



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی



اندازه‌گیری مقادیر ناچیز نقره (I) با استفاده از یک حسگر پتانسیومتری جدید بر پایه یونوفور پرفنازین در نمونه‌های پساب

زهره درودی^۱، محمدرضا جلالی سروستانی^{۲*}

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
۲- عضو باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهر ری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

اطلاعات مقاله:	چکیده
تاریخ دریافت:	۹۹/۰۳/۲۱
تاریخ ویرایش:	۹۹/۰۶/۱۲
تاریخ پذیرش:	۹۹/۰۶/۱۷
تاریخ انتشار:	۹۹/۰۶/۳۱
واژگان کلیدی: الکتروود یون گزین، پرفنازین، پتانسیومتری، نقره (I)، غشا پلی وینیل کلراید	زمینه و هدف: نقره یک فلز سنگین و سمی است که در صنایع مختلف کاربردهای فراوانی دارد و همچنین آثار سوئی بر سلامتی انسان و محیط زیست می‌گذارد. از اینرو، اندازه‌گیری این کاتیون به کمک روش‌های حساس و ارزان آنالیزی، از اهمیت بالایی برخوردار است. روش بررسی: در این تحقیق، یک الکتروود یون گزین غشائی نوین با استفاده از یونوفور پرفنازین، برای اندازه‌گیری یون نقره (I) طراحی گردید. غشا بهینه‌ای که بالاترین حساسیت را از خود نشان داد، از ترکیب نمودن ۹ درصد یونوفور، ۲ درصد سدیم تترافنیل بورات (NaTPB) به‌عنوان افزودنی یونی، ۵۹ درصد دی‌اکتیل فتالات به‌عنوان پلاستی‌سایزر و ۳۰ درصد پلی وینیل کلراید (PVC) ساخته شد. یافته‌ها: حسگر طراحی شده در گستره غلظتی 1×10^{-7} تا 1×10^{-6} M، پاسخی خطی با شیب $60/3 \text{ mV.Decade}^{-1}$ و حد تشخیص 9×10^{-7} M نشان داد. زمان پاسخدهی و طول عمر حسگر طراحی شده به ترتیب ۵ s و ۱۰ هفته به‌دست آمد. گزینش‌پذیری الکتروود با استفاده از روش پتانسیل هم‌تا شده، مورد بررسی قرار گرفت و مزاحمت جدی مشاهده نشد. نتیجه‌گیری: در پایان آزمایش، عملکرد حسگر در تعیین مقدار یون نقره در سه نمونه پساب به‌عنوان نمونه حقیقی بررسی گردید. تطابق خوب نتایج به‌دست آمده از حسگر پیشنهادی با نتایج روش جذب اتمی شعله‌ای، نشان دهنده آن است که الکتروود طراحی شده صحت خوبی داشته و از آن می‌توان برای اندازه‌گیری نقره (I) در نمونه‌های آبی زیست محیطی استفاده نمود.
پست الکترونیکی نویسنده مسئول: Rezajalali93@yahoo.com	

مقدمه

نقره یک فلز سنگین است که از آن در صنایع مختلفی مانند باتری‌سازی، داروسازی، تولید سکه و آینه، جواهرسازی، صنایع آرایشی و بهداشتی، تولید فیلم‌های عکاسی و کاتالیزورها به وفور استفاده می‌شود (۳-۱). بنابراین، میزان زیادی از این فلز سنگین از طریق پساب کارخانه‌های مختلف وارد آب‌های سطحی و محیط زیست شده و خسارات جبران ناپذیری را به طبیعت وارد می‌کند. از سوی دیگر، طبق مطالعات صورت گرفته، یون نقره آثار مخربی را بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده به جای می‌گذارد که از مهمترین آنها می‌توان به شوک، اسهال، استفراغ، ادم تنفسی، نقص در عملکرد کلیه و کبد، حساسیت‌های پوستی شدید، بیماری‌های قلبی-عروقی و سرطان‌های مختلف اشاره نمود (۷-۴). از اینرو، اندازه‌گیری این آلاینده زیست محیطی و به دنبال آن اقدام به موقع و سریع جهت حذف آن، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است (۱۰-۸). تاکنون روش‌های تجزیه‌ای متفاوتی برای اندازه‌گیری نقره (I) گزارش شده‌اند که از اصلی‌ترین آنها می‌توان به طیف‌سنجی جذب اتمی با هر دو اتمایزر شعله و کوره گرافیتی، طیف‌بینی نشری با استفاده از پلاسما جفت شده القایی و اسپکتروفتومتری ماوراء بنفش-مرئی اشاره نمود (۱۴-۱۱). این روش‌ها، با وجود اینکه از حساسیت و حد تشخیص خوبی برخوردارند، اما به دستگاه‌های بسیار پیچیده و گران‌قیمتی نیاز دارند که تامین بودجه لازم برای خرید آنها کار آسانی نیست. علاوه بر این، به دلیل ضرورت انجام مراحل آماده‌سازی نمونه که در این روش‌ها وجود دارد، زمان آنالیز بسیار طولانی بوده و نیازمند کاربرهایی با تجربه و مهارت بالا برای انجام این مراحل هستند. از طرف دیگر، الکتروده‌های یون‌گزين، ابزارهایی مقرون به صرفه، کوچک و قابل حمل، گزينش‌پذیر و حساس هستند که دستگاه‌های خیلی ساده‌ای داشته و در نمونه‌های کدر و رنگی قابل کاربرد هستند. به همین دلیل این حسگرهای پتانسیومتری جایگزین مناسبی برای

روش‌های قبلی هستند (۱۹-۱۵). با وجود این که تاکنون الکتروده‌های یون‌گزين متفاوتی بر پایه یونوفورهای مختلف برای اندازه‌گیری آنالیت‌های گوناگون ساخته شده‌اند، اما استفاده از مولکول‌های دارویی به‌عنوان مبادله‌کننده یونی در ساختار غشا این حسگرها، کمتر مورد توجه شیمی‌دانان تجزیه‌ای قرار گرفته است. داروی پرفنازین دارای چند هترواتم گوگرد، نیتروژن، اکسیژن و کلر در ساختار خود است، به علاوه، این مولکول حلالیت کمی در آب داشته و حلقه‌های آروماتیک آن می‌توانند نقش الکترون‌دهندگی نشان دهند (۲۲-۲۰). از اینرو، انتظار می‌رود که پرفنازین بتواند به‌عنوان یک لیگاند، کمپلکس‌های پایدار با فلزات تشکیل داده و برهم‌کنشی قوی با آنها ایجاد کند. علاوه بر این، با توجه به اینکه پرفنازین یک ترکیب دارویی پرمصرف در صنعت داروسازی است دیگر نیازی به سنتز آن و در نتیجه مصرف حلال‌های آلی و ترکیبات سمی در حین فرایند سنتز آن نیست. از اینرو، هدف از این تحقیق طراحی و ساخت یک حسگر پتانسیومتری ارزان، گزينش‌پذیر، حساس و قابل حمل برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز نقره (I) بر پایه یونوفور پرفنازین است. به همین دلیل، در این مطالعه برای اولین بار از پرفنازین به‌عنوان یک یونوفور جهت ساخت یک الکتروده گرافیتی روکش‌دار به منظور اندازه‌گیری پتانسیومتری یون‌های نقره (I) استفاده گردید، تمامی عوامل موثر در پاسخ حسگر بهینه شدند و عملکرد الکتروده پیشنهادی در شرایط متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

- مواد و تجهیزات

دی‌اکتیل فتالات (DOP)، بنزیل استات (BA)، سدیم تترافنیل بورات (NaTPB)، سدیم هیدروکسید، اسید نیتریک، استون و اتانول با خلوص تجزیه‌ای از شرکت سیگما آلدريج خریداری شدند. ماده موثره پرفنازین از یکی از کارخانه‌های داروسازی داخلی تهیه گردید.

بررسی گزینش پذیری، پایداری، تکرار پذیری و زمان پاسخ‌دهی الکتروود در جدول ۳ و نمودار ۲ نشان داده شده است. از الکتروود یون گزین ساخته شده در آنالیز یون نقره در نمونه‌های حقیقی استفاده شد، که نتایج به‌دست آمده در جدول ۴ آورده شده است.

- نتایج بهینه‌سازی ترکیب درصد غشا و رسم منحنی کالیبراسیون

تاثیر سه فاکتور مقدار یونوفور، ماهیت پلاستی سایزر و میزان افزودنی یونی در کارایی غشا مورد بررسی قرار گرفت. از اینرو، ۱۴ غشا مختلف با ترکیب درصدی متفاوت تهیه و پاسخ پتانسیلی آنها ثبت شد که نتایج به‌دست آمده از این بررسی در جدول ۱ ارائه شده است. اولین پارامتری که مورد بررسی قرار گرفت مقدار یونوفور پرفنازین بود و همان طور که در جدول ۱ قابل مشاهده است، با توجه به نتایج به‌دست آمده، مقدار بهینه یونوفور ۹mg انتخاب گردید.

در این مطالعه برای انتخاب نوع پلاستی سایزر، دو حلال دی اکتیل فتالات و بنزیل استات مورد استفاده قرار گرفت. همان طور که داده‌های ارائه شده در جدول ۱ به خوبی نشان می‌دهند، غشاهای حاوی دی اکتیل فتالات شیب خط بیشتری داشته و رفتار آنها نرنستی تر است. عامل بعدی که مورد مطالعه قرار گرفت، تاثیر افزودنی یونی سدیم تترافنیل بورات بر پاسخ حسگر بود. از بررسی داده‌های جدول ۱ مشخص است که با افزایش مقدار سدیم تترافنیل بورات از ۲-۰ mg مقدار شیب منحنی کالیبراسیون از ۵۴/۴ به ۶۰/۳ افزایش یافته است. بنابراین مقدار ۲ mg به عنوان مقدار بهینه افزودنی یونی انتخاب گردید.

- نتایج تاثیر حلال‌های آلی بر عملکرد الکتروود

برای بررسی تاثیر حلال‌های غیر آبی بر پاسخ پتانسیلی حسگر، تعدادی محلول نیترات نقره در گستره غلظتی 1×10^{-2} - 1×10^{-6} M ساخته شد. این محلول‌ها، دارای مقادیر متفاوتی از حلال‌های آلی اتانول و استون بودند. سپس با رسم منحنی کالیبراسیون برای هر سری

نمک نیترات فلزات مختلف، پلی وینیل کلراید (PVC) و تتراهیدروفوران (THF) از شرکت های مرک و سیگما خریداری شدند. تمامی مواد ذکر شده به همان شکل خریداری شده و بدون انجام مراحل خالص‌سازی بیشتر، مورد استفاده قرار گرفتند. محلول‌های مورد استفاده از آب دوبار تقطیر شده دیونیزه تهیه و فعالیت آنها به وسیله معادله دبای هوکل محاسبه شد. پتانسیل سیستم الکتروودی به وسیله مولتی‌متر با دقت ± 0.1 mV و در دمای 25°C ثبت گردید. از یک الکتروود کالومل اشباع (SCE) به‌عنوان الکتروود مرجع بیرونی و از یک میله گرافیتی به طول ۳ cm و قطر ۳ mm برای ساخت الکتروود گرافیتی روکش‌دار شده با غشا پلیمری استفاده شد. pH دستگاه جذب اتمی Shimadzu AA-670 G برای آنالیز نمونه‌های حقیقی استفاده شد.

- روش ساخت حسگر بر پایه یونوفور پرفنازین

برای تهیه غشا الکتروود، ۹mg پرفنازین، ۲mg NaTPB، ۵۹ DOP و ۳۰ mg PVC و در ۳mL THF حل شد. سپس مخلوط به‌دست آمده مدتی زیر هود قرار داده شد. در این مدت تتراهیدروفوران موجود در آن تبخیر و مخلوط ویسکوز غلیظ و عسلی مانند، به‌دست آمد. سپس میله گرافیتی به مدت ۱۵s درون محلول آماده شده قرار گرفت تا یک غشا نازک با ضخامت ۰/۴ mm در سطح آن تشکیل گردد. در مرحله بعد، میله گرافیتی به مدت ۲۴ h در دمای اتاق قرار داده شد تا غشا خشک گردد. سپس الکتروود غشایی حاصل به منظور آماده‌سازی ۲۴ h درون محلول 10^{-2} - 10^{-6} M نیترات نقره قرار داده شد (۶-۲).

یافته‌ها

نتایج حاصل از آزمایش‌های ترکیب درصد غشا، تاثیر شرایط متفاوت بر روی کارایی الکتروود مانند محیط‌های غیر آبی و pHهای ۱۲-۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جداول ۱ و ۲ و نمودار ۱ آمده است. نتایج حاصل از

جدول ۱- تاثیر ترکیب درصد غشا بر پاسخ حسگر طراحی شده بر پایه یونفور پرفنازین

شماره غشاء	یونفور (پرفنازین)	افزودنی یونی (NaTPB)	پلاستی سایزر	PVC	شیب خط (mV.Decade ⁻¹)	گستره خطی (M)	حد تشخیص (M)
۱	۰	۰	۶۰ (DOP)	۴۰	۸/۴	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۳}	---
۲	۰	۲	۶۰ (DOP)	۳۸	۱۵/۳	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۳}	---
۳	۶	۰	۶۰ (DOP)	۳۴	۴۸/۹	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۵}	۹×۱۰ ^{-۶}
۴	۵	۲	۶۳ (DOP)	۳۰	۴۷/۷	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۵}	۸×۱۰ ^{-۶}
۵	۳	۲	۶۰ (DOP)	۳۵	۳۹/۱	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۴}	۹×۱۰ ^{-۵}
۶	۲	۲	۶۰ (DOP)	۳۶	۳۶/۶	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۴}	۹×۱۰ ^{-۵}
۷	۷	۲	۵۹ (DOP)	۳۲	۵۰/۱	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۸	۸	۲	۶۰ (DOP)	۳۰	۵۵/۳	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۹	۹	۲	۵۹ (DOP)	۳۰	۶۰/۳	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۱۰	۹	۲	۵۹ (BA)	۳۰	۵۶/۳	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۱۱	۱۰	۲	۵۹ (DOP)	۲۹	۵۵/۵	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۱۲	۱۰	۲	۵۹ (BA)	۲۹	۵۲/۳	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۱۳	۹	۱	۶۰ (DOP)	۳۰	۵۶/۸	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}
۱۴	۹	۰	۶۰ (DOP)	۳۱	۵۴/۴	۱×۱۰ ^{-۲} تا ۱×۱۰ ^{-۶}	۹×۱۰ ^{-۷}

پیشنهادی، تعدادی محلول نیترات نقره با غلظت M^{۱۰^{-۵}} تهیه و pH آنها با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید نیتریک در محدوده ۱-۱۲ تنظیم گردید. پاسخ پتانسیلی الکتروود در هر یک از محلول‌های تنظیم pH شده، ثبت و مقادیر به‌دست آمده به صورت تابعی از pH در نمودار ۱ رسم شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پاسخ الکتروود طراحی شده در بازه وسیع ۳/۵-۷/۵ مستقل از pH است.

- نتایج ارزیابی گزینش‌پذیری حسگر

به منظور بررسی گزینش‌پذیری الکتروود، تداخل ناشی از ۱۶ کاتیون دیگر با استفاده از روش پتانسیل هم‌تا شده مورد سنجش قرار گرفت. ضرایب گزینش‌پذیری به‌دست آمده در جدول ۳ ارائه شده است (۱۶). همان‌طور که از مقادیر ضرایب گزینش‌پذیری محاسبه شده در جدول ۳ قابل مشاهده است، حسگر ساخته شده گزینش‌پذیری نسبتاً خوبی داشته و تداخل جدی از جانب سایر یون‌ها مشاهده نشد.

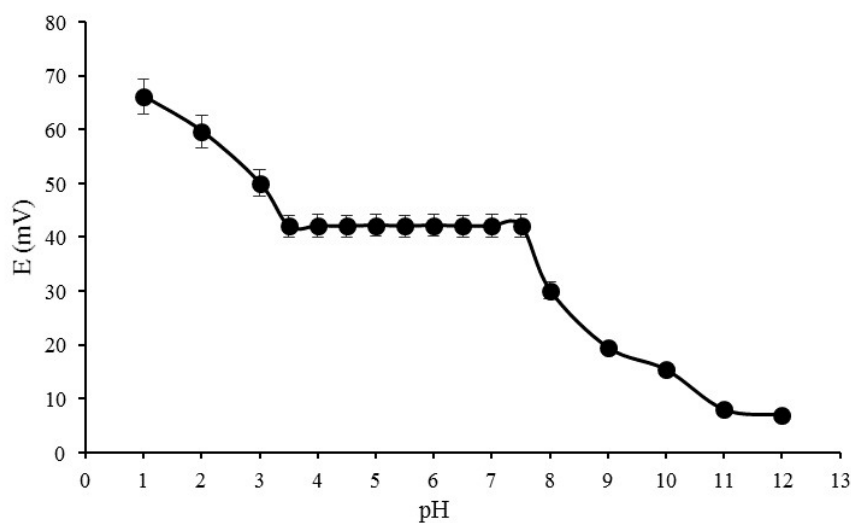
از محلول‌های ساخته شده، مقدار شیب نرنستی و گستره خطی ثبت و مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهند الکتروود طراحی شده عملکرد خود را در محلول‌هایی که حاوی ۱۵ درصد حلال آلی هستند به خوبی حفظ می‌نماید، اما با افزایش بیشتر میزان حلال‌های غیر آبی شیب منحنی کالیبراسیون کاهش یافته و گستره خطی محدود می‌شود (۲۰، ۲۱). با توجه به اینکه، در برخی موارد نمونه‌های فاضلاب دارای مقادیر زیادی از حلال‌های آلی هستند باید قبل از مرحله اندازه‌گیری مقدار یون نقره (I⁻) در این نمونه‌ها، با استفاده از روش‌های جداسازی مانند تقطیر میزان محتوای آلی این نمونه‌ها را کاهش داد تا نتایج حاصل از حسگر پیشنهادی از صحت مناسبی برخوردار باشد که این امر ممکن است به طولانی شدن زمان آنالیز منجر شود.

- نتایج تاثیر pH بر عملکرد حسگر طراحی شده

جهت مطالعه تاثیر pH بر پاسخ پتانسیلی الکتروود

جدول ۲- تاثیر حلال‌های آلی بر پاسخ پتانسیلی حسگر

شیب خط (mV.Decade ⁻¹)	گستره خطی (M)	مقدار محتوای غیر آبی (%v/v)	حلالی آلی استفاده شده
۶۰/۳	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۰	---
۶۰/۲	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۵	اتانول
۵۹/۵	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۱۰	
۵۸/۷	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۱۵	
۵۰/۴	۱×۱۰ ^{-۵} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۲۰	
۴۲/۳	۱×۱۰ ^{-۵} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۲۵	
۶۰/۲	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۵	استون
۵۹/۶	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۱۰	
۵۸/۶	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۱۵	
۴۹/۹	۱×۱۰ ^{-۵} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۲۰	
۴۱/۱	۱×۱۰ ^{-۵} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۲۵	
۶۰/۰	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۵	مخلوط استون و اتانول با نسبت ۱:۱
۵۹/۱	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۱۰	
۵۷/۳	۱×۱۰ ^{-۶} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۱۵	
۴۸/۸	۱×۱۰ ^{-۵} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۲۰	
۳۹/۹	۱×۱۰ ^{-۵} تا ۱×۱۰ ^{-۲}	۲۵	



نمودار ۱- بررسی تاثیر pH بر پاسخ پتانسیل الکتروود ساخته شده بر پایه پرفنازین

خطی نیز محدودتر شد. برای تخمین تکرارپذیری روش، پنج محلول $M \times 10^{-5}$ نیترات نقره به صورت جداگانه تهیه، پاسخ پتانسیلی آنها توسط الکتروود ثبت و انحراف استاندارد نسبی داده ($\%RSD$) محاسبه شد که برابر با ۴/۱ درصد به دست آمد. جهت بررسی تکثیرپذیری الکتروود، پنج الکتروود جداگانه ساخته شد و پاسخ پتانسیلی یک محلول $M \times 10^{-5}$ نیترات نقره توسط هر پنج حسگر ثبت شد. مقدار انحراف استاندارد نسبی، برابر ۵/۳ درصد به دست آمد، این موضوع نشان می‌دهد که حسگر طراحی شده تکرارپذیری و تکثیرپذیری مناسبی دارد (۱۴).

- نتایج ارزیابی عملکرد حسگر پیشنهادی در اندازه‌گیری نقره در نمونه‌های حقیقی و تیتراسیون پتانسیومتری

به منظور بررسی عملکرد حسگر ساخته شده به عنوان یک الکتروود شناساگر در تعیین مقدار یون نقره با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری، 20 mL از یک محلول $M \times 10^{-5}$ نیترات نقره با یک محلول $EDTA \times 10^{-3} M$ تیترو و منحنی تیتراسیون حاصل از رسم تغییرات پاسخ پتانسیلی الکتروود بر حسب حجم تیترانته رسم شد که

- نتایج ارزیابی پایداری، تکرارپذیری و زمان پاسخ‌دهی الکتروود

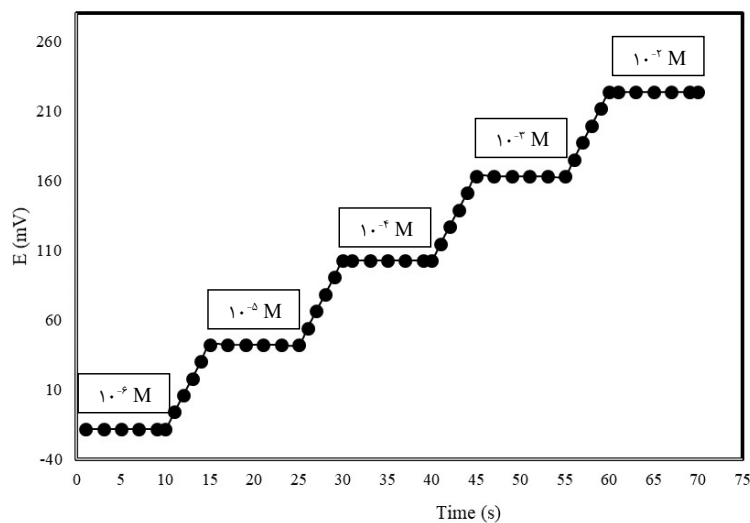
به منظور بررسی زمان پاسخ‌دهی، الکتروود طراحی شده در محلول‌هایی با اختلاف غلظت ۱۰ برابر در محدوده غلظتی $M \times 10^{-2}$ - $M \times 10^{-6}$ قرار داده شده و پتانسیل آن در هر ثانیه ثبت گردید. سپس تغییرات پتانسیل به صورت تابعی از زمان رسم گردید که نتایج آن در نمودار ۲ آورده شده است. همان‌گونه که از اطلاعات ارائه شده در شکل مشخص است، زمان پاسخ دهی حسگر طراحی شده ۵S است زیرا تنها ۵S طول می‌کشد تا به یک پتانسیل ثابت و پایدار دست یابد (۵، ۶، ۸). به منظور بررسی طول عمر و پایداری الکتروود هر روز سه مرتبه منحنی کالیبراسیون الکتروود برای یون نقره رسم و محدوده خطی، شیب منحنی درجه‌بندی و حد تشخیص مورد ارزیابی قرار گرفت. تغییرات شیب منحنی کالیبراسیون به صورت تابعی از گذر زمان رسم شد. بررسی نتایج نشان داد، پس از گذشت ۱۰ هفته، کاهش محسوس در شیب نرنستی رخ داد و حساسیت حسگر کاهش یافت. البته لازم به ذکر است که بعد از این ۱۰ هفته، حد تشخیص حسگر بیشتر شده و گستره

جدول ۳- بررسی گزینش‌پذیری حسگر طراحی شده با روش پتانسیل هم‌تا شده

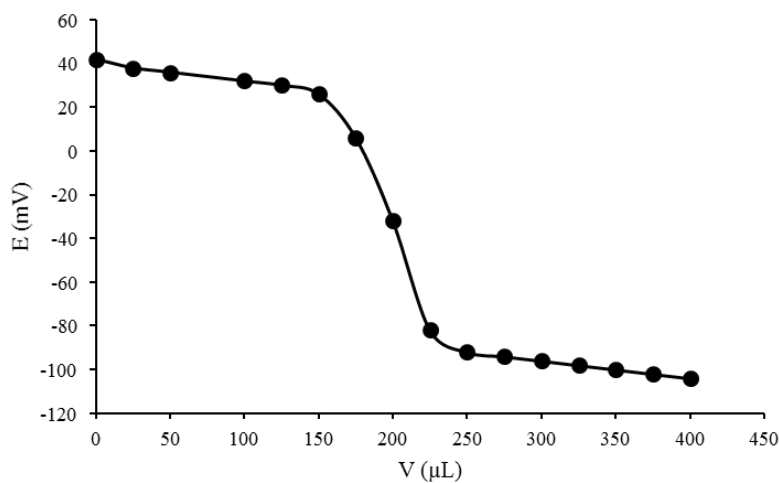
ضریب گزینش‌پذیری روش پتانسیل هم‌تا شده	یون‌های مزاحم	ضریب گزینش‌پذیری روش پتانسیل هم‌تا شده	یون‌های مزاحم
1×10^{-2}	Cu^{2+}	6×10^{-3}	Ni^{2+}
3×10^{-3}	Hg^{2+}	3×10^{-3}	Ca^{2+}
2×10^{-3}	Mg^{2+}	9×10^{-4}	K^{+}
9×10^{-4}	Fe^{2+}	8×10^{-4}	Na^{+}
2×10^{-2}	Cr^{3+}	5×10^{-3}	Mn^{2+}
5×10^{-3}	Cd^{2+}	1×10^{-3}	Zn^{2+}
2×10^{-3}	Pb^{2+}	9×10^{-3}	Al^{3+}
6×10^{-3}	Fe^{3+}	4×10^{-3}	Co^{2+}

نمونه پساب آزمایشگاهی از یکی از دانشگاه‌های کشور تهیه گردید. نمونه‌گیری در ۵ نوبت و در طول دو هفته (حجم نمونه برداشته شده در هر نوبت: ۱۰۰ mL بود و در نهایت نمونه‌های برداشته شده در هر نوبت با هم مخلوط شدند) از پساب این مراکز انجام شد. سپس به منظور حذف ذرات معلق، نمونه‌های تهیه شده از یک کاغذ صافی عبور داده شد.

در نمودار ۳ ارائه شده است. با استفاده از شکل، حجم هم ارزی، معادل $200 \mu\text{L}$ به دست آمد. در نتیجه حسگر پیشنهادی عملکرد خوبی در اندازه‌گیری یون نقره با استفاده از تیتراسیون پتانسیومتری دارد (۱۶). برای بررسی قابلیت الکتروود یون گزین ساخته شده در آنالیز یون نقره در نمونه‌های حقیقی، دو نمونه پساب صنعتی از یک کارخانه باتری‌سازی و یک واحد آبکاری و همچنین یک



نمودار ۲- ارزیابی زمان پاسخ‌دهی الکتروود



نمودار ۳- منحنی تیتراسیون محلول 10^{-5} M نیترات نقره با محلول 10^{-3} M EDTA

منحنی کالیبراسیون افزایش یافته و به شیب نرنستی نزدیک‌تر می‌شود. علاوه بر این، گستره خطی با افزایش مقدار یونوفور وسیع‌تر شده و حد تشخیص کاهش یافته است. اما با افزایش بیشتر مقدار پرفنازین (غشاهای ۱۱ و ۱۲) کاهش قابل توجهی در شیب منحنی کالیبراسیون رخ می‌دهد که به دلیل اشباع شدن سطح غشا پلیمری الکترو است (۱۴-۱۱).

عامل مهم دیگری که تاثیر به سزایی بر حساسیت و رنج خطی حسگرهای غشائی دارد ماهیت پلاستی سایزر است. غشاهای ۹ و ۱۰ و همچنین ۱۱ و ۱۲ از نظر ترکیب درصد اجزاء تشکیل دهنده مانند هم هستند و تنها تفاوت میان این غشاها ماهیت پلاستی سایزر است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، در هر دو مورد بررسی شده، غشاهای حاوی دی اکتیل فتالات شیب خط بیشتری داشته و رفتار آنها نرنستی‌تر است. به نظر می‌رسد این پدیده به دلیل قطبیت و ثابت دی الکتریک پایین‌تر DOP نسبت به بنزیل استات است. زیرا در حضور یک حلال غیرقطبی استخراج یون‌های مزاحمی که در محیط وجود دارند کاهش یافته و تمایل یونوفور به برقراری برهم‌کنش با آنالیت اصلی تقویت می‌شود (۶-۴).

عامل مهم دیگر در ترکیب غشا، تاثیر افزودنی یونی سدیم تترافنیل بورات بر پاسخ حسگر است. همان‌طور

pH نمونه‌ها با استفاده از محلول‌های سدیم هیدروکسید و اسید نیتریک در گستره pH قابل کاربرد حسگر تنظیم و در نهایت مقدار یون‌های نقره موجود در نمونه‌ها با استفاده از الکتروود ساخته شده و دستگاه جذب اتمی شعله‌ای تعیین گردید. نتایج به‌دست آمده از هر دو روش در جدول ۴ ارائه شده است. آزمون آماری t برای مقایسه نتایج دو روش استفاده شد و همان‌گونه که نتایج ارائه شده در جدول ۴، نشان می‌دهند، در تمامی موارد t تجربی از t بحرانی کوچکتر است که نشان دهنده تطابق خوب داده‌های به‌دست آمده از دو روش متفاوت است.

بحث

نقره یک فلز سنگین است که آثار سوئی بر سلامت انسان‌ها و محیط زیست دارد، از اینرو بررسی و اندازه‌گیری آن بسیار ارزشمند است. به همین دلیل در این تحقیق، یک الکتروود یون‌گزين جديد بر پایه مبادله کننده یونی خنثی پرفنازین برای اندازه‌گیری نقره (I) ساخته شد. در توسعه یک الکتروود یون‌گزين، اصلی‌ترین فاکتوری که بر روی گستره خطی و حساسیت حسگر تاثیر می‌گذارد، ترکیب درصد غشا پلیمری است. با بررسی نتایج مربوط به بهینه‌سازی ترکیب درصد غشا مشخص می‌شود که با افزایش تدریجی میزان پرفنازین تا مقدار ۹ mg، شیب

جدول ۴- بررسی عملکرد الکتروود غشایی در اندازه‌گیری نقره در پساب‌های صنعتی و آزمایشگاهی

نام نمونه	مقدار نقره اندازه‌گیری شده در هر نمونه توسط حسگر پیشنهادی (M)	مقدار نقره اندازه‌گیری شده در هر نمونه توسط دستگاه جذب اتمی (M)	T تجربی	T بحرانی (درجه آزادی کل ۴ و سطح اطمینان ۹۵ درصد)
پساب آزمایشگاه یکی از دانشگاه‌های کشور	$4/1 \times 10^{-6} (\pm 3/1)$	$4/3 \times 10^{-6} (\pm 3/5)^a$	۱/۹۳	۲/۷۸
پساب کارخانه باتری‌سازی	$6/3 \times 10^{-6} (\pm 3/9)$	$6/1 \times 10^{-6} (\pm 4/2)$	۰/۹۹	۲/۷۸
پساب کارخانه آبکاری	$2/6 \times 10^{-5} (\pm 4/1)$	$2/8 \times 10^{-5} (\pm 4/3)$	۰/۲۳	۲/۷۸

^a درصد انحراف استاندارد نسبی (%RSD) براساس سه بار تکرار آزمایش

در محلول‌های بازی و اسیدی است (۱۵، ۱۶، ۲۲). زمان پاسخ‌دهی یک الکتروود یون‌گزين از لحظه‌ای تعریف می‌شود که الکتروود در درون محلول قرار گرفته تا هنگامی که به ۹۰ درصد پتانسیل تعادلی و به عبارت دیگر پتانسیلی ثابت دست یابد. الکتروود طراحی شده زمان پاسخ بسیار کوتاه (۵S) و طول عمر خوبی را (۱۰ هفته) از خود نشان داد. گستره خطی الکتروود $M \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ با شیب منحنی کالیبراسیون $60/3 \text{ mV.Decade}^{-1}$ به دست آمد. گزینش‌پذیری حسگر در برابر کاتیون‌های مختلفی که در نمونه‌های حقیقی به همراه نقره حضور دارند، با روش پتانسیل هم‌تا شده بررسی گردید و مزاحمت جدی از جانب هیچ یک از گونه‌های مطالعه شده، مشاهده نشد. الکتروود پیشنهادی از تکرارپذیری و تکثیرپذیری خوبی برخوردار بوده و حد تشخیص آن $M \times 10^{-7}$ است. عملکرد حسگر ساخته شده در اندازه‌گیری یون نقره در سه نمونه پساب صنعتی بررسی شد. نتایج مربوط به این مقایسه در جدول ۴ قابل مشاهده است. طبق نتایج به دست آمده از آزمون آماری t، تفاوت معنی داری بین میانگین به دست آمده با دو روش مشاهده نشد. بنابراین روش پیشنهادی در این مطالعه توانسته است با دقت و کارایی قابل مقایسه با روش جذب اتمی شعله‌ای مقدار آنالیت را تعیین نماید. با توجه به این که در تحقیق حاضر داروی پرفنازین به عنوان یک یونوفور برهم‌کنش قوی و خوبی با یون نقره (I) برقرار نمود، پیشنهاد می‌شود که قابلیت استفاده از این ترکیب در روش‌های استخراج به منظور پیش‌تغلیظ یون نقره، توسط متخصصان این حوزه مورد بررسی قرار گیرد.

مقایسه حسگر پیشنهادی با گزارش‌های پیشین

ارقام شایستگی یک الکتروود یون‌گزين از جمله گستره خطی، حد تشخیص، شیب منحنی کالیبراسیون، طول عمر و زمان پاسخ‌دهی حسگر ارائه شده در این مطالعه با چند نمونه از بهترین گزارش‌های ارائه شده در گذشته در جدول ۵ ارائه و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که نتایج جدول به وضوح نشان می‌دهد، الکتروود پیشنهادی

که از داده‌های جدول ۱ کاملاً مشخص است، تنها تفاوت میان غشا شماره ۹ با بهترین پاسخ با غشاهای ۱۳ و ۱۴ میزان افزودنی یونی است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار سدیم تترافنیل بورات از ۲-۰ mg مقدار شیب منحنی کالیبراسیون افزایش می‌یابد، به نظر می‌رسد این نمک‌های لیپوفیل مقاومت اهمی غشا را کاهش داده و قدرت استخراج یونوفور را بهبود می‌بخشد و به این طریق حساسیت حسگر را تقویت می‌کنند (۱۹).

در این تحقیق، غشا شماره ۹ به عنوان ترکیب درصد بهینه انتخاب گردید و منحنی کالیبراسیون برای آن رسم شد. این منحنی دارای معادله خط $Y = -60/301 X + 336/93$ و ضریب همبستگی ۰/۹۹۶۰ بوده و نتایج حاصل از منحنی کالیبراسیون این ترکیب درصد، پاسخی خطی در گستره غلظتی وسیع $M \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$ با شیب نرنستی $60/3 \text{ mV.Decade}^{-1}$ را نشان می‌دهد. حد تشخیص حسگر نیز که از برون‌یابی نمودن محل تقاطع دو قسمت خطی و غیرخطی پاسخ پتانسیلی حسگر بر حسب غلظت محاسبه گردید، برابر با $M \times 10^{-7}$ به دست آمد.

با بررسی نتایج کارایی الکتروود در محیط‌های غیر آبی به نظر می‌رسد چون یونوفور استفاده شده (پرفنازین) ماهیتی غیرقطبی و چربی دوست دارد با زیاد شدن مقدار حلال‌های آلی، از ماتریس غشا خارج شده و به درون محلول نشت می‌کند و با کاسته شدن میزان یونوفور حساسیت الکتروود کم شده و گستره خطی محدودتر می‌گردد.

در ادامه تاثیر pH بر پاسخ پتانسیلی الکتروود پیشنهادی در محدوده pH ۱۲-۱ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پاسخ الکتروود طراحی شده در محدوده وسیع pH ۳/۵-۷/۵ مستقل از pH است. در pH‌های کمتر از ۳/۵ میزان یون هیدرونیوم در محیط زیاد است که باعث پروتونه شدن یونوفور شده و از طرف دیگر با یون نقره که آنالیت اصلی است برای برهم‌کنش با پرفنازین رقابت می‌نماید. در pH‌های بیشتر از ۷/۵، کمپلکس هیدروکسیل نقره تشکیل می‌شود. این پدیده‌ها دلایل نوسان پتانسیل

جدول ۵- مقایسه الکتروود پیشنهاد شده با چند نمونه از گزارش‌های قبلی

مرجع	زمان پاسخ‌دهی (s)	طول عمر (هفته)	شیب ($mV.Decade^{-1}$)	حد تشخیص (M)	گستره خطی (M)
(۱۹)	۲۰	۴	۵۲	$9/7 \times 10^{-6}$	1×10^{-1} تا 1×10^{-5}
(۲۰)	۱۰	۴	۵۷	گزارش نشده	5×10^{-6} تا 1×10^{-2}
(۲۱)	۳۰	۱۲	۵۵/۴	1×10^{-6}	5×10^{-5} تا 5×10^{-1}
(۲۲)	۱۰	۱۲	۵۹	4×10^{-6}	6×10^{-6} تا $3/2 \times 10^{-3}$
(۶)	۲۰	۱۶	۵۸/۴	2×10^{-6}	$2/5 \times 10^{-6}$ تا 1×10^{-1}
مطالعه حاضر	۵	۱۰	۶۰/۳	9×10^{-7}	1×10^{-6} تا 1×10^{-2}

گسترده، حد تشخیص کم، زمان واکنش سریع، انتخاب عالی و طول عمر بالا اشاره کرد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله، از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، به دلیل حمایت‌های ارزنده‌ای که برای پیشبرد این پروژه نموده‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایند.

References

- Jalali Sarvestani MR, Ahmadi R. Investigating the influence of doping graphene with silicon and germanium on the adsorption of silver (I). Journal of Water and Environmental Nanotechnology. 2019;4(1):48-59.
- Shamsipur M, Javanbakht M, Lippolis V, Garau A, De Filippo G, Ganjali MR, et al. Novel Ag⁺ ion-selective electrodes based on two new mixed azathioether crowns containing a 1, 10-phenanthroline sub-unit. Analytica Chimica Acta. 2002;462(2):225-34.
- Ceresa A, Radu A, Peper S, Bakker E, Pretsch E. Rational design of potentiometric trace level ion sensors. A Ag⁺-selective electrode with a 100 ppt detection limit. Analytical Chemistry. 2002;74(16):4027-36.
- Lim SM, Chung HJ, Paeng K-J, Lee C-H, Choi HN, Lee W-Y. Calix [2] furano [2] pyrrole and related compounds as the neutral carrier in silver ion-selective electrode. Analytica Chimica Acta. 2002;453(1):81-88.

دارای کوتاه‌ترین زمان پاسخ‌دهی، بیشترین شیب نرنستی و کمترین حد تشخیص بوده و در نتیجه نسبت به حسگرهای ساخته شده در گزارش‌های پیشین، بهتر است.

نتیجه‌گیری

حسگر پتانسیومتری جدید بر پایه داروی پرفنازین برای اندازه‌گیری نقره (I) در این تحقیق ساخته و سپس بهینه‌سازی شد. این الکتروود شیب پاسخ نرنستی $60/3 mV.Decade^{-1}$ را در محدوده $1 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-6}$ نشان می‌دهد. همچنین از خصوصیات برجسته این الکتروود، زمان پاسخ‌دهی سریع و کمتر از ۵s و طول عمر ۱۰ هفته برای الکتروود است. پاسخ پتانسیلی الکتروود، در محدوده وسیعی (۳/۵ - ۸/۰) مستقل از pH محلول است. از امتیازات این حسگر نسبت به دیگر حسگرهای تعیین مقدار نقره، می‌توان به دامنه خطی

5. Ganjali MR, Babaei LH, Taghvaei-Ganjali S, Modjallal A, Shamsipur M, Hosseini M, et al. A new cone shaped asymmetrically substituted calix [4] arene as an excellent ionophore in construction of Ag (I) ion-selective membrane electrode. Bulletin of the Korean Chemical Society. 2004;25(2):177-81.
6. Said NR, Rezayi M, Narimani L, Al-Mohammed NN, Manan NSA, Alias Y. A New N-Heterocyclic Carbene Ionophore in Plasticizer-free Polypyrrole Membrane for Determining Ag⁺ in Tap Water. Electrochimica Acta. 2016;197:10-22.
7. Sabouhi M, Nejadkoorki F, Azimzadeh HR, Ali Taleshi MS. Heavy metal pollution in the floor dust of yazd battery repairing workshops in 2014. Iranian Journal of Health and Environment. 2016;9(1):127-38 (in Persian).
8. Zhang Y, Chen W, Dong X, Fan H, Wang X, Bian L. Simultaneous detection of trace toxic metal ions, Pb²⁺ and Ag⁺, in water and food using a novel single-labeled fluorescent oligonucleotide probe. Sensors and Actuators B: Chemical. 2018;261:58-65.
9. Manaffar R, Sehatnia B, Sabzi R, Ehsani A. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water using an electrochemical DNA biosensor. Iranian Journal of Health and Environment. 2015;8(2):225-36 (in Persian).
10. Bahrami M, Brumand-Nasab S, Kashkooli H-A, Farrokhian Firouzi A, Babaei A-A. Cadmium removal from aqueous solutions using modified magnetite nanoparticles. Iranian Journal of Health and Environment. 2013;6(2):221-32 (in Persian).
11. Yan Z, Lu Y, Wang H, Wu S, Zhao B. A heterocycle functionalized p-tert-butylcalix [4] arene as a neutral carrier for silver (I) ion-selective electrode. Journal of Molecular Liquids. 2013;183:72-78.
12. Wu H, Jia J, Xu Y, Qian X, Zhu W. A reusable bifunctional fluorescent sensor for the detection and removal of silver ions in aqueous solutions. Sensors and Actuators B: Chemical. 2018;265:59-66.
13. Jalali Sarvestani MR, Ahmadi R. Determination of Mn²⁺ in Pharmaceutical Supplements by a Novel Coated Graphite Electrode Based on Zolpidem as a Neutral Ion Carrier. Analytical and Bioanalytical Chemistry Research. 2018;5(2):273-84.
14. Jalali Sarvestani MR, Hajiaghababaei L, Najafpour J, Suzangarzadeh S. 1-(6-chloroquinoline-2-yl) hydrazine as an excellent ionophore for preparation of a cobalt selective electrode and potentiometric measuring of vitamin B12 in pharmaceutical samples. Analytical and Bioanalytical Electrochemistry. 2018;12(6):675-98.
15. Jalali Sarvestani MR, Ahmadi R. Determination of cobalt (II) by a new PVC membrane coated graphite electrode based on 6-chloro-11-azabenzothiazin-5-one as a neutral ion carrier. Journal of Applied Chemical Research. 2019;13(2):18-35.
16. Cavus I, Kanberoglu GS. Development of a potentiometric maprotiline-selective electrode and its application in pharmaceutical samples. Microchemical Journal. 2019;148:57-65.
17. Sharifi A, Hajiaghababaei L, Suzangarzadeh S, Jalali SMR. Synthesis of 3-((6-methyl-5-oxo-3-thioxo-2, 5-dihydro-1, 2, 4-triazin-4 (3H)-yl) imino) indolin-2-one as an excellent ionophore to the construction of a potentiometric membrane sensor for rapid determination of zinc. Analytical and Bioanalytical Electrochemistry. 2017;9(7):888-903.
18. Gowda HS, Gowda AT, Gowda NM. Rapid spectrophotometric determination of cerium (IV), arsenic (III), and nitrite with perphenazine. Microchemical Journal. 1985;31(3):385-91.
19. Mahajan RK, Sood P, Mahajan MP, Singh P. 2, 6-Bis-methylsulfanyl-[1, 3, 5] thiadiazine-4-thione as a Ag⁺-selective ionophore. Analytical Sciences. 2004;20(10):1423-26.
20. Chen L, He X, Zhao B, Liu Y. Calixarene derivative as the neutral carrier in silver ion-selective electrode and liquid membrane transport. Analytica Chimica Acta. 2000;417(1):51-56.
21. Su C-C, Chang M-C, Liu LK. New Ag⁺ - and Pb²⁺ -selective electrodes with lariat crown ethers as ionophores. Analytica Chimica Acta. 2001;432(2):261-67.
22. Mashhadizadeh MH, Shamsipur M. Silver (I)-selective membrane electrode based on hexathia-18-crown-6. Analytica Chimica Acta. 1999;381(1):111-16.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Determination of trace amounts of Ag (I) in waste water samples by a novel potentiometric sensor based on perphenazine as an ionophore

Zohreh Doroudi¹, Mohammad Reza Jalali Sarvestani^{2*}

1- Department of Chemistry, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre-rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Young Researchers and Elite Club, Yadegar-e-Imam Khomeini (RAH) Shahre-rey Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 10 June 2020
Revised: 2 September 2020
Accepted: 7 September 2020
Published: 21 September 2020

Keywords: Ion selective electrode, Perphenazine, Potentiometry, Ag (I), Polyvinyl chloride membrane

***Corresponding Author:**
 rezajalali93@yahoo.com

ABSTRACT

Background and Objective: Silver is a toxic heavy metal that is used in various industries and has adverse effects on both human health and the environment. In this respect its determination with sensitive and economic analytical methods is of great importance.

Materials and Methods: In this research, a novel ion selective electrode based on perphenazine as an ionophore was developed for determination of Ag⁺. The optimum composition that showed the highest sensitivity was constructed by mixing 9% ionophore, 2% NaTPB as ionic additive, 59% DOP as the plasticizer and 30% PVC.

Results: The designed sensor showed a linear response over the concentration range of 1×10^{-6} - 1×10^{-2} M with the slope of 60.3 mV/Decade. The detection limit of the electrode was obtained 9×10^{-7} M. The response time and lifetime of the proposed sensor were 5 seconds and 10 weeks, respectively. The selectivity of electrode was evaluated by matched potential method and no serious interference was observed.

Conclusion: In the end, the sensor applicability in determination of Ag⁺ in three waste water specimens as real samples was evaluated and the good agreement between the results of sensor and the results of flame atomic absorption spectroscopy showed the designed electrode has enough accuracy and it can be used for determination of Ag (I) in the aqueous environmental samples. In conclusion, finally the performance of the prepared sensor in determining the amount of silver ions in three effluent samples was evaluated as the real samples. The results were in good agreement with those obtained by flame atomic absorption method which indicates that the designed sensor can be successfully employed in the accurate determination of silver (I) in environmental aqueous samples.