

ساخت حسگر انتخاب‌گر و حساس یون آهن (III) گزین بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸- کرون-۶

حجت‌اله ساورسلفی^۱، سعید احمدزاده^۲، مجید آقاسی^۳

چکیده

مقدمه: حسگرهای الکتروشیمیایی زیر شاخه حسگرهای شیمیایی هستند که در آن‌ها یک الکتروود به عنوان عنصر انتقال دهنده علائم مورد استفاده قرار می‌گیرد. هدف از انجام مطالعه حاضر ایجاد روشی جدید، ساده و کاربردی جهت ساخت حسگری حساس به یک گونه کاتیونی آلاینده، از گروه فلزات سنگین آهن (III) است.

روش‌ها: نفوذ گونه آلاینده مورد اندازه‌گیری به دو سطح داخلی و بیرونی غشاء، باعث ایجاد اختلاف پتانسیلی در سطح غشاء گردید. این اختلاف پتانسیل از طریق رابطه اصلاح شده Nicolsky-Eisenman بر اساس معادله Nernst به فعالیت گونه مورد نظر وابسته بود.

نتایج: در مطالعه انجام شده الکتروود آهن (III) گزین بر پایه غشاء پلیمری متشکل از چهار جزء اصلی یونوفر نیترو بنزو-۱۸- کرون-۶، لیئوفیلک ادتیو پتاسیم تترا کیس ۴- کلرو فنیل بورات (KTpCIPB) و پلاستی سائز اورتو نیترو فنیل اکتیل اتر (O-NPOE) در PVC با درصد وزنی به ترتیب ۵، ۱/۵، ۶۰/۵، ۳۳ ساخته شده، پاسخی خطی با شیب نرنستی $19/77 \pm 0/27$ در گستره غلظتی $1/0 \times 10^{-6}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار از کاتیون آهن (III) با حد تشخیص پایین $7/0 \times 10^{-7}$ در محدوده pH ۶/۱-۲/۹ نشان داد. میانگین زمان پاسخ دینامیکی حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده ۱۵ ثانیه به دست آمد.

بحث و نتیجه‌گیری: حسگر ساخته شده می‌تواند به مدت ۱۲ هفته با تکرارپذیری قابل قبول نتایج، مورد استفاده قرار گیرد. الکتروود ساخته شده انتخاب‌پذیری بالایی برای کاتیون آهن (III) در حضور مقادیر قابل توجه از یون‌های مزاحم معمول یک، دو و سه ظرفیتی از فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و فلزات سنگین نشان داد.

واژگان کلیدی: نیترو بنزو-۱۸- کرون-۶، حسگر الکتروشیمیایی، پاسخ دینامیکی

مقدمه

فلزات سنگین عناصری هستند که به وفور در پوسته زمین یافت می‌شوند و طی فرآیندهای صنعتی مختلف و از طریق مواد زائد صنعتی وارد محیط‌زیست می‌گردند. بسیاری از این فلزات خطرناک و سمی بوده و ضمن ورود به زنجیره غذایی و تجمع در بافت‌های زنده می‌توانند مخاطرات گسترده‌ای را بر

سلامت انسان داشته باشند (۱). در بین فلزات سنگین، آهن در مقادیر ۵۰-۰/۵ میلی‌گرم در لیتر در آب‌های شیرین یافت می‌شود (۲) و آهن به طور گسترده در طبیعت وجود دارد و یکی از مهم‌ترین عناصر در سیستم بیولوژیکی می‌باشد (۳).

تجمع بیش‌ازحد آهن در بدن موجب افزایش احتمال ابتلا به سرطان و بعضی از بیماری‌های دیگر

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۲- استادیار، مرکز تحقیقات فارماسیوتیکس، انستیتو نوروفرماکولوژی، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

Email: mdaghasi@kmu.ac.ir

نویسنده‌ی مسئول: مجید آقاسی

آدرس: کرمان، ابتدای بزرگراه هفت باغ، پردیس دانشگاه علوم پزشکی کرمان، دانشکده بهداشت تلفن: ۰۹۱۳۱۴۰۵۸۸۳ فاکس: ۰۳۴۳۱۳۲۵۱۳۴

از قبیل هموکروماتوسیس می شود (۴). حداکثر غلظت مجاز آهن در آب ۰/۳ میلی گرم در لیتر گزارش شده است و در مقادیر بیش از ۰/۳ میلی گرم در لیتر باعث لکه دار شدن لباس ها، اتصالات لوله کشی و افزایش رنگ آب می شود (۲)؛ بنابراین تعیین صحیح، سریع، قابل تکرار و انتخابی یون آهن در آب شرب و آب های طبیعی یک وظیفه مهم می باشد و در پایش های زیست محیطی و برنامه های بهداشتی مهم است (۵). در مطالعه حاضر از الکترودهای انتخابگر کاتیونی با غشاء پلیمری استفاده شد. این حسگرهای الکتروشیمیایی می توانند جایگزین مناسبی برای روش های دستگاهی پرهزینه و وقت گیر نظیر جذب اتمی باشند (۶).

از جمله فعالیت های انجام گرفته در این زمینه، ساخت حسگر الکتروشیمیایی انتخابگر یونی توسط مشهدزاده و همکاران در ایران است. دقت حسگر در اندازه گیری کمی آلاینده حدود ۰/۰۰۶ ppm بود. زمان پاسخ دهی حسگر ۵ ثانیه گزارش شد. طول عمر حسگر بدون هیچ تغییری در ماهیت غشاء حدود ۶ ماه و بازه عملکردی آن در pH های بین ۵ تا ۸ بود و این محصول برای اندازه گیری کبالت (II) در محلول های با وجود یون های مزاحم استفاده شد (۷).

Gupta و همکاران در انستیتو روکی هند بر روی ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی انتخابگر یونی جهت اندازه گیری فلز روی (II) کار کردند و نتایج این تحقیق نشان دهنده کارکرد موفقیت آمیز حسگر در نمونه پساب حقیقی بود. زمان پاسخگویی گزارش شده کمتر از ۱۲ ثانیه و گستره عملکردی حسگر در pH های بین ۴/۸ الی ۶/۲ بود (۸).

در مصر Hamza و همکاران تحقیقاتی برای ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی انتخابگر یونی

جهت اندازه گیری یون مس (II) انجام دادند. نتایج نشان دهنده گستره عملکردی حسگر در pH های در محدوده ۴ الی ۸ بود. ماندگاری حسگر ساخته شده حدود ۸ هفته گزارش گردید. حسگر ساخته شده به عنوان الکتروود شناساگر یون مس (II) در پساب صنایع آبکاری مورد استفاده قرار گرفت (۹).

Ali و همکاران در مصر بر روی آهن (III) با چهار نوع الکتروود متفاوت کار کردند. نتایج به دست آمده در بازه قابل قبولی رفتار خطی را نشان داد. محدوده pH برای چهار الکتروود طراحی شده به ترتیب ۳-۸/۱ و ۳-۸/۱ و ۵/۳-۲ و ۵/۳-۸/۱ و زمان طول عمر حسگرهای ساخته شده به ترتیب ۸۶، ۷۴، ۶۶ و ۹۵ روز گزارش گردید. حسگر ساخته شده رفتار قابل قبولی در اندازه گیری غلظت آهن (III) در نمونه های حقیقی نشان داد (۱۰). این روش جزء محدود تکنیک هایی می باشد که برای هر دو آلاینده آنیونی و کاتیونی قابل استفاده می باشد (۱۱).

هدف مطالعه کنونی ساخت حسگر یون آهن (III) گزین با ویژگی هایی از جمله ارزان تر بودن، سریع تر بودن، حمل آسان تر، بازه دینامیکی غلظتی گسترده تر و قابلیت دوام بالاتر در محیط و آزمایشگاه در مقایسه با تکنیک های دستگاهی موجود می باشد.

مواد و روش ها

اکثر مواد از شرکت های مستقر در کشور ایران خریداری گردیدند. مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارت بودند از: پلی وینیل کلراید با وزن مولکولی بالا (PVC)، لیگاند (نیترو بنزو ۱۸-کرون-۶) به عنوان یونوفر یا حامل خنثی، پتاسیم تتراکیس ۴- کلروفنیلبوروات (KTPCIPE)، سدیم تتراکیس ۳ و ۵ بیس، تری فلورو متیل فنیل بوروات (NaTFPB) تهیه شده از کمپانی Merck، چهار نوع

Ag,AgCl/3M KCl Metrohm Code No: 6.0733.106 ساخت سوئیس به عنوان منبع الکترودهای داخلی و خارجی، دستگاه جذب اتمی Varian مدل AA240 (ساخت آمریکا)، دستگاه FT-IR Bruker (مدل Alpha ساخت آلمان)، دستگاه UV-Vis Optizen، UV-Vis مدل ۳۲۲۰ Smart2Pure (ساخت کره)، دستگاه آب دیونیزه مدل TKA (ساخت آلمان)، بودند.

یونوفر نیترو بنزو-۱۸- کرون ۶ به عنوان حامل خنثی در غشاء پلیمری، جهت ساخت الکتروود یون گزین مورد استفاده قرار گرفت. جهت آماده سازی غشاء مخلوطی از ۳۳ درصد وزنی PVC به عنوان ماتریکس پلیمری، ۴ الی ۶ درصد وزنی از یونوفر نیترو بنزو-۱۸- کرون ۶، ۵۹/۵ الی ۶۱/۵ درصد وزنی از DOP، DBP، 2-NPOE و NB به عنوان نرم کننده و ۰/۵ الی ۲ درصد وزنی از NaTPB، KTpCIPE، NaTFPB به عنوان لیپوفیلیک ادتیو (افزودنی چربی دوست)، در ۳ میلی لیتر از حلال تترا هیدرو فوران در یک بشر کوچک شیشه‌ای (۱۰ میلی لیتری) حل شد. این محلول تحت فشار اتمسفر و دمای اتاق ۲۵ درجه سانتی گراد به آرامی تبخیر شد تا زمانی که یک مخلوط روغنی شکل به دست آمد. سپس یک قطعه شیشه‌ای با قطر دهانه حدود ۳ میلی متر به مدت ۱ تا ۳ ثانیه درون مخلوط فرو برده شد و فیلمی پلیمری که حدود ۲ تا ۳ میلی متر ضخامت داشت در دهانه باریک قطعه شیشه‌ای شکل گرفت (دقت شد که همه غشاءها از نظر ضخامت یکسان باشند. در غیر این صورت غشاءهای نازک در حین کار از بین می‌روند و غشاءهای ضخیم هم پاسخ خوبی نمی‌دهند). سپس قطعه شیشه‌ای بیرون کشیده شد و

پلاستی سایزر (نرم کننده) شامل دی اکتیل فتالات (DOP)، ۲- نیترو فنیل اکتیل اتر (۲-NPOE)، تترا دودسیل آمونیوم تترا کیس، ۴- کلرو فنیل بورات (TDATpCIPB)، تترا هیدرو فوران (THF) تهیه شده از کمپانی Sigma-Aldrich به عنوان حلال آلی، دی بوتیل فتالات (DBP) تهیه شده از کمپانی Scharlau و نیترو بنزن (NB) و چهار نوع لیپوفیلیک ادتیو (افزودنی یونی) شامل سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB) تهیه شده از کمپانی Fluka.

جهت ساخت محلول استاندارد نمک‌های نیترات و کلرید، کاتیون‌های مختلف شامل کلرید پتاسیم (I)، نیترات آمونیوم (I)، کلرید سدیم (I)، نیترات نقره (I)، کلرید باریم (II)، نیترات جیوه (I)، کلرید منیزیوم (II)، نیترات کلسیم (II)، کلرید منگنز (II)، کلرید قلع (II)، کلرید روی (II)، نیترات سرب (II)، نیترات مس (II)، نیترات کبالت (II)، نیترات نیکل (II)، نیترات کادمیوم (II)، کلرید کروم (III)، نیترات آهن (III)، نیترات بیسموت (III)، نیترات آلومینیوم (III) تهیه شده از کمپانی Merck مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین اسید نیتریک، اسید کلریدریک، پراکسید هیدروژن و نمک هیدروکسید سدیم از کمپانی Merck تهیه شدند. تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در پژوهش حاضر دارای درجه خلوص بالا (Analytical grade) بودند و بدون هیچ گونه خلوص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش شامل دستگاه pH متر- پتانسیومتر (Metrohm pH/mv meter مدل ۸۲۷ ساخت سوئیس)، دستگاه استابلایزر فاراتل مدل ۲۰۰۰ (STB ساخت ایران)، ترازوی الکترونیکی A&D مدل GR-200 با دقت (۰/۰۰۰۱g) (ساخت ژاپن)، دو عدد الکتروود مرجع

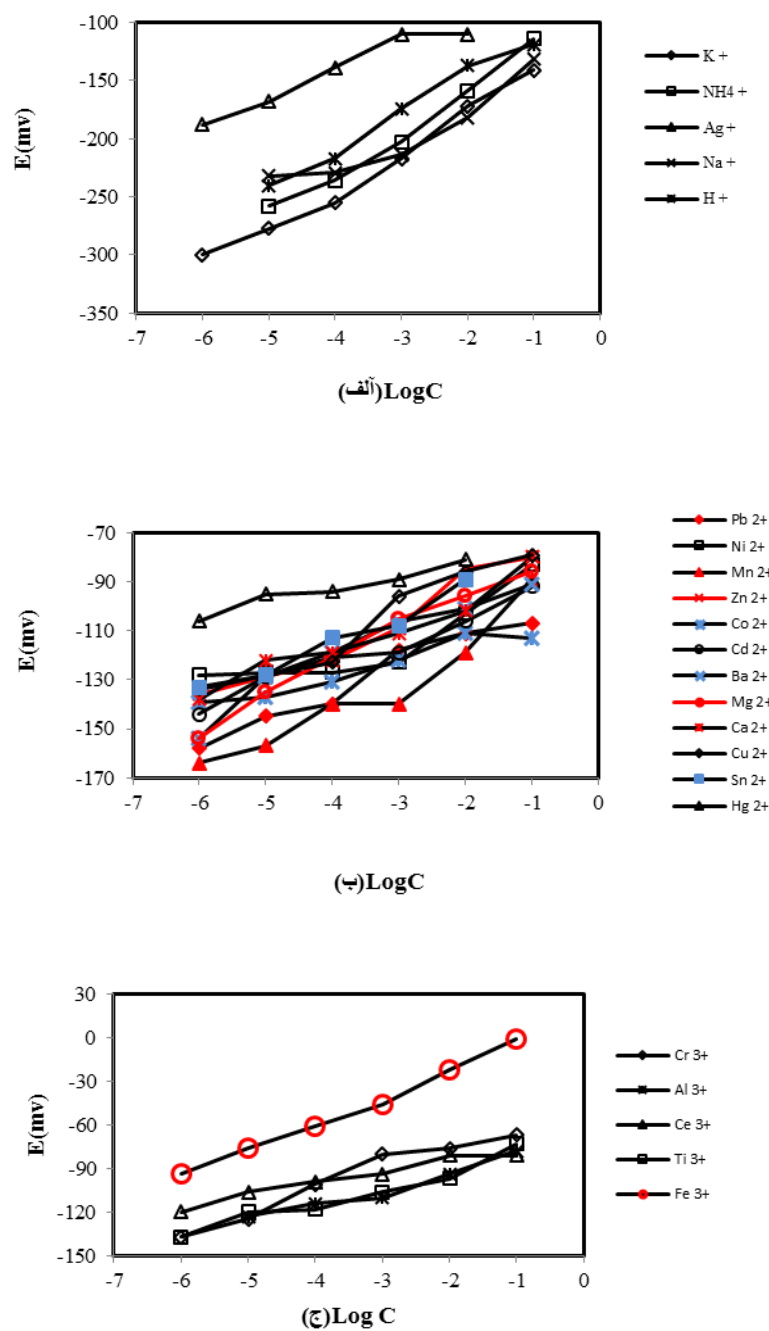
۶-۱×۱۰ مولار در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری با استفاده از آب دیونیزه به حجم رسانده شدند. ترکیب اولیه غشاء مخلوطی از ۳۰ الی ۳۳ درصد وزنی PVC به عنوان ماتریکس پلیمری، حدود ۴ الی ۶ درصد وزنی از یونوفر نیترو بنزو-۱۸- کرون ۶، حدود ۵۹/۵ الی ۶۱/۵ درصد وزنی از DBP, DOP, 2-NPOE و NB به عنوان نرم کننده و حدود ۰/۵ الی ۲ درصد وزنی از NaTPB, KTpCIPE, NaTFPB یا TDATpCIPB به عنوان لیئوفیلک ادتیو (افزودنی چربی دوست) در ۳ میلی لیتر از حلال تترا هیدرو فوران در یک بشر کوچک شیشه‌ای (۱۰ میلی لیتری) حل شد. این محلول تحت فشار اتمسفر و دمای اتاق ۲۵ درجه سانتی گراد به آرامی تبخیر شد تا زمانی که یک مخلوط روغنی شکل به دست آمد. سپس الکتروود کار ساخته شده به همراه یک الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع خارجی در داخل محلول کاتیون مورد اندازه گیری قرار گرفتند و هر دو توسط کابل به پتانسیومتر متصل شدند. سپس اختلاف پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود مرجع خارجی اندازه گیری شد و با رسم منحنی پتانسیل (E) بر حسب $\log C$ شیب نمودار به دست آمد (شکل ۱). با توجه به اعداد به دست آمده در جدول ۱ و شیب نمودارها در شکل ۱ کاتیون Fe^{3+} بهترین پاسخ نرنستی را داشته و دارای بازه خطی وسیع تری از بین ۲۱ کاتیون تست شده بوده و به عنوان کاتیون هدف انتخاب گردید.

به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری گردید تا حلال تترا هیدرو فوران اضافی (THF) تبخیر شد. پس از تبخیر حلال، قطر فیلم پلیمری حدوداً به ۰/۳ میلی متر رسید. به این ترتیب غشاء پلیمری سنتز گردید (۱۲).

به منظور اشباع کردن غشاء پلیمری ساخته شده نسبت به کاتیون مورد اندازه گیری، قطعه شیشه‌ای به مدت ۲۴ ساعت در داخل محلول نمکی کاتیون مورد نظر (با غلظت معلوم ۲-۱×۱۰ مولار) قرار داده شد. داخل این قطعه شیشه‌ای هم با همان محلول نمکی پر گردید تا محیط شیمیایی یکسانی در دو سوی غشاء حاکم باشد. از الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع داخلی استفاده شد. سپس الکتروود مرجع داخلی با قطعه شیشه‌ای حاوی غشاء کوپل شد و الکتروود کار آماده گردید.

نتایج

در این مرحله محلول‌های شش گانه استاندارد از نمک‌های نیترات یا کلرید کاتیون‌های فلزی موجود در آزمایشگاه شامل $Cd^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ag^{+}, NH_4^{+}, Na^{+}, H^{+}, K^{+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, Al^{3+}, Ti^{3+}, r^{3+}$ به منظور تشخیص این موضوع که حسگر طراحی شده به کدام یک از کاتیون‌های آلاینده فلزی حساسیت بالایی دارد، ساخته شدند. بدین منظور نمک‌های فلزی به دقت توزین گردیدند و سپس در گستره غلظتی ۱-۱×۱۰-



شکل ۱: پاسخ‌های پتانسیلی حسگر غشایی پلیمری بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۳ نسبت به گونه‌های کاتیونی (الف) یک ظرفیتی، (ب) دو ظرفیتی، (ج) سه ظرفیتی در درجه حرارت $25^\circ C$

جدول ۱: مقایسه پاسخ‌های پتانسیلی حسگر غشایی پلیمری بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶- نسبت به گونه‌های کاتیونیک، دو و سه ظرفیتی در درجه حرارت ۲۵°C

شماره حسگر	گونه‌های کاتیونی	شیب* (mV decade ⁻¹)	
		الکتروود یون گزین بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶-	R ²
۱	K ⁺	۳۲/۸±۰/۱۹	۰/۹۸۴
۲	NH ₄ ⁺	۳۶/۵±۰/۴۱	۰/۹۸۲
۳	Ag ⁺	۲۱/۴۰±۰/۲۵	۰/۹۴۵
۴	Na ⁺	۲۴/۷۰±۰/۲۵	۰/۸۷۳
۵	H ⁺	۳۲/۲۵±۰/۴۱	۰/۹۸۳
۶	Hg ⁺	۵/۶±۰/۱۶	۰/۹۳۸
۷	Ni ²⁺	۸/۶۰±۰/۲۷	۰/۷۶۶
۸	Zn ²⁺	۱۲/۲۴±۰/۲۴	۰/۹۵۳
۹	Ba ²⁺	۱۱/۷۷±۰/۳۲	۰/۹۴۳
۱۰	Cd ²⁺	۹/۴۵±۰/۲۱	۰/۹۶۲
۱۱	Co ²⁺	۶/۲۰±۰/۱۶	۰/۹۲۹
۱۲	Cu ²⁺	۲۱/۲۳±۰/۴۱	۰/۹۴۵
۱۳	Mn ²⁺	۱۳/۹۷±۰/۳۵	۰/۹۱۱
۱۴	Pb ²⁺	۱۰/۸۲±۰/۲۵	۰/۹۵۷
۱۵	Mg ²⁺	۱۳/۵۱±۰/۳۹	۰/۹۸۳
۱۶	Ca ²⁺	۱۰/۲۳±۰/۳۵	۰/۹۳۸
۱۷	Sn ²⁺	۱۰/۰۸±۰/۲۹	۰/۹۵۷
۱۸	Cr ³⁺	۱۴/۸۰±۰/۵۱	۰/۹۱۵
۱۹	Ti ³⁺	۱۱/۴۵±۰/۳۳	۰/۹۴۴
۲۰	Ce ³⁺	۷/۸۵±۰/۴۵	۰/۹۵۲
۲۱	Al ³⁺	۱۱/۰۰±۰/۲۷	۰/۹۵۰
۲۲	Fe ³⁺	۱۸/۳۴±۰/۴۱	۰/۹۹۲

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه‌گیری‌ها

مختلف غشاء با استفاده از چهار نوع پلاستی سائزر شامل دی اکتیل فتالات (DOP)، ۲- نیترو فنیل اکتیل اتر (2-NPOE)، دی بوتیل فتالات (DBP) و نیترو بنزن (NB) و چهار نوع لیپوفیلیک ادتیو شامل سدیم تترافنیل بورات (NaTPB)، پتاسیم تتراکس ۴-کلرو فنیل بورات (KTpCIPE)، سدیم تتراکس ۳ و ۵ بیس تری فلورو متیل فنیل بورات (NaTFPB) و ترا دو دسیل آمونیوم تتراکس ۴-کلرو فنیل بورات (TDATpCIPB) ساخته شد. سپس تغییرات

در این مرحله بهینه‌سازی پاسخ الکتروود ساخته شده نسبت به کاتیون هدف، از طریق بهینه کردن جنس غشاء انجام شد. به این ترتیب که با تغییر در نوع و درصد وزنی هر کدام از چهار ترکیب اصلی تشکیل دهنده غشاء، میزان یون گزینی یونوفر بررسی شد تا نتیجه مطلوب که همان بهترین شیب نرنستی با وسیع‌ترین گستره خطی است به دست آمد. همان‌طور که در جداول ۲ تا ۵ مشاهده شد جهت بهینه‌سازی اجزاء تشکیل دهنده غشاء تعداد ۱۴ سری

توجه به پاسخ الکتروود انتخاب شد. در پایان مقدار بهینه هر جزء تشکیل دهنده غشاء با تغییر دادن مقدار جزء مورد بررسی، درحالی که مقدار سایر اجزاء ثابت بود، به دست آمد.

پتانسیل در مقابل غلظت محلول‌های شش‌گانه استاندارد از کاتیون هدف بررسی شد و نمودارهای E برحسب log C برای هر سری از غشاءها رسم گردید. همچنین بهترین ترکیب درصد و ساختار غشاء از نظر نوع و مقدار اجزاء تشکیل دهنده با

جدول ۲: اثر پلاستی سایزهای مختلف روی ویژگی‌های عملکردی حسگر آهن (III) گزین بر پایه یونوفر نیترو بنزو - ۱۸ - کرون ۶ در درجه حرارت ۲۵°C

شماره حسگر	ترکیب غشاء (mg)							شیب نورستی* (mV decade ⁻¹)	R ²	زمان پاسخ (s)
	یونوفر	PVC	KTPCIPB	پلاستی سایزر						
				DOP	DBP	O-NPOE	NB			
۱	۵/۰	۳۳/۰	۱/۵	—	—	۶۰/۵	—	۱۹/۷۷±۰/۲۷	۰/۹۹۶	۱۵
۲	۵/۰	۳۳/۰	۱/۵	۶۰/۵	—	—	—	۱۲/۵۱±۰/۵۴	۰/۳۳۷	۱۹
۳	۵/۰	۳۳/۰	۱/۵	—	۶۰/۵	—	—	۱۷/۰۳±۰/۳۲	۰/۶۷۲	۱۶
۴	۵/۰	۳۳/۰	۱/۵	—	—	—	۶۰/۵	۱۶/۸۲±۰/۲۹	۰/۸۱۰	۱۷

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه گیری‌ها

جدول ۳: اثر مقادیر مختلف یونوفر نیترو بنزو - ۱۸ - کرون ۶ روی ویژگی‌های عملکردی حسگر آهن (III) گزین در درجه حرارت ۲۵°C

شماره حسگر	ترکیب غشاء (mg)					شیب نورستی* (mV decade ⁻¹)	R ²	زمان پاسخ (s)
	Nb-18C6	PVC	KTPCIPB	O-NPOE				
۱	۶/۰	۳۳/۰	۱/۵	۵۹/۵	—	۲۳/۷۴±۰/۲۵	۰/۹۵۹۴	۱۳
۲	۵/۰	۳۳/۰	۱/۵	۶۰/۵	—	۱۹/۷۷±۰/۲۷	۰/۹۹۶۲	۱۵
۳	۴/۰	۳۳/۰	۱/۵	۶۱/۵	—	۱۴/۴۹±۰/۱۶	۰/۸۴۶	۱۸
۴	۰	۳۳/۰	۱/۵	۶۵/۵	—	۵/۳۱±۰/۳۴	۰/۷۲۵۴	N/A

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه گیری‌ها

جدول ۴: اثر ادتیوهای مختلف و مقادیر آن روی ویژگی‌های عملکردی حسگر آهن (III) گزین بر پایه یونوفر نیترو بنزو - ۱۸ - کرون ۶ در درجه حرارت ۲۵°C

شماره حسگر	ترکیب غشاء (mg)							شیب نورستی* (mV decade ⁻¹)	R ²	زمان پاسخ (s)
	Nb-18C6	PVC	O-NPOE	ادتیو						
				KTPCIPB	NaTFPB	TDATpCIPB	NaTPB			
۱	۵/۰	۳۳/۰	۶۰/۵	۱/۵	—	—	—	۱۹/۷۷±۰/۲۷	۰/۹۹۶	۱۵
۲	۵/۰	۳۳/۰	۶۰/۵	—	۱/۵	—	—	۲۲/۷۰±۰/۲۹	۰/۹۲۲	۱۲
۳	۵/۰	۳۳/۰	۶۰/۵	—	—	۱/۵	—	۱۴/۶±۰/۲۳	۰/۹۸۷	۱۷
۴	۵/۰	۳۳/۰	۶۰/۵	—	—	—	۱/۵	۲۵/۸±۰/۳۵	۰/۹۰۸	۱۱

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه گیری‌ها

جدول ۵: اثر مقادیر مختلف ادتیو روی ویژگی‌های عملکردی حسگر آهن (III) گزین در درجه حرارت ۲۵°C

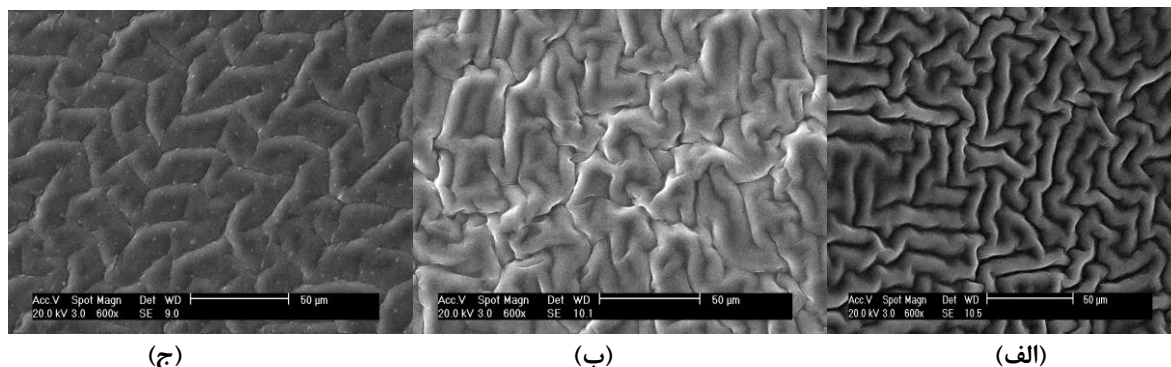
شماره حسگر	ترکیب غشاء (mg)					شیب نرنستی* (mV decade ⁻¹)	R ²	زمان پاسخ (s)
	Nb-18C6	PVC	KTpCIPB	O-NPOE				
۱	۵/۰	۳۳/۰	۰/۵	۶۱/۵		۱۶/۴۰±۰/۴۱	۰/۹۸۱	۱۰
۲	۵/۰	۳۳/۰	۱/۰	۶۱/۰		۱۸/۳۴±۰/۴۱	۰/۹۹۲	۱۳
۳	۵/۰	۳۳/۰	۱/۵	۶۰/۵		۱۹/۷۷±۰/۲۷	۰/۹۹۶	۱۵
۴	۵/۰	۳۳/۰	۲/۰	۶۵/۵		۲۱/۷۷±۰/۲۵	۰/۹۷۵	۲۱

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه‌گیری‌ها

شرایط خلأ روکش گردیدند. این کار به وسیله دستگاه (Baltec sputter coater-Model SCD005) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲-الف مشاهده شد، غشاء پلیمری بدون حضور یونوفر نیترو بنزو- ۱۸- کرون ۶ ساختار فیزیکی سفت و نفوذناپذیر را نشان داد. این در حالی است که غشاء دارای یونوفر، (شکل ۲-ب)، ساختار فیزیکی نفوذپذیرتر را به نمایش گذاشت. علاوه بر این ظاهر فیزیکی غشاء، (شکل ۲-ج) به خاطر استفاده روزانه بعد از مدت ۳ ماه کارکرد و نگهداری در محلول با غلظت $10^{-3} \times 10^{-3}$ مولار از نیترات آهن (III) هنگامی که مورد استفاده قرار نمی‌گیرد، به صورت ورم کرده مشاهده شد. نتایج به دست آمده از مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی در توافق خوبی با پاسخ پتانسیومتری حسگر ساخته شده است.

مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی جهت بررسی خصوصیات و مورفولوژی غشاء با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips مدل (XL30E SEM) انجام شد.

نمونه‌های غشاء برای مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل غشاء سنتز شده خشک بدون یونوفر، غشاء سنتز شده دارای یونوفر اشباع شده به مدت ۲۴ ساعت در محلول نیترات آهن (III)، غشاء سنتز شده دارای یونوفر اشباع شده در محلول نیترات آهن (III) بعد از یک روز و غشاء سنتز شده دارای یونوفر اشباع شده در محلول نیترات آهن (III) بعد از سه ماه کارکرد روزانه بودند. این غشاءها بر روی انتهای یک پایه آلومینیومی با استفاده از چسب کربنی دابل سایید نصب شدند. سپس برای رؤیت بهتر سطح غشاءها و از بین بردن مزاحمت‌های احتمالی، غشاءهای مورد مطالعه توسط یک لایه نازک طلا در

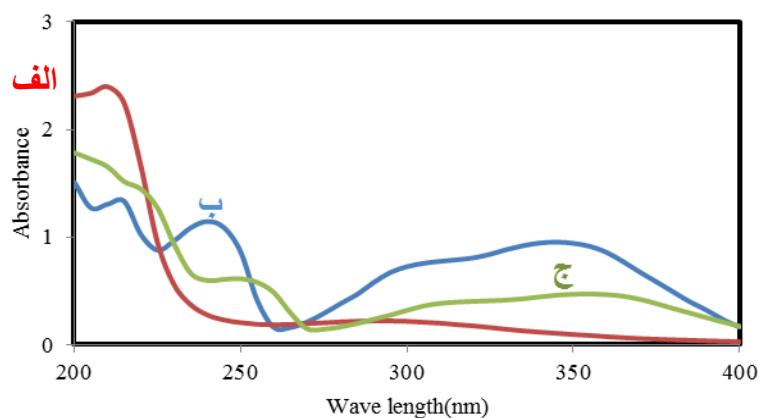


شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از غشاء پلیمری آهن (III) گزین در مقیاس ۵۰ میکرومتر. (الف): غشاء پلیمری بدون یونفر اشباع شده در محلول $Fe(NO_3)_3$ به مدت یک روز (ب): غشاء پلیمری دارای یونفر اشباع شده در محلول $Fe(NO_3)_3$ به مدت یک روز (ج): غشاء پلیمری دارای یونفر اشباع شده در محلول $Fe(NO_3)_3$ بعد از سه ماه کارکرد روزانه

ماکزیمم طیف جذبی مربوط به کاتیون Fe^{3+} در طول موج ۲۱۰ نانومتر و ماکزیمم طیف جذبی مربوط به یونفر در طول موج ۲۴۰، ۲۱۵، و ۳۴۵ نانومتر ظاهر گردیده است. با افزودن کاتیون Fe^{3+} به یونفر، نوار جذبی به طول موج ۲۵۰ و ۳۶۵ نانومتر انتقال یافت که شدت آن به طور جزئی افزایش یافته است. طیف جذبی مربوط به کمپلکس تشکیل شده برهم کنش قوی و انتخابگر یونفر نیترو بنزو - ۱۸- کرون ۶ با کاتیون Fe^{3+} را تأیید کرد که نشان دهنده واکنش کئوردینانسیونی تمایلی بین کاتیون و یونفر است.

مطالعات طیف سنجی UV (اولترا ویوله) برای بررسی قدرت واکنش انتخابگری بین یونفر نیترو بنزو - ۱۸- کرون ۶ و گونه مورد اندازه گیری آهن (III) انجام شد. گونه های یونی که موجب تغییرات بزرگتر در طیف می گردند منجر به پاسخ های پتانسیلی بزرگتر و در نتیجه انتخاب پذیری بهتر می شوند.

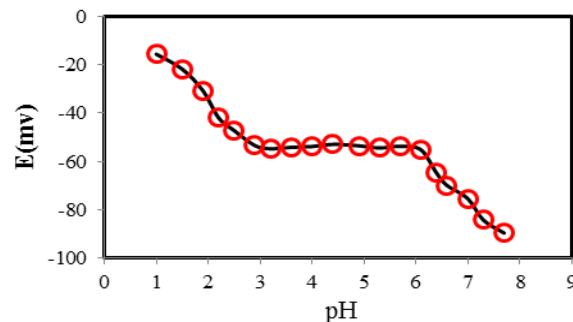
طیف های جذبی یونفر با غلظت $1/0 \times 10^{-4}$ مولار، کاتیون Fe^{3+} با غلظت $1/0 \times 10^{-4}$ مولار و مخلوط یک به یک آن ها در طول موج ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر ثبت گردیدند. همان طور که در شکل ۳ مشاهده شد



شکل ۳: طیف های جذبی UV-Vis. (الف): Fe^{3+} با غلظت $1/0 \times 10^{-4}$ مولار، (ب): یونفر با غلظت $1/0 \times 10^{-4}$ مولار و (ج): کمپلکس یونفر و کاتیون Fe^{3+}

مولار نمایش داد. نتایج به دست آمده نشان داد که پاسخ الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده در محدوده ۶/۱-۲/۹ مستقل از pH محلول است.

شکل ۴ پاسخ پتانسیلی الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو - ۱۸ - کرون ۶ را در گستره وسیعی از pH از ۱ تا ۸ برای محلول‌های نیترات آهن (III) با غلظت‌های $1/0 \times 10^{-3}$



شکل ۴: اثر pH محلول‌های نمونه روی پاسخ پتانسیلی حسگر آهن (III) گزین ساخته شده در درجه حرارت 25°C

و حد تشخیص مشاهده شد. به طوری که مقدار شیب از $19/77 \pm 0/27$ به $18/8 \pm 0/42$ و حد تشخیص از $7/0 \times 10^{-7}$ مولار به $1/5 \times 10^{-6}$ مولار تغییر یافت و به این ترتیب طول عمر حسگر ساخته شده ۱۲ هفته به دست آمد.

جدول ۶ پایداری و طول عمر الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو - ۱۸ - کرون ۶ را با توجه به ویژگی‌های عملکردی الکتروود در طول ۱۵ هفته نشان داد. همان‌طور که دیده شد بعد از مدت‌زمان ۱۲ هفته، تغییرات ناچیزی در شیب

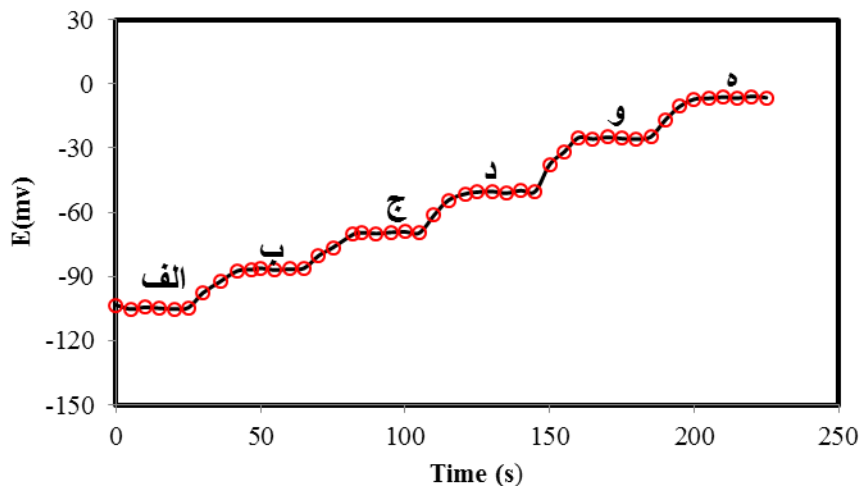
جدول ۶: طول عمر الکتروود آهن (III) گزین بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶ در درجه حرارت 25°C

زمان (هفته)	شیب نورستی* (mV decade^{-1})	حد تشخیص (مولار)
۱	$19/77 \pm 0/77$	$2/0 \times 10^{-7}$
۲	$19/71 \pm 0/23$	$7/5 \times 10^{-7}$
۳	$19/64 \pm 0/41$	$8/0 \times 10^{-7}$
۴	$19/51 \pm 0/29$	$9/0 \times 10^{-6}$
۵	$19/42 \pm 0/33$	$9/0 \times 10^{-6}$
۶	$19/35 \pm 0/32$	$9/5 \times 10^{-6}$
۷	$19/29 \pm 0/26$	$9/5 \times 10^{-6}$
۸	$19/27 \pm 0/31$	$9/5 \times 10^{-6}$
۹	$19/18 \pm 0/29$	$1/0 \times 10^{-6}$
۱۰	$19/05 \pm 0/35$	$1/0 \times 10^{-6}$
۱۱	$18/93 \pm 0/32$	$1/0 \times 10^{-6}$
۱۲	$18/80 \pm 0/42$	$1/5 \times 10^{-6}$
۱۳	$18/63 \pm 0/37$	$2/0 \times 10^{-6}$
۱۴	$18/49 \pm 0/41$	$3/5 \times 10^{-6}$
۱۵	$18/21 \pm 0/46$	$5/0 \times 10^{-6}$

* میانگین و انحراف استاندارد برای اندازه‌گیری‌های چهارگانه

در سرتاسر گستره غلظتی خطی همان طور که در شکل ۵ نشان داده شد، ۱۵ ثانیه به دست آمد.

متوسط زمان پاسخ دینامیکی حسگر آهن (III) گزین ساخته شده تا رسیدن به پاسخ های پتانسیلی تعادلی



شکل ۵: زمان پاسخ دینامیکی حسگر آهن (III) گزین برای تغییرات مرحله ای در غلظت محلول نیترات آهن (III): (الف): 1×10^{-6} مولار، (ب): 1×10^{-5} مولار، (ج): 1×10^{-4} مولار، (د): 1×10^{-3} مولار، (و): 1×10^{-2} مولار، (ه): 1×10^{-1} مولار در درجه حرارت 25°C .

خطی با شیب نرنستی میانگین $19/77 \pm 0/27$ را نشان داد. مقدار انحراف استاندارد نسبی خیلی کمتر از ۵ درصد به دست آمد که برای مطالعات تکرارپذیری قابل قبول می باشد و مقدار انحراف استاندارد $0/27$ ، پاسخ های پتانسیلی تکرارپذیر و پایدار با صحت و دقت بالا برای الکتروود ساخته شده را نشان داد.

مطالعه ویژگی های تکرارپذیری و باز تولید در گستره غلظتی $1/0 \times 10^{-6}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار از محلول های استاندارد نیترات آهن (III) انجام شد. مطالعه تکرارپذیری با استفاده از یک الکتروود که پنج بار استفاده شد، انجام گردید. همان طور که در جدول ۷ مشاهده شد الکتروود یون گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو - ۱۸ - کرون ۶ یک پاسخ پتانسیلی

جدول ۷: تکرارپذیری حسگر آهن (III) گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶ در درجه حرارت 25°C

تعداد الکتروود آزمایش شده (عدد)	شیب نرنستی (mV decade^{-1})	میانگین	انحراف استاندارد	انحراف استاندارد نسبی (RSD)
۱	$19/19,48/62$	۱۹/۷۷	۰/۲۷	۱/۳۶۸
	$19/19,95/64,20/14$			

یکبار استفاده شد. جدول ۸ مطالعه باز تولید انجام گرفته را نشان داد که میانگین و انحراف استاندارد

مطالعه باز تولید برای الکتروود های انتخابی با استفاده از پنج الکتروود مختلف انجام شد و هر الکتروود تنها

شیب‌های نرنستی برابر با $19/24 \pm 0/42$ محاسبه گردید. مقدار انحراف استاندارد نسبی $1/48$ درصد به دست آمد که برای مطالعات باز تولید قابل قبول است ($\leq 0/5$).

جدول ۸: باز تولید حسگر آهن (III) گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶ در درجه حرارت 25°C

تعداد الکتروود آزمایش شده (عدد)	شیب نرنستی (mV decade^{-1})	میانگین	انحراف استاندارد	انحراف استاندارد نسبی (RSD)
۵	$18/89, 19/31, 19/74$ $19/54, 18/72$	۱۹/۲۴	۰/۴۲	۲/۲۳

بخش از مقایسه نتایج به دست آمده وجود دارد. نتایج به دست آمده، دقت و صحت پاسخ الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده در تعیین غلظت کاتیون آهن (III) در نمونه‌های آب شهری و فاضلاب آزمایشگاهی را تأیید کرد.

نتایج به دست آمده از مطالعات الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده جهت اعتباربخشی و اطمینان از دقت و صحت نتایج در تعیین غلظت یون آهن (III) با نتایج به دست آمده از تکنیک دستگاهی جذب اتمی مورد مقایسه قرار گرفت. همان‌طور که در جداول ۹ و ۱۰ مشاهده شد، یک توافق رضایت

جدول ۹: اندازه‌گیری غلظت کاتیون آهن (III) در شش نمونه آب شرب شهری با استفاده از دستگاه جذب اتمی و حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده بر اساس یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶ و تست بازیابی

میزان افزوده شده (ppm)	Fe^{3+} (ppm) غلظت یون		درصد بازیابی (%)
	روش الکتروود یون گزین *	روش جذب اتمی *	
-	کمتر از حد تشخیص	کمتر از حد تشخیص	N/A
۱/۰۰	$9/8 \pm 0/12$	$10/2 \pm 0/17$	۹۶/۱
۵/۰۰	$5/11 \pm 0/22$	$5/17 \pm 0/31$	۹۸/۸
۲۰/۰۰	$20/08 \pm 0/28$	$19/93 \pm 0/19$	۱۰۰/۷
۳۵/۰۰	$35/16 \pm 0/33$	$34/73 \pm 0/23$	۱۰۱/۲
۵۰/۰۰	$49/91 \pm 0/29$	$50/26 \pm 0/26$	۹۹/۳

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه‌گیری‌ها

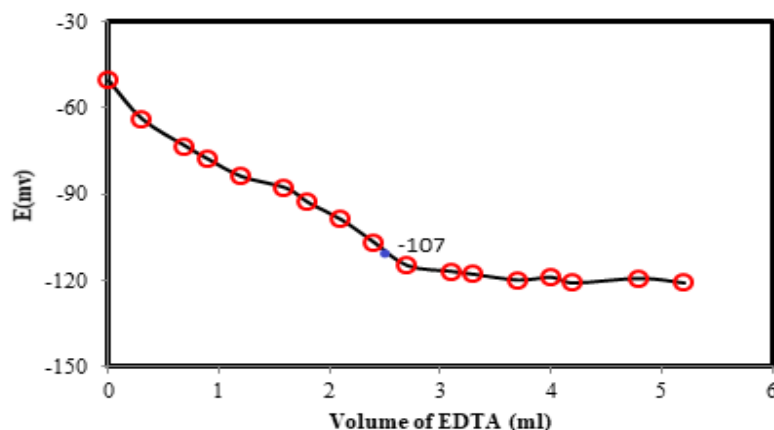
جدول ۱۰: اندازه گیری غلظت یون Fe^{3+} در چهار نمونه فاضلاب سنتتیک فرآیند الکتروکاتولایسیون جهت حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین با استفاده از دستگاه جذب اتمی و حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده بر اساس یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون-۶ و تست بازیابی

میزان افزوده شده (ppm)	Fe^{3+} (ppm) غلظت یون		درصد بازیابی (%)
	روش الکتروود یون گزین *	روش جذب اتمی *	
-	0.17 ± 10.63	0.24 ± 10.80	۹۸/۴
۱۵/۰۰	0.22 ± 25.52	0.26 ± 25.37	۱۰۰/۶
۴۰/۰۰	0.25 ± 49.85	0.19 ± 50.23	۹۹/۲
۶۵/۰۰	0.29 ± 75.72	0.31 ± 75.34	۱۰۰/۵

* میانگین و انحراف استاندارد برای سه بار تکرار اندازه گیری ها

نقطه شکست منحنی در پتانسیل -107 میلی ولت و حجم مصرفی $2/4$ میلی لیتر از EDTA اتفاق افتاد. پتانسیل به دست آمده با کاهش غلظت کاتیون Fe^{3+} به علت تشکیل کمپلکس بین محلول EDTA و Fe^{3+} کاهش یافت. نتایج به دست آمده نشان داد که تعیین غلظت صحیح کاتیون فلزی Fe^{3+} در محلول به وسیله الکتروود شناساگر یون گزین ساخته شده امکان پذیر است.

الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون-۶ به طور موفقیت آمیزی به عنوان الکتروود شناساگر جهت تیتراسیون پتانسیومتری 50 میلی لیتر محلول نترات آهن (III) $1/0 \times 10^{-3}$ مولار با استفاده از محلول استاندارد اتیلن دی آمین تترا استیک اسید (EDTA) با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار به کار برده شد. همان طور که در شکل ۶ می توان مشاهده کرد، نقطه پایانی تیتراسیون منحنی نشان دهنده نسبت استوکیومتری یک به یک Fe^{3+} -EDTA می باشد.



شکل ۶: منحنی تیتراسیون پتانسیومتری یون آهن (غلظت $1/0 \times 10^{-3}$ مولار، 25 میلی لیتر) با محلول استاندارد EDTA (غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار) با استفاده از الکتروود ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون-۶ به عنوان یک الکتروود شناساگر. (نقطه آبی نقطه شکست است)

بحث

در بررسی شیب‌های پاسخ پتانسیلی جهت انتخاب کاتیون هدف همان‌طور که در جدول ۱ و شکل ۱ مشاهده شد، شیب‌های پاسخ پتانسیلی مربوط به نمودارهای سایر کاتیون‌ها به جزء کاتیون Fe^{3+} خیلی کمتر از شیب‌های نرنستی مورد انتظار ۵۹، ۲۹/۵ و ۲۰ جهت کاتیون‌های یک، دو و سه ظرفیتی می‌باشد. همچنین مطابق نمودارهای شکل ۱ گستره خطی مربوط به این کاتیون‌ها محدود شده است. درحالی‌که کاتیون فلز سنگین Fe^{3+} بهترین پاسخ نرنستی با شیب $19/77 \pm 0/27$ را با گستره خطی وسیع $1/0 \times 10^{-6} - 1/0 \times 10^{-1}$ مولار نشان داد که علت آن می‌تواند مربوط به رفتار انتخابی قوی یونوفر نیترو بنزو- ۱۸- کرون ۶ نسبت جهت تشکیل کمپلکس با کاتیون Fe^{3+} در مقایسه با دیگر کاتیون‌ها و همچنین سینتیک تبادل سریع کمپلکس تشکیل شده باشد (۱۳، ۱۴).

حساسیت و گزینش‌پذیری الکترودهای یون گزین علاوه بر ماهیت یونوفر و مقدار آن به میزان قابل توجهی به ترکیب غشاء بستگی دارد (۱۵)؛ بنابراین اثر پارامترهای مختلف از جمله مقادیر مختلف اجزاء تشکیل دهنده غشاء و همچنین انواع مختلف پلاستی سایزر و لیپوفیلیک ادتیوها در پاسخ پتانسیلی الکتروده آهن (III) گزین ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده شد غشاء بدون یونوفر پاسخ پتانسیلی قابل توجهی ندارد و اندک پاسخی که ایجاد شده به علت حضور لیپوفیلیک ادتیو به کار رفته در ساخت غشاء است که مقدار جزئی خاصیت مبادله کننده یونی دارد (۱۶). این در حالی است که مقادیر عددی ۴ و ۶ میلی‌گرم از یونوفر به

ترتیب موجب شیب‌های کمتر از شیب نرنستی و بیشتر از شیب نرنستی شدند؛ بنابراین مطابق نتایج به دست آمده مقدار ۵ میلی‌گرم از یونوفر نیترو بنزو- ۱۸- کرون ۶- منجر به بهترین شیب نرنستی شد.

حضور لیپوفیلیک ادتیو موجب افزایش انتخاب‌پذیری غشاء از طریق کاهش اثر تداخلی آنیون‌ها می‌شود و پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین را با کاهش زمان پاسخ و کاهش مقاومت اهمی غشاء از طریق افزایش راندمان استخراج کاتیون بهبود می‌بخشد (۱۷). همان‌طور که در جدول ۴ و ۵ مشاهده شد، پتاسیم تتراکس ۴-کلروفنیل بورات (KTpCIPB) پاسخ نرنستی و گستره دینامیکی خطی بهتر نسبت به سه لیپوفیلیک ادتیو دیگر شامل سدیم تترافنیل بورات (NaTPB)، سدیم تتراکس [۳، ۵- بیس (تری فلوئورو متیل) فنیل] بورات (NaTFPB) و تترا دودسیل آمونیوم تتراکس ۴-کلرو فنیل بورات (TDATpCIPB) نشان داد که در ادامه مقادیر مختلف این ادتیو جهت بهینه‌سازی پاسخ غشاء مورد استفاده قرار گرفت. مقدار کم ادتیو پتاسیم تتراکس ۴-کلروفنیل بورات (KTpCIPB) موجب کاهش شیب نرنستی شد، در حالی که مقدار اضافی آن از یک طرف موجب کاهش گستره خطی شده و از طرف دیگر ممکن است به عنوان یک مبادله کننده یونی عمل کرده و پاسخ فوق نرنستی ایجاد کند که در نتیجه انتخاب‌گری و حساسیت الکتروده ساخته شده نسبت به کاتیون Fe^{3+} کاهش می‌یابد.

جزء دیگر به کار رفته در ساختار غشاء، پلاستی سایزر است که ماهیت و مقدار پلاستی سایزر روی ثابت دی‌الکتریک فاز غشاء اثر می‌گذارد و همچنین نقش بسیار مهمی در بهینه‌سازی خواص فیزیکی غشای پلیمری دارد و تحرک بالای یونوفر و

کمپلکس آن را در غشاء تضمین می‌نماید (۱۸). از این رو از پلاستی سایزرهای مختلف برای به دست آوردن بهترین ویژگی الکتروشیمیایی مربوط به غشاء ساخته شده با انتخاب‌گری و حساسیت بالا نسبت به یون Fe^{3+} استفاده شد. اورتونیترو فنیل اکتیل اتر ($O-NPOE$) به علت داشتن قطبیت بالاتر ($\epsilon=24$) نسبت به دو پلاستی سایزر دی اکتیل فتالات ($\epsilon=5/1, DOP$) و دی بوتیل فتالات ($\epsilon=6/4, DBP$) یک حلال بستر مناسب است که بهترین انتخاب‌گری را در الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده بر پایه یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶ موجب می‌شود که علت آن احتمالاً مربوط به قطبیت بالای $O-NPOE$ می‌باشد که فرآیند استخراج کاتیون Fe^{3+} با چگالی بار بالا را از فاز محلول آبی به فاز غشاء تسهیل می‌کند (۱۹).

تفاوت مقدار عددی شیب نرنستی از یک الکتروود به الکتروود دیگر در مطالعه تکرارپذیری و باز تولید الکتروود آهن (III) گزین ممکن است به دلیل تفاوت در ضخامت و مورفولوژی غشاء در مکان‌های مختلف باشد که موجب نوسانات در تعادل استخراج یون Fe^{3+} در نزدیکی مرز بین غشاء و لایه آبی می‌شود (۲۰)؛ بنابراین تغییر در ضخامت غشاء می‌تواند تغییرات جزئی در شیب نرنستی الکتروود ایجاد کند.

زمان پاسخ دینامیکی یکی از مهم‌ترین پارامترها در ارزیابی الکتروودهای یون گزین برای کاربردهای آنالیتیکی است. لازم به توضیح است که زمان پاسخ دینامیکی در واقع یک زمان پاسخ میانگین در کل گستره غلظتی مورد بررسی است و بیانگر آن است که حسگر در غلظت‌های پایین مدتی طول می‌کشد تا به وضعیت پایدار برسد درحالی‌که در غلظت‌های بالا

سریع‌تر و در مدت‌زمان کوتاه‌تری پایدار می‌شود. بر این اساس، متوسط زمان پاسخ دینامیکی ۱۵ ثانیه به دست آمد (شکل ۵). زمان پاسخ سریع الکتروود ساخته شده احتمالاً به علت سینتیک تبادل سریع تشکیل (کمپلکس - شکست کمپلکس) یونوفر نیترو بنزو-۱۸-کرون ۶ - در مرز غشای پلیمری با محلول آنالیت Fe^{3+} است (۲۱، ۲۲).

نتایج به دست آمده از مطالعات (Scanning Electron Microscopy) SEM نشان می‌دهد که محدودیت طول عمر الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده بعد از ۱۲ هفته ممکن است به علت از دست دادن اجزاء تشکیل دهنده غشاء از طریق نشت به داخل محلول آبی نمونه مورد مطالعه و همچنین نشست رسوبات به مرور زمان بر روی غشاء باشد. با این وجود، طول عمر نسبتاً طولانی ۱۲ هفته با پایداری بالای الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده نشان می‌دهد که می‌توان از الکتروود ساخته شده به طور عملی برای تعیین غلظت Fe^{3+} در زمینه‌های مختلف از جمله آنالیزهای زیست‌محیطی و صنعتی استفاده کرد.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده شد، پاسخ پتانسیلی الکتروود در محدوده pH ۶/۱-۲/۹ نسبتاً ثابت بوده و مستقل از pH می‌باشد. تغییرات مشاهده شده در پاسخ پتانسیلی الکتروود در خارج از این محدوده احتمالاً به این علت است که در مقادیر pH کم‌تر از ۲/۹، به علت بالا بودن غلظت یون H^+ ، اتم‌های دهنده در یونوفر احتمالاً پروتونه می‌شوند و قادر نیستند به آسانی با کاتیون Fe^{3+} کمپلکس تشکیل دهند و همچنین از طرف دیگر غلظت بالای یون H^+ موجب اثر تداخلی هم‌افزایی گردیده و در نتیجه الکتروود به طور هم‌زمان به هر دو

یون H^+ و Fe^{3+} پاسخ می‌دهد که باعث افزایش پتانسیل می‌شود. درحالی‌که در مقادیر pHهای بالاتر از ۶/۱، به علت افزایش غلظت یون OH^- در محلول پاسخ پتانسیلی در اثر تشکیل کمپلکس هیدروکسید آهن (III)، پتانسیل کاهش می‌یابد (۱۴). محدوده pH (۶/۱-۲/۹) به دست آمده نشان می‌دهد که الکتروود ساخته شده را می‌توان برای تعیین غلظت Fe^{3+} در

محیط‌های آبی، فاضلاب‌های صنعتی و آنالیزهای زیست‌محیطی در بازه pH ذکر شده بدون نیاز به تنظیم مجدد pH نمونه به کار برد.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر یک الکتروود غشایی آهن (III) گزین بر پایه یونوفر نیترو بنزو- ۱۸- کرون ۶- با موفقیت ساخته شد. از میان همه ترکیب درصدهای مختلف غشاء‌های مطالعه شده، غشاء با ترکیب ۱/۵: ۶۰/۵: ۳۳: ۵ میلی‌گرم از PVC:O-: NPOE:KTpCIPB نیترو بنزو- ۱۸- کرون ۶- پاسخی خطی با شیب نرنستی 19.77 ± 0.27 در گستره غلظتی 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-6} مولار نسبت به کاتیون آهن (III) با حد تشخیص پایین 7.0×10^{-7} در محدوده pH، ۶/۱-۲/۹ نشان داد. الکتروود آهن (III) گزین ساخته شده تکرارپذیری و باز تولید قابل‌قبولی را در طی یک دوره ۱۲ هفته‌ای با زمان پاسخ سریع ۱۵ ثانیه در سراسر گستره غلظتی نشان داد. حسگر از نظر گستره غلظتی عملکرد، حد تشخیص، شیب نرنستی، گزینش‌پذیری، محدوده pH و زمان پاسخ قابل مقایسه با دیگر الکتروودهای آهن (III) گزین

گزارش شده می‌باشد. این حسگر می‌تواند برای تعیین دقیق یون Fe^{3+} در حضور مقادیر قابل‌توجهی از یون‌های مزاحم معمول استفاده شود. الکتروود یون گزین پیشنهاد شده به طور موفقیت‌آمیزی به عنوان یک الکتروود شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری کاتیون فلزی Fe^{3+} با EDTA استفاده شد. با اعتباربخشی نتایج به دست آمده توسط الکتروود یون گزین ساخته شده با نتایج به دست آمده از تکنیک دستگاهی جذب اتمی می‌توان نتیجه گرفت که از این الکتروود می‌توان با موفقیت برای تعیین دقیق مقدار جزئی یون Fe^{3+} در نمونه‌های واقعی زیست‌محیطی و صنعتی استفاده کرد. مورفولوژی سطح غشاء پلیمری با استفاده از SEM مشخص شد و نتایج به دست آمده در توافق خوبی با پاسخ پتانسیلی الکتروود هستند. نتایج به دست آمده از مطالعات طیف‌سنجی UV-Vis تشکیل کمپلکس و تمایل قوی و انتخابی کاتیون Fe^{3+} با یونوفر مورد استفاده در پژوهش حاضر را تأیید کرد.

تشکر و قدردانی

با توجه به این‌که این فعالیت پژوهشی در دانشگاه علوم پزشکی کرمان و با استفاده از امکانات این دانشگاه انجام گردیده است، نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از مسئولین و کارکنان محترم آن تقدیر و تشکر به عمل آورند.

تعارض منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند هیچ‌گونه تعارض منافی ندارند.

References

1. Ceresa A, Bakker E, Hattendorf B, Gunther D, Pretsch E. Potentiometric polymeric membrane electrodes for measurement of environmental samples at trace levels: new requirements for selectivities and measuring protocols, and comparison with ICPMS. *Anal Chem* 2001;73(2):343-51.
2. Mahvi AH. Health and Aesthetic Aspects of Water Quality. Tehran: Bal Gostar Publication; 1996. [In Persian]
3. Gupta VK, Sethi B, Upadhyay N, Kumar S, Singh R. Iron (III) Selective Electrode Based on S-Methyl N-(Methylcarbamoyloxy) Thioacetimidate as a Sensing Material. *International Journal of Electrochemical Science* 2011; 6(3):650-63.
4. Zamani HA, Ganjali MR, Salavati-Niasari M. Fabrication of an Iron (III)-selective PVC membrane sensor based on a bis-bidentate Schiff base ionophore. *Transition Metal Chemistry* 2008;33(8):995-1001. doi: 10.1007/s11243-008-9142-3
5. Motlagh MG, Taher MA, Ahmadi A. PVC membrane and coated graphite potentiometric sensors based on 1-phenyl-3-pyridin-2-yl-thiourea for selective determination of iron(III). *Electrochimica Acta* 2010;55(22):6724-30. doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.098
6. Zamani HA, Abedi MR, Ganjali MR. Monitoring of iron (III) ions with a Fe³⁺-PVC membrane sensor based on 4, 4'-Dimethoxybenzil bithiosemicarbazone. *Journal of the Chilean Chemical Society* 2009;54(2):186-90. doi: 10.4067/S0717-97072009000200021
7. Mashhadizadeh MH, Momeni A, Razavi R. Cobalt (II)-selective membrane electrode using a recently synthesized mercapto compound. *Analytica Chimica Acta* 2002; 462(2):245-52. doi: 10.1016/S0003-2670(02)00309-4
8. Gupta VK, Al Khayat M, Minocha AK, Kumar P. Zinc(II)-selective sensors based on dibenzo-24-crown-8 in PVC matrix. *Analytica Chimica Acta* 2005;532(2):153-8. doi.org/10.1016/j.aca.2004.10.067
9. Hamza SM, Rizk NM, Salem MM, Aaly SA. Copper ion selective electrode based on copper (II) complex of 4-Azocyanacetamido-m-toluidine antipyrine. *Journal of American Science* 2012;8(4):240-9.
10. Ali TA, Mohamed GG, El-dessouky MM, Abou SM, Ella E, Mohamed RT. Modified carbon paste ion selective electrodes for the determination of Iron (III) in water, soil and fish tissue samples. *International Journal of Electrochemical Science* 2013;8(1):1469-86.
11. Bakker E, Pretsch E. Modern potentiometry. *Angewandte Chemie International Edition* 2007;46(30):5660-8. doi: org/10.1002/anie.200605068
12. Tabakci M, Erdemir S, Yilmaz M. Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. *J Hazard Mater* 2007;148(1-2):428-35. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.057
13. Mashhadizadeh MH, Shoaie IS, Monadi N. A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe(III) in the presence of Fe(II). *Talanta* 2004;64(4):1048-52. doi: org/10.1016/j.talanta.2004.05.005
14. Pooyamanesh MJ, Zamani HA, Rajabizadeh G. Fe(III) Ion-Selective Membrane Electrode Based on 4-Amino-6-methyl-3-methylmercapto-1,2,4-triazin-5-one. *Analytical Letters* 2007;40(8):1596-609. doi: 10.1080/00032710701380632
15. Apostu M, Bibire N, Tantar G, Vieriu M, Panainte AD, Agoroaei L. Ion-selective Membrane electrodes for the determination of heavy metals construction characterization and applications. *Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition-* 2015;66(5):657-9.
16. Simon MA, Kusy RP. The molecular, physical and mechanical properties of highly plasticized poly (vinyl chloride) membranes. *Polymer* 1993;34(24):5106-15. doi.org/10.1016/0032-3861(93)90255-9
17. Egorov VV, Bolotin AA, Koronevich OS. Lipophilic ionic additive for controlling the selectivity of ion-selective electrodes reversible to cations of nitrogen-containing organic bases. *Journal of Analytical Chemistry* 2006;61(11):1124-9.
18. Ganjali MR, Norouzi P, Rezapour M, Faridbod F, Pourjavid MR. Supramolecular based membrane sensors. *Sensors* 2006;6(8):1018-86. doi.org/10.3390/s6081018
19. Valilue Z, Vardin MT, Ghorbani Kalhor E. Design and construction of ion-selective electrode based on a new Schiff base and its application in determination of Copper (II) ions. *Indian Journal of Chemistry Section a* 2016;55(1):51-56.
20. Zhang L, Chen L, Zhou X, Liu Z. Morphology-Dependent Electrochemical Performance of Zinc Hexacyanoferrate Cathode for Zinc-Ion Battery. *Scientific Reports* 2015;5:18263 doi: 10.1038/srep18263
21. Mashhadizadeh MH, Shoaie IS, Monadi N. A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct determination of Fe(III) in the presence of Fe(II). *Talanta* 2004;64(4):1048-52. doi: org/10.1016/j.talanta.2004.05.005
22. Gupta VK, Jain AK, Agarwal S, Maheshwari G. An Iron(III) ion-selective sensor based on a mu-bis(tridentate) ligand. *Talanta* 2007;71(5):1964-8. doi: 10.1016/j.talanta.2006.08.038.

Making a selective and sensitive iron (III) ion selection sensor based on nitrobenzo-18-crown-6 ionophore

Hojatallah Savarsofla¹, Saeed Ahmadzadeh², Majid Aghasi³

Abstract

Background: Electrochemical sensors are an important subgroup of chemical sensors in which an electrode is used as a signal transducer element. The purpose of the present study is to provide a new, simple and practical method for creating a sensitive sensor to a cationic pollutant of the iron (III) group.

Methods: The penetration of the measured pollutant species into two levels of the membrane's, interior and exterior, caused a potential difference in the membrane surface. This potential difference depended on the activity of the target species through the corrected Nicolsky-Eisenman equation and based on Nernst equations.

Results: In this study, the selective iron (III) electrode based on a polymer membrane consisting of four main components of nitrobenzo-18-crown-6 ionophore, lipophilic additive potassium tetra case, 4-chlorophenyl borate (KTpCIPB), and Ortho- nitro-phenyl octyl ether plasticizer (O-NPOE) in PVC with a weight percentage of 5, 1.5, 60.5, 33, respectively, showed a linear response with a Nernst slope of 19.77 ± 0.27 in the density range of $1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-1}$ molar of iron (III) cation with a detection limit of 7.0×10^{-7} in a pH-restricted range of 2.9-6.1. The average dynamic response time of the built-in electrochemical sensor was 15 seconds.

Conclusion: The built-in sensor can be used for 12 weeks with acceptable repeatability. The made electrode has a very high selectivity for iron (III) cation in the presence of significant amounts of one, two, and three-valent intrusive ions of alkali metals, alkaline earth metals, intermediate metals, and heavy metals.

Keywords: nitrobenzo-18-crown-6, Electrochemical sensor, Dynamic response

Citation: Savarsofla H, Ahmadzadeh S, Aghasi M. Making a selective and sensitive iron (III) ion selection sensor based on nitrobenzo-18-crown-6 ionophore. Health and Development Journal 2020; 9(1): 1-18. [In Persian] doi: 10.22034/9.1.1

© 2020 The Author(s). This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1- MSc Student, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

2- Assistant Professor, Pharmaceutical Research Center, Institute of Neuropharmacology, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

3- Assistant Professor, Department of Environmental Health, School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

Corresponding Author: Majid Aghasi **Email:** mdaghasi@kmu.ac.ir

Address: School of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Haftbagh Highway, Kerman, Iran

Tel: 09131405883 **Fax:** 03431325134