۲۳ روز متوالی

۳-۱۱-۴- بررسی بازیابی و برگشت پذیری حسگر سرب (II)

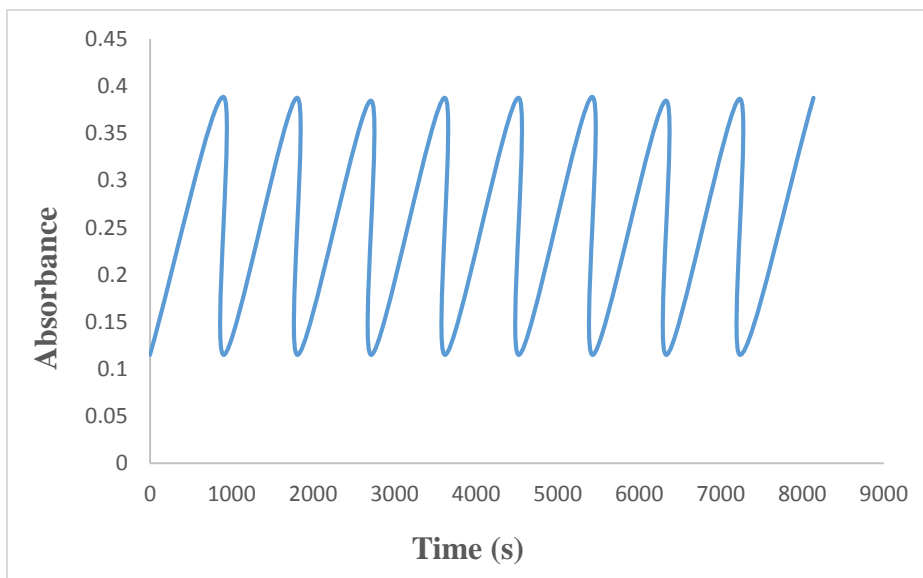
مفهوم بازیابی برای حسگر این است که تغییر رنگ حسگر برگشت پذیر باشد و بتوان حسگر استفاده شده را مجدداً جهت اندازه‌گیری عنصر مورد نظر به کار برد بدون این که تغییری در سیگنال مشاهده شود.

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 سرب (II)-Br-PADAP که در سطح حسگر تشکیل شده است را از بین ببرد بدون این که تاثیری بر روی واکنشگر تثبیت شده در سطح حسگر داشته باشد و در نتیجه حسگر بتواند در استفاده مجدد، سیگنالی برابر با سیگنال ایجاد شده در اولین استفاده را ایجاد نماید. به منظور بررسی نوع محلول بازیابی کننده هیدروکلریک اسید (HCl) با غلظت ۰/۰۱۰ مولار مورد استفاده قرار گرفت. به این ترتیب که در ابتدا حسگری که طبق شرایط بهینه ساخته شده بود و مورد استفاده قرار گرفته بود، به مدت ۵ ثانیه به طور عمودی، در داخل محلول هیدروکلریک اسید (HCl) ۰/۰۱۰ مولار 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 سرب) را نشان داد. سپس محلول شاهد با محلول سرب (II) با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر جایگزین شد و اندازه‌گیری مطابق قبل انجام شد. با استفاده از این روش حسگر حداکثر ۹ مرتبه قابل بازیابی است. نتایج حاصل از بازیابی حسگر با محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید (HCl) در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۱۷) آمده است.

جدول (۳-۲۰)-نتایج حاصل از بررسی بازیابی حسگر

مرتبه بازیابی	ΔA در ۵۷۵ نانو متر
۱	۰/۲۷۴
۲	۰/۲۷۳
۳	۰/۲۶۸
۴	۰/۲۷۱
۵	۰/۲۷۱
۶	۰/۲۷۲
۷	۰/۲۶۸
۸	۰/۲۷۰
۹	۰/۲۷۱
۱۰	۰/۲۵۴
۱۱	۰/۲۳۲



شکل (۳-۱۵)-طیف جذب-زمان حسگر که به طور متوالی در شرایط بهینه در محلول ۲۰ میلی گرم بر لیتر سرب (II) و محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید قرار گرفته است.

۳-۱۲- بررسی اثر مزاحمت‌ها

یکی از مهم‌ترین مراحل در توسعه یک روش تجزیه‌ای بررسی مزاحمت احتمالی گونه‌های مختلف در اندازه‌گیری گونه مورد نظر به منظور استفاده از آن در تجزیه نمونه‌های حقیقی است. برای تعیین میزان گزینش‌پذیری روش، اثر گونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و غلظت مجاز این گونه‌ها در حضور سرب (II) مشخص شد. بدین منظور محلول سرب (II) با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب شد و با استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه، اندازه‌گیری این محلول مطابق روش ذکر شده در بخش (۳-۵) پنج بار تکرار گردید و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل ثبت شد. سپس میانگین (\bar{x}) و انحراف استاندارد (s) سیگنال‌های تجزیه‌ای در غیاب گونه‌های مزاحم محاسبه گردید. برای بررسی مزاحمت‌های احتمالی، سیگنال تجزیه‌ای با استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه، در محلول‌های آبی حاوی سرب (II) با غلظت ۱۰/۰ میلی گرم بر لیتر و گونه مورد نظر با غلظت 10^3 میلی گرم بر لیتر ثبت شد. اگر سیگنال تجزیه‌ای حاصل، در محدوده $\bar{x} \pm 3s$ قرار بگیرد، به این معناست که گونه مورد نظر در این غلظت مزاحم نمی‌باشد. در غیر این صورت غلظت گونه مورد نظر مرتباً کاهش می‌یابد تا مزاحمت مشاهده نشود. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۲۱)

آورده شده است. مزاحمت کاتیون Hg^{2+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سدیم تیو سیانات و مزاحمت کاتیون‌های Ni^{2+} و Co^{2+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر دی متیل گلی اکسیم (DMG) کاهش می باشد. مزاحمت CO_3^{2-} با افزودن چند قطره اسید کلریدریک غلیظ به محلول و سپس جوشاندن آن از بین می رود.

جدول (۳-۲۱): نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های مزاحم در اندازه‌گیری محلول ۱۰/۰ میلی‌گرم بر لیتر سرب (II)

گونه مورد بررسی	غلظت مجاز گونه‌ی مزاحم (میلی‌گرم بر لیتر)
$Ca^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+, Ag^+, Al^{3+}$ $F^-, Cl^-, Br^-, ClO_3^-, NO_3^-, NO_2^-, BrO_3^-$	۱۰۰۰
Mn^{2+}	۴۰۰
I^-, Ba^{2+}	۱۰۰
$C_2O_4^{2-}$	۳۰
$S_2O_3^{2-}$	۱۰
CO_3^{2-}	۵
Hg^{2+}	۲/۵
Ni^{2+}, Co^{2+}	۱

۳-۱۳- کاربرد روش در نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در این پروژه از آن حسگر برای تعیین مقدار سرب

(II) در نمونه‌های حقیقی آب شهر شاهرود 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 ۱۰۰ میلی‌لیتری مقادیر مختلفی از محلول سرب (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 ۲/۵ و ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر از سرب به دست آمد. سپس ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی pH=۷/۵۰ به همراه ۱/۰ میلی‌لیتر از هر یک از نمونه‌های مذکور به بالن حجمی ۱۰ میلی‌لیتری منتقل شدند و با استفاده از حسگرهای ساخته شده در شرایط بهینه و روش ذکر شده در بخش (۳-۵)، مورد تجزیه قرار گرفتند و سرب موجود در آن‌ها اندازه‌گیری شد. اندازه‌گیری هر کدام از نمونه‌ها سه بار تکرار و سیگنال‌های حاصل در منحنی کالیبراسیون قرار داده شد و غلظت سرب (II) به دست آمد. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۲۲) تا (۳-۲۴) نشان داده شده است.

جدول (۳-۲۲): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در آب شهر شاهرود در زمان پاسخ ۱۰ دقیقه

درصد بازیابی	نتایج آزمون t	% RSD (n = 3)	سرب اندازه‌گیری شده* (میلی‌گرم بر لیتر)	سرب اضافه شده (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	-	< LOD	-
۱۰۵	۱/۱۲	۷/۷	۲/۶±۰/۲	۲/۵۰
۹۷/۷	۱/۱۰	۴/۱	۹/۸±۰/۴	۱۰/۰
۱۰۱	۱/۳۲	۱/۵	۲۰/۲±۰/۳۰	۲۰/۰

* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۲۳): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در آب شهر شاهرود در زمان پاسخ ۱۵ دقیقه

درصد بازیابی	نتایج آزمون t	% RSD (n = 3)	سرب اندازه‌گیری شده* (میلی‌گرم بر لیتر)	سرب (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	-	< LOD	-
۱۰۴	۱/۷۳	۳/۸	۲/۶±۰/۱	۲/۵۰
۹۹/۱	۰/۵۷۷	۳/۰	۹/۹±۰/۳	۱۰/۰
۱۰۱	۱/۷۳	۰/۹۹	۲۰/۲±۰/۲	۲۰/۰

* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری

جدول (۳-۲۴): نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب در آب شهر شاهرود در زمان پاسخ ۲۰ دقیقه

درصد بازیابی	نتایج آزمون t	% RSD (n = 3)	سرب اندازه‌گیری شده* (میلی‌گرم بر لیتر)	سرب (میلی‌گرم بر لیتر)
-	-	-	< LOD	-
۱۰۰	۰/۳۴۶	۳/۹	۲/۵±۰/۱	۲/۵۰
۹۹/۶	۰/۴۳۳	۱/۶	۹/۹±۰/۲	۱۰/۰
۱۰۰	۱/۶۴	۰/۹۹	۲۰/۱±۰/۲	۲۰/۰

* مقدار میانگین ± انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری

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

(با دو درجه آزادی) برابر ۴/۳۰ می‌باشد.

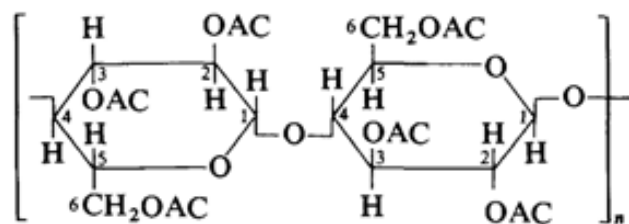
فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

در طول دو دهه گذشته توسعه و کاربرد حسگرهای نوری (اپتودها)، به سرعت در حال رشد بوده است. این حسگرها برای اندازه‌گیری آنالیت‌های گوناگون مانند کاتیون‌ها، آنیون‌ها و گونه‌های خنثی و گازی به کار برده شده‌اند. توسعه حسگرهای نوری در شیمی تجزیه به دلیل کاربردهای متنوع آن‌ها و نیز مزایای این حسگرها از جمله اندازه کوچک، نداشتن مزاحمت‌های الکتریکی، قیمت پایین، ساخت آسان، حساسیت و گزینش‌پذیری خوب و غیره، بسیار مفید می‌باشد.

همان‌طور که در فصل دوم بیان شد، حسگرهای شیمیایی نوری به دو گروه حسگرهای مستقیم و حسگرهای دارای معرف‌های واسطه تقسیم می‌شوند. اساس کار حسگرهای دارای معرف‌های واسطه به این صورت است که یک شناساگر در یک فاز جامد تثبیت می‌شود تا بتواند با آنالیت برهم‌کنش داشته باشد. به این منظور، از غشاهای پلیمری به عنوان یک تکیه‌گاه (فاز جامد) برای تثبیت شناساگرها استفاده می‌شود.

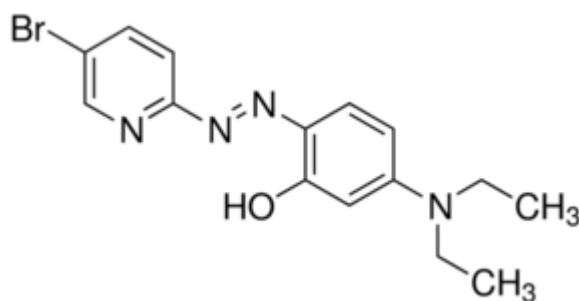
در این پروژه از فیلم پلیمری تری استات سلولز به عنوان بستر مناسب برای تثبیت واکنشگر استفاده شده است. خواصی از قبیل قیمت ارزان و مناسب، نفوذپذیری بالا نسبت به آب و ظرفیت بالای جذب واکنشگر به دلیل وجود تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل در سطح، دلایل انتخاب این بستر می‌باشند [۶۱]. شکل (۴-۱) ساختار شیمیایی 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 (۱-۴)-ساختار شیمیایی تری استات سلولز

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

۲-(۵-برمو-۲-پیریدیل آزو)-۵-(دی اتیل آمینو) فنول (Br-PADAP) که ساختمان آن در شکل (۲-۴) نشان داده شده است، به عنوان یک واکنشگر بسیار حساس نسبت به سرب (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 (۲-۴)-ساختمان شیمیایی لیگاند Br-PADAP

مطالعات و بررسی‌های انجام شده نشان داد که لیگاند Br-PADAP در حضور اتیلن دی آمین می‌تواند روی پلیمر استات سلولز تثبیت شود. احتمالاً این تثبیت از طریق جذب سطحی صورت می‌گیرد.

۴-۲- بررسی و بهینه سازی پارامترها

در این پروژه، به منظور دستیابی به بالاترین حساسیت، اثر پارامترهای مختلف (زمان هیدرولیز، غلظت محلول Br-PADAP، زمان تثبیت واکنشگر Br-PADAP، pH اندازه گیری، نوع و حجم بافر، قدرت یونی و زمان پاسخ)، به روش بهینه سازی تک متغیره، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در بخش (۳-۷-۹) بیان شده است.

۴-۳- ارقام شایستگی روش^۱

همان طور که در بخش (۳-۸) توضیح داده شد اندازه گیری سیگنال های تجزیه ای در طول موج ۵۷۵ نانومتر یک معیار مناسب برای رسم منحنی کالیبراسیون در نظر گرفته شد. مطابق شکل (۳-۱۲) منحنی کالیبراسیون مذکور در محدوده ی غلظتی ۰/۲۵-۰/۵۰ میلی گرم بر لیتر خطی است و در این ناحیه در زمان ۱۵ دقیقه رابطه بین سیگنال های به دست آمده و غلظت سرب (II) از معادله زیر تبعیت می کند :

$$\Delta A = 0.0130 C + 0.0034$$

حد تشخیص اندازه گیری سرب (II) با این روش برابر ۰/۱۲ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی حاصل از اندازه گیری های تکراری محلول های با غلظت ۰/۲۵، ۱۰/۰ و ۲۰/۰ میلی گرم بر لیتر سرب به ترتیب برابر با ۰/۴۰٪، ۰/۲۰٪ و ۰/۹۸٪ می باشد که نشان دهنده ی دقت قابل قبول روش می باشد. به منظور بررسی صحت روش از آزمون t استفاده شد و کوچک تر بودن $t_{\text{Calculated}}$ از t_{Table} عدم وجود خطای سیستماتیک و صحت روش را تایید می کند.

1- Figures of merit

۴-۴- بررسی مشخصه‌های حسگرهای ساخته شده

همان طور که در بخش (۳-۱۱-۴) توضیح داده شد، محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید، برای بازیابی حسگر مناسب است. مطابق نتایج جدول (۳-۲۰)، حسگر تهیه شده تا ۹ مرتبه قابل بازیابی است. بنابراین حسگر پیشنهادی را می‌توان با بازیابی توسط محلول ۰/۰۱۰ مولار هیدروکلریک اسید تا ۹ مرتبه مورد استفاده قرار داد.

اگر حسگر ساخته شده پس از اندازه‌گیری سرب (II) در آب مقطر قرار گیرد، با توجه به نتایج جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۱۵) به مدت ۲۷ روز پایدار بوده و سیگنال آن تقریباً ثابت است. این نتیجه نشان می‌دهد که حسگر ساخته شده از پایداری بسیار خوبی برخوردار بوده و می‌تواند در تجزیه میدانی مورد استفاده قرار گیرد.

در صورتی که حسگر ساخته شده، بلافاصله پس از آماده شدن در آب مقطر قرار گیرد مطابق نتایج جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۱۶) در طول مدت سه هفته نتایج تکرار پذیری به دست می‌آید و بعد از آن کاهش می‌یابد که این کاهش سیگنال به دلیل ریزش واکنشگر Br-PADAP از روی سطح حسگر و یا تجزیه نوری حسگر بوده است. در نتیجه حسگر ساخته شده می‌تواند بدون تغییر در ساختار آن به مدت سه هفته در آب مقطر نگهداری شود.

تکرارپذیری و تکثیرپذیری روش پیشنهادی در بخش (۳-۱۱-۱) با ساختن ۳۲ حسگر طی چهار روز متفاوت (هر روز ۸ عدد) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج تجربی موجود در جدول (۳-۱۵) با به کار بردن آزمون تحلیل واریانس، ثابت شد که حسگرها به صورت تکرار پذیر و تکثیر پذیر قابل تهیه هستند.

۴-۵- بررسی اثر مزاحمت‌ها

نتایج موجود در جدول (۳-۲۱)، بیانگر کارایی حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری سرب (II) در حضور کاتیون‌ها، آنیون‌ها و ترکیبات مختلف می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند فقط کاتیون Ni^{2+} و Co^{2+} و Hg^{2+} مزاحمت جدی در اندازه‌گیری سرب (II) ایجاد می‌کنند مزاحمت کاتیون‌های Co^{2+} و Ni^{2+} و Hg^{2+} احتمالاً به علت تمایل آن‌ها به تشکیل کمپلکس با Br-PADAP می‌باشد. مزاحمت کاتیون Hg^{2+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سدیم تیو سیانات و مزاحمت کاتیون‌های Co^{2+} و Ni^{2+} به وسیله‌ی محلول ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر دی متیل گلی اکسیم (DMG) کاهش می‌باشد. مزاحمت CO_3^{2-} با افزودن چند قطره اسید کلریدریک غلیظ به محلول و سپس جوشاندن آن از بین می‌رود.

۴-۶- تجزیه نمونه‌های حقیقی

به منظور بررسی قابلیت حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری سرب (II) در نمونه‌های حقیقی، از نمونه‌های آب شهر شاهرود استفاده گردید و نتایج حاصل از آن در جداول (۳-۲۲) تا (۳-۲۴) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که روش پیشنهادی از دقت و صحت خوبی در اندازه‌گیری سرب (II) در نمونه‌های حقیقی برخوردار است.

۴-۷- مقایسه حسگر نوری پیشنهادی با سایر روش‌ها برای اندازه‌گیری سرب

(II)

جدول (۴-۱) مقایسه روش پیشنهادی با برخی روش‌های دیگر برای اندازه‌گیری سرب (II) را نشان می‌دهد. روش پیشنهادی نسبت به روش‌های گزارش شده دارای حدتشخیص بهتری در زمان‌های پاسخ ۲۰ دقیقه و بالاتر می‌باشد. حدتشخیص روش پیشنهادی در جدول (۴-۱)، در زمان ۲۰ دقیقه گزارش شده است.

جدول (۴-۱): مقایسه روش پیشنهادی با روش‌های گزارش شده در اندازه‌گیری سرب

مرجع	روش اندازه‌گیری	حد تشخیص (مولار)	ناحیه خطی (مولار)
روش پیشنهادی	اسپکتروفتومتری	$3/86 \times 10^{-7}$	$2/41 \times 10^{-6} - 1/20 \times 10^{-4}$
۲۰	اسپکتروفتومتری	$6/50 \times 10^{-6}$	$6/90 \times 10^{-6} - 1/10 \times 10^{-2}$
۲۵	اسپکتروفتومتری	$4/34 \times 10^{-6}$	---
۲۴	اسپکتروفتومتری	$4/0 \times 10^{-9}$	$1/20 \times 10^{-8} - 2/40 \times 10^{-6}$
۲۲	اسپکتروفتومتری	----	$5/60 \times 10^{-6} - 1/52 \times 10^{-5}$
۲۱	اسپکتروفتومتری	$8/60 \times 10^{-8}$	$1/00 \times 10^{-7} - 1/00 \times 10^{-3}$

۴-۸- نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر مطالعه در زمینه حسگرهای نوری و گسترش این روش‌ها در شیمی تجزیه به دلیل فواید بسیار آن‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. آماده‌سازی حسگر نوری استفاده شده در این پروژه، سریع و آسان بوده و ساخت آن در مدت زمان کوتاهی انجام می‌گیرد. همچنین روش پیشنهادی به وسایل و دستگاه‌های ساده و ارزان برای اندازه‌گیری سرب (II) نیاز دارد.

۴-۹- آینده‌نگری

با استفاده از حسگر ساخته شده، می‌توان سرب را در آب اندازه‌گیری نمود. همچنین می‌توان از این روش، برای اندازه‌گیری نمونه‌هایی با خصوصیات مشابه سرب که می‌توانند با Br-PADAP واکنش دهند، استفاده کرد. با تثبیت شناساگرهای مختلف بر روی فیلم پلیمری، امکان اندازه‌گیری همزمان گونه‌های مختلف فراهم می‌شود. از اهداف دیگری که از این پروژه می‌توان دنبال کرد، ساخت حسگرهای تجاری و قابل حمل می‌باشد.

- [1]. A.Reddy, C. L. Braun, (2010). “Lead and the Romans”. **J .of .Chemical Education**. **87 (10)**: pp **1052–55**
- [2]. N. N Greenwood, A.Earnshaw, A. (1998). “Chemistry of the Elements” (2nd ed.). **Butterworth Heinemann**, p. **372**.
- [3]. N. N Greenwood, A.Earnshaw, A. (1998). “Chemistry of the Elements” (2nd ed.). **Butterworth Heinemann**, pp. **372-73**.
- [4]. D. R Lide, ed. (2004). “CRC Handbook of Chemistry and Physics” (**84th ed.**). **Chemical Rubber Company Press**, p.**220**.
- [5]. D. R Lide, ed. (2004). “CRC Handbook of Chemistry and Physics” (**84th ed.**). **Chemical Rubber Company Press**, p.**219**
- [6]. S.Guruswamy, (2000). “ Engineering properties and applications of lead alloys”. **Chemical Rubber Company Press**, p. **28**.
- [7]. A. Davidson,; J.Ryman,; C. A.Sutherland,; et al. (2014). “Lead”. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. **4**.
- [8]. S.Guruswamy, (2000). “ Engineering properties and applications of lead alloys”. **Chemical Rubber Company Press**, p. **31**.
- [9]. D.Seyferth, (2003). “The Rise and Fall of Tetraethyllead. 2”. **Organometallics**. **22 (25)**: pp **5154–5178**.
- [10]. R.Levin,; M. J.Brown,; M. E.Kashtock,; et al. (2008). “Lead exposures in U.S. children, 2008: Implications for prevention”. **Environmental Health Perspectives**. **116 (10)**: **1285–93**.
- [11]. M.M.B. Paoliello, E.M. De Capitani, (2005) “Environmental contamination and human exposure to lead in Brazil”, **Rev. Environ. Contam. Toxicol**. **184**.p. **59–96**.
- [12]. D.M. Roundhill, (2004). “Novel strategies for the removal of toxic metals from soils and waters”, **J. Chem. Educ**. **81**,pp. **275–282**.

[13]. A. M. Rudolph,; C. D. Rudolph,; Hostetter, M. K.; et al. (2003). "Lead". Rudolph's Pediatrics (21st ed.). **McGraw-Hill Professional**. p. 369

[14]. I. Klimant, & M. Otto, (1992). "A fiber optical sensor for heavy metal ions based on immobilized xylenol orange". **Microchimica Acta**, 108(1), pp. 11-17.

[15]. W. A. de Oliveira, & R. Narayanaswamy, (1992). "A flow-cell optosensor for lead based on immobilized dithizone". **Talanta**, 39(11), 1499-1503.

[16]. de la Riva, B. S. V., Costa-Fernández, J. M., Pereiro, R., & Sanz-Medel, A. (1999). "Flow-through room temperature phosphorescence optosensing for the determination of lead in sea water". **Analytica chimica acta**, 395(1), pp. 1-9.

[17]. N. A. Yusof , & M. Ahmad, (2002). "A flow cell optosensor for lead based on immobilized gallocynin in chitosan membrane". **Talanta**, 58(3), pp 459-466.

[18]. N. A. Yusof , & M. Ahmad, (2003). "A flow-through optical fibre reflectance sensor for the detection of lead ion based on immobilised gallocynine". **Sensors and Actuators B: Chemical**, 94(2), pp. 201-209.

[19]. V. K. Gupta, A. K. Jain, & P. Kumar, (2006). "PVC-based membranes of N, N'-dibenzyl-1, 4, 10, 13-tetraoxa-7, 16-diazacyclooctadecane as Pb (II)-selective sensor". **Sensors and Actuators B: Chemical**, 120(1), pp. 259-265.

[20]. A. A. Ensafi, & M. Fouladgar, (2009). "Development a simple PVC membrane bulk optode for determination of lead ions in water samples". **Sensor Letters**, 7(2), pp. 177-184.

[21]. A. A. Ensafi, A. K. Far, & S. Meghdadi, (2009). "Highly selective optical-sensing film for lead (II) determination in water samples". **Journal of hazardous materials**, 172(2), pp. 1069-1075.

[22]. بابایی، ا. (۱۳۹۰)، پایان نامه ارشد: "استخراج و اندازه گیری برخی فلزات سنگین با استفاده از سنسور حاصل از

تثبیت دی تیزون بر بسترهای سلولزی"، دانشکده علوم پایه، دانشگاه الزهراء (س)،

[23]. A. Afkhami, H. Bagheri, , H. Khoshshafar, M. Saber-Tehrani, M. Tabatabaee, & A. Shirzadmehr, (2012). "Simultaneous trace-levels determination of Hg (II) and Pb (II) ions in various samples using a modified carbon paste electrode based on multi-walled carbon

nanotubes and a new synthesized Schiff base”. **Analytica chimica acta**, **746**, 98-106.

[24]. K.Zargoosh, & F. F Babadi. (2015). “Highly selective and sensitive optical sensor for determination of Pb²⁺ and Hg²⁺ ions based on the covalent immobilization of dithizone on agarose membrane”. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **137**,pp 105-110.

[25]. A.Maratta, S. Vázquez, A López, M. Augusto,& P. H. Pacheco (2016). “Lead preconcentration by solid phase extraction using oxidized carbon xerogel and spectrophotometric determination with dithizone”. **Microchemical Journal**, **128**,pp. 166-171.

[26]. R.Sedghi, S. Kazemi, & B.Heidari, (2017). “ Novel selective and sensitive dual colorimetric sensor for mercury and lead ions derived from dithizone-polymeric nanocomposite hybrid”. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **245**,pp 860-867.

[27]. P. Gründler (2007), “Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers” **Springer Science & Business Media**, Berlin.

[28]. J. Janata, A. Bezegeh (1998) “Chemical sensors” **Anal. Chem.**, **60**, **12**, pp 62R-74R.

[29]. A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman (1991) “Chemical sensors: definitions and classification” **Pure and Applied Chemistry.**, **63**, **9**, pp 1247-1250.

[30]. J. Janata and A. Bezegeh. (1988) “Chemical Sensors” **Anal. Chem.**, **60**, **12**, pp 62-74.

[31]. 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.

[32]. P. Grundler. (2007), “**Chemical Sensors An Introduction For Scientists And Engineers**”, **Vol. 1**, Springer, Berlin, pp 6-175.

[33]. 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.

[34]. 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.

- [35]. J.X. Zhang, K. Hoshino (2013) “Molecular Sensors and Nanodevices: Principles, Designs and Applications in Biomedical Engineering” **William Andrew, United states of America**, pp. 169-239.
- [36]. J. Janata and M. Josowicz. (1998) “Chemical Sensors” **Anal. Chem.**, **70**, pp 179-208.
- [37]. J.R. Stetter, W.R. Penrose, S. Yao (2003) “Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS” **J. Electrochem. Soc.**, **150**, **2**, pp S11-S16.
- [38]. M. Fouladgar, A.A. Ensafi (2010) “A novel optical chemical sensor for thallium (III) determination using 4-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol” **Sensor. Actuat. B-Chem.**, **143**, **2**, pp 590-594.
- [39]. A. Lobnik, M. Turel, Š.K. Urek, (2012), “Advances in chemical sensors”, **prof. W. Wang (ed.), In-Tech**, pp. 1-28.
- [40]. Mayr T., (2002), Phd thesis, “Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions” **Chem. and pharm. depart., Regensburg university**.
- [41]. P.C. Jerónimo, A.N. Araújo, M.C.B. Montenegro (2007) “Optical sensors and biosensors based on sol–gel films” **Talanta**, **72**, **1**, pp 13-27.
- [42]. A. Afkhami, N. Sarlak (2007) “Design and characteristics of a sulfide and sulfite optode based on immobilization of methyl violet on a triacetylcellulose membrane” **Sensor. Actuat. B-Chem.**, **124**, **2**, pp 285-289.
- [43]. A. Lukowiak, W. Strek (2009) “Sensing abilities of materials prepared by sol–gel technology” **J. Sol-Gel sci. Techn.**, **50**, **2**, pp 201-215.
- [44]. H.H. Qazi, A.B.b. Mohammad, M. Akram (2012) “Recent progress in optical chemical sensors” **Sensors**, **12**, **12**, pp 16522-16556.
- [45]. C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith (2008) “Optical chemical sensors” **Chem. Rev.**, **108**, **2**, pp 400-422.
- [46]. E.M. Carstea, A. Baker, M. Bieroza, D. Reynolds (2010) “Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter” **Water Res.**, **44**, **18**, pp 5356-5366.
- [47]. C.A. Stedmon, B. Seredyńska-Sobecka, R. Boe-Hansen, N. Le Tallec, C.K. Waul, E. Arvin (2011) “A potential approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events” **Water Res.**, **45**, **18**, pp 6030-6038.

- [48]. N. Blamey, J. Conliffe, J. Parnell, A. Ryder, M. Feely (2009) "Application of fluorescence lifetime measurements on single petroleum- bearing fluid inclusions to demonstrate multicharge history in petroleum reservoirs" **Geofluids**, **9**, **4**, pp **330-337**.
- [49]. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L.T. Perelman, I. Itzkan, R.R. Dasari, M.S. Feld (1997) "Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)" **Phys. Rev. Lett.**, **78**, **9**, pp **1667-1670**.
- [50]. Wolfbeis, O. S., Culshaw, B., & Dakin, J. (1997). "Optical fiber sensors". **Springer Proceedings in Physics**, **44**, pp **416**.
- [51]. Baldini, F., Chester, A. N., Homola, J., & Martellucci, S. (Eds.). (2006). "Optical chemical sensors" **Vol. 224. Springer Science & Business Media.**, pp **ix-380**.
- [52]. A. Lobnik, M. Turel, S. K. Urek. (2012), "Optical Chemical Sensors: Design And Applications", **Vol. 1, InTech**, pp **1-28**.
- [53]. 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.
- [54]. R. L. Whistler. (1963), "Methods In Carbohydrate Chemistry", **Vol. 3, Academic Press, New York**, pp **226-227**.
- [55]. 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**.
- [56]. 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**.
- [57]. سلطان پناه س، (۱۳۸۶)، پایان نامه ارشد: "ساخت و تعیین خصوصیات حسگرهای نوری برای اندازه‌گیری مقادیر کم مس (II) با استفاده از یک لیگاند جدید و اندازه‌گیری مقادیر کم سیانید با استفاده از واکنشگر کریستال ویولت"، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.
- [58]. کاویان ص، (۱۳۸۹)، پایان نامه ارشد: "ساخت و تعیین خصوصیات یک حسگر نوری جدید برای اندازه‌گیری یون‌های پالادیوم (II) با استفاده از واکنشگر ۱-(۲-تیاژولیل آزو)-۲-نفتول"، دانشکده شیمی، دانشگاه شاهرود.
- [59]. A.A. Ensafi, A.K. Far, S. Meghdadi (2008) "Highly selective optical sensor for mercury assay based on covalent immobilization of 4-hydroxy salophen on a triacetylcellulose membrane" **Sensor. Actuat. B-Chem.**, **133**, **1**, pp **84-90**.
- [60]. P. Grundler. (2007), "Chemical Sensors An Introduction For Scientists and Engineers", **Vol. 1, Springer, Berlin**, pp **6-175**.

- [61]. H. Hisamotoa et al. (1997) "Ion-Sensitive And Selective Active Waveguide Optodes" **Anal. Chim. Acta.**, 342, pp 31-39.
- [62]Hancock, R. D., & Martell, A. E. (1989). "Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution". **Chemical Reviews**, 89(8), 1875-1914.
- [63]. Kourgiantakis, M., Matzapetakis, M., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., & Salifoglou, A. (2000). "Lead–citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead (II)–citrate aqueous complex". **Inorganica Chimica Acta**, 297(1),pp 134-138.
- [64]. Meredith, N. A., Volckens, J., & Henry, C. S. (2017). "based microfluidics for experimental design: screening masking agents for simultaneous determination of Mn (II) and Co (II) ". **Analytical Methods**, 9(3),pp 534-540.

Abstract:

The aim of this study is the development and characterization a new optical sensor for the determination of trace amounts of lead (II) ions. The 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol(Br-PADAP), 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 Pb (II) and immobilized Br-PADAP at pH=7.5. Increasing in the absorbance of the sensing film at 575 nm was spectrophotometrically measured. Under the optimum conditions and 10, 15, 20 and 25 min response times, calibration curve was linear in the range of 0.50 – 25.0 mg L⁻¹ of Pb (II) and the 3 σ limit of detection was found 0.21, 0.12, 0.08 and 0.09 mg L⁻¹, respectively. The sensor can be regenerated by placing the film into a 0.010 M of hydrochloric acid solution for 5 sec for 9 times. The relative standard deviations for five replicate measurements of 2.50, 10.0 and 20.0 mg L⁻¹ of lead (II) in 15 min, was 4.00%, 2.00% and 0.98%, respectively. The sensor showed sufficient repeatability, reproducibility and operational life time of 3 weeks. The optode was successfully used for measuring Pb (II) ions in water samples.

Keywords

Optical sensor, Spectrophotometric, 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol, Triacetylcellulose, lead .(II)



**Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry**

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

**Construction and characterization of an optical sensor for
determination of lead (II) based on the complex formation
with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)phenol**

Zohair Asadi

Supervisor:

Dr. Nasser Goudarzi

Adviser:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

September 2017