

## اندازه‌گیری وانادیوم با استفاده از حسگر شیمیایی و گالوسیانین تثبیت شده بر روی فیلم پلیمری

اصغر کاظم زاده<sup>۱\*</sup>، سیدعلی طیبی فرد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی ها، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۶/۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۳/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۸/۱۲

**چکیده** یک سنسور شیمیایی نوری از ایجاد اتصال بین یک معرف و فیلم استات سلولزی با پوروزیته بالا و ترانسپرنسی خوب به دست می‌آید. این سنسور از اتصال گالوسیانین در سطح فیلم سلولزی که قبلاً به مدت ۲۴ ساعت در محیط بازی هیدرولیز شده و پوروزیته موجود در سطح آن افزایش یافته است، قابل دستیابی می‌باشد. فیلم سلولزی هیدرولیز شده با مخلوطی از ۱ درصد وزنی - حجمی تیوره و ۰/۷ درصد از پلی‌وینیل الکل برای مدت ۴۸ ساعت در ۲۵ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آید. معمولاً فیلم سلولزی حاصل به صورت جداگانه با محلول ۰/۰۳ درصد وزنی - حجمی از گالوسیانین در ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت در حال هم‌زدن توسط همزن مغناطیسی قابل حصول است. بعد از شستشوی فیلم حاصل آن را در ۴۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه در داخل آون خشک می‌نماییم. این فیلم دارای قدرت استحکام بالا حدود ۶ ماه و زمان پاسخ سریع کمتر از ۱۰ ثانیه می‌باشد و حد تشخیص آن ۰/۰۰۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر است. این روش بسیار ساده بوده و معرف‌های قابل استفاده در فیلم اغلب ارزان- غیر سمی و قابلیت کاربرد وسیع دارند. از این سنسور می‌توان در محدوده ۲/۰۰-۰/۰۰۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر جهت اندازه‌گیری مکرر و تکرارپذیر محلول‌های مختلف وانادیوم استفاده نمود.

**کلمات کلیدی:** حسگر شیمیایی، وانادیوم، گالوسیانین و فیلم پلیمری.

## Determination of Vanadium by Optical Sensing Film

Asghar Kazemzadeh<sup>\*1</sup>, Ali Taiebi fard<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials and Energy Research Center, Division of Semiconductors, Karaj, Iran.

**Abstract** A new low cost vanadium sensor developed by immobilizing a direct indicator dye to porous and transparent acetylcellulose film. This sensor was fabricated by binding gallocyanine to a cellulose acetate film that had previously been subjected to an exhaustive base hydrolysis for 24h and increase the porosity of the membrane. The cellulose membrane were immediately treated with mixture of 1.00 % (W/V) thiorea and 0.70% (W/V) poly (vinyl alcohol) solution for 48 h at 25°C. The cellulose membrane were separately treated with 0.1% (W/V) solution of gallocyanine at 25 °C with magnetic stirring of the solution for 14h. After washing, the films were dried at 45 °C for 20 min. Then the membrane have good durability (> 6 months), a short response time (<10 sec) and detection limit 0.003 microgram / ml. The method is easy to perform and uses acetylcellulose as a carrier. The reagents for activity the cellulose support are inexpensive, non-toxic and widely available.

**Keywords:** Chemical Sensor, Vanadium, Galocyanine, Polymer Film.

## ۱- مقدمه

وانادیوم برای کنترل کیفیت بسیار اساسی است.

تعدادی متد تجزیه‌ای از قبیل اسپکتروفتومتری، اسپکتروسکوپی نشری و اسپکتروسکوپی جذب اتمی برای تعیین میزان وانادیوم به کار برده می‌شود. به هر حال برای تعیین مقادیر جزئی وانادیوم در حد نانوگرم و پایین‌تر، نیاز به جداسازی اولیه و پیش تغلیظ می‌باشد. متدهای سنتیکی براساس اثر کاتالیتیکی برای اندازه‌گیری وانادیوم، هم حساس و هم انتخابی می‌باشند و نیاز به فرآیند پیش تغلیظ ندارند.

متدهای کاتالیتیک به اکسیداسیون مواد آلی با واکنش‌دهنده‌های معدنی از قبیل برومات، پرکسی دی‌سولفاید یا کلرات نیاز دارد.

برای مثال وانادیوم به عنوان کاتالیزور در اکسیداسیون گالیک اسید با پراکسی دی‌سولفاید اسیدی به کار رفته و این روش، روش استاندارد برای اندازه‌گیری وانادیوم در آب‌ها به کار می‌رود. از معایب این روش، تکرارپذیری پایین حد تشخیص ۰/۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر و همچنین مدت زمان زیاد برای تعیین عناصر مزاحم از قبیل یون‌ها را می‌توان بیان نمود.

روشی که در ادامه برای تعیین میزان وانادیوم به کار برده شده، از حساسیت بالا و روشی انتخابی برای تعیین وانادیوم براساس اثر کاتالیتیکی وانادیوم در اکسیداسیون گالوسیانین (GC) به وسیله برومات استوار بوده و عناصر مزاحم به آسانی با پروسه‌های مناسب قابل حذف هستند علاوه بر این از نظر علمی جدید و تاکنون هیچ حسگری از گالوسیانین در واکنش‌های کاتالیتیکی وانادیوم به کار برده نشده است [۱۹، ۲۳-۱۲].

## ۲- روش تحقیق

ابتدای روش ساخت و اهمیت حسگر و ساختار آن در روی فیلم پلیمری بررسی و سپس چگونگی تغییر شیمیایی بر روی بستر فوق و کاربرد آنها و همچنین سیستم طراحی- شده برای اندازه‌گیری با آشکارساز اسپکتروفتومتری و اثر متغیرهای متفاوت غلظت و دستگاهی شرح داده می‌شوند.

## ۲-۱ محلول‌های شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده

مواد مورد نیاز و قابل استفاده در این پروژه همگی محصول کارخانجات معتبر و با درجه خلوص آنالیتیکی بالا بوده و در ساخت تمامی محلول‌ها از آب دو بار تقطیر استفاده

روش‌های حسگری شیمیایی امروزه به‌عنوان یکی از تکنیک‌های مدرن و پیشرفته شیمی تجزیه به حساب می‌آیند. این روش‌ها قسمتی از فرآیند اکتساب اطلاعات هستند که در آنها اطلاعاتی درمورد ماهیت شیمیایی محیط اطراف به‌صورت آنی تهیه می‌شود.

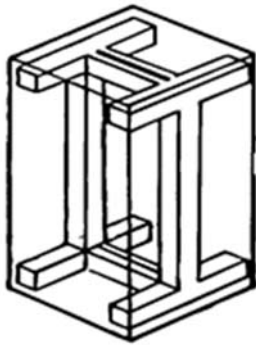
در این فرآیند یک سیگنال الکتریکی تقویت شده در نتیجه وجود و برهمکنش یک ذره شیمیایی با یک لایه حس- کننده تولید می‌شود. بنابراین، حسگر شیمیایی شامل دو مرحله اصلی و کلیدی «تشخیص» و «تقویت» است. وسیله‌ای که انجام فرآیند فوق‌الذکر را برعهده دارد، حسگر شیمیایی نامیده می‌شود.

حسگر شیمیایی وسیله‌ای است که اطلاعات مستقیمی در مورد ترکیب شیمیایی محیط خود تهیه و آن را به‌صورت یک سیگنال الکتریکی، نوری و ... به ما عرضه می‌نماید. این وسیله شامل یک گزینش‌گر شیمیایی و یک مبدل فیزیکی می‌باشد. شاید عینی‌ترین مثال از یک حسگر شیمیایی بینی انسان است که در آن فرآیند تشخیص بو و به‌دنبال آن تولید و تقویت سیگنال الکتریکی (عصبی) انجام می‌شود [۱ و ۲].

زمینه‌های کاربردی ویژه و مختلفی برای استفاده از حسگرهای شیمیایی وجود دارد: در شیمی کلینیکی عمومی [۳ و ۴]، حسگرها در موارد متعددی برای کنترل دیابت به کار برده شده‌اند [۵]. انواع مختلفی از حسگرهای شیمیایی برای آشکارسازی و اندازه‌گیری گازهایی مانند اکسیژن [۶]، دی‌اکسید کربن [۷] و گروهی از گازهای دیگر [۸ و ۹] به کار برده شده‌اند. در اندازه‌گیری‌های زیست‌محیطی برای تعیین آلاینده‌های مختلف فلزی و غیرفلزی [۱۰] حسگرهای شیمیایی به میزان زیادی استفاده می‌شوند. از موارد دیگر این کاربردها، می‌توان کنترل فرآیند را در صنایع غذایی و تخمیر نام برد [۱۱]. وانادیوم یکی از عناصر مهم در شیمی محیط‌زیست می‌باشد، زیرا دارای طبیعتی سمی است.

بنابراین تعیین میزان وانادیوم در محیط زیست و نمونه‌های بیولوژیکی در تحقیقات سم‌شناسی از درجه اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. مقدار خیلی جزئی از وانادیوم به عنوان ناخالصی و یا به عنوان عامل دوپ‌کننده در شیشه‌ها و مواد سرامیکی و غیره یافت می‌شود. به این ترتیب تعیین میزان

استفاده می‌گردد. در تهیه حسگر فوق اثر عوامل مختلفی نظیر چگونگی تثبیت رنگ روی فیلم‌ها، اثر زمان تثبیت روی پاسخ و همچنین چگونگی ساختار فیلم‌ها بررسی و در نهایت برای بهینه‌سازی پارامترها از روش تک‌عاملی استفاده شده است که در آن تمام پارامترهای ثابت در نظر گرفته شده و فقط پارامترهای موردنظر تغییر داده می‌شود.



شکل ۱. دیاگرام شماتیکی سل اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری وانادیوم با حسگر.

مراحل آماده‌سازی غشاء برای حسگر موردنظر در روی فیلم استات سلولزی سه مرحله به شرح زیر:

۱. سنتز و حذف لایه ژلاتینی (در سطح فیلم)

۲. انجام هیدرولیز بازی به منظور فعال‌سازی سطح فیلم

۳. انجام فرآیند تثبیت

۲-۴ تغییر طول موج ماکزیمم جذب برای استفاده در بهینه‌سازی روش

برای تعیین طول موجی که در آن حداکثر جذب نور برای گالوسیانین روی فیلم پلیمری وجود داشته باشد، بعد از تهیه غشاء و تثبیت رنگ بر روی آن، طول موج ماکزیمم به دست می‌آید. این مقدار برای گالوسیانین در روی فیلم پلیمری ۴۹۵ نانومتر به دست آمده است.

۲-۵ اثر pH در فرآیند تثبیت

برای بررسی اثر pH در فرآیند تثبیت گالوسیانین بر روی فیلم پلیمری پارامتر مذکور در ناحیه ۴-۱ pH مورد مطالعه قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول‌های بافر براتی-سیتراتی یا فسفات‌ی استفاده کردیم و در طول موج، ماکزیمم جذب هرکدام را ثبت نمودیم و در تمامی مراحل تهیه غشاء pH=۲/۵۰ به عنوان pH بهینه مورد استفاده قرار گرفت شکل (۲).

شده است. محلول بافر مورد نیاز [pH=۷/۰۰-۱/۰۰] بیشتر از تیترازول، ولی برای pH=۴ از تیتراسیون محلول استات سدیم توسط اسید سولفوریک و با استفاده از یک دستگاه pH متر کالیبره در آزمایشگاه استفاده شده است.

محلول گالوسیانین ( $1 \times 10^{-6} M$ ) از حل کردن ۰/۰۳۰ گرم گالوسیانین (آلدریچ) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه می‌شود و در موقع حل کردن یک دانه سود به بالن ژورژه اضافه شده است.

محلول وانادیوم (V) ۱۰۰۰ppm از حل کردن نمک  $NH_4VO_3$  در بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه می‌شود و بایستی همیشه از محلول تازه تهیه شده استفاده نمود.

محلول برومات سدیم (۱M) با حل کردن ۱۵/۰۹۰ گرم از برومات سدیم (مرک) در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه گردید.

برای اندازه‌گیری اپتیکی از اسپکتروفتومتر ur.viS در داخل حمام آبی با دمای کنترل شده  $\pm 0.1$  درجه سانتی‌گراد استفاده گردید.

تجربیات و اندازه‌گیری‌ها با قراردادن حسگر تهیه شده بر روی فیلم در داخل یک سل اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری جذب در طول موج ثابت و منبع نوری تنگستن استفاده شده است. pH محلول‌های بافر با استفاده از یک pH متر (Schott, Model CC=۸۲۵) کالیبره شده با محلول‌های بافر استاندارد با pH های ۴/۰ و ۷/۰ و ۹/۰ در ۲۵ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است.

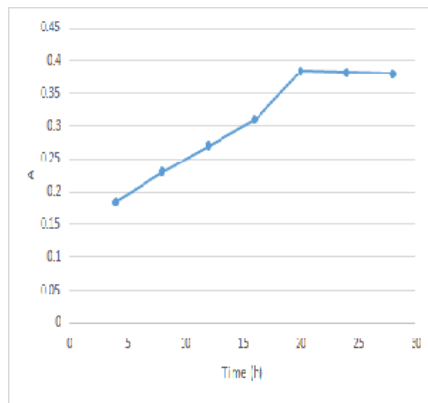
دستگاه Atomic Force Microscopy, AFM

۲-۲ نحوه ساخت حسگر جدید برپایه تغییر شیمیایی گالوسیانین

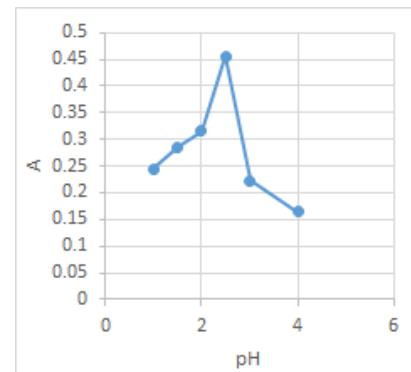
با توجه به اهمیت اندازه‌گیری وانادیوم در محیط‌های اسیدی، یک سل به‌عنوان نگهدارنده فیلم حساس تهیه و جهت قرار دادن غشاء پلیمری در داخل آن طراحی گردید تا در طول آزمایش از آن استفاده گردد شکل (۱).

۲-۳ بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در روی فیلم پلیمری

از معرف گالوسیانین که به صورت شیمیایی بر روی فیلم شفاف پلیمری نشانده می‌شود، به‌عنوان حسگر نوری وانادیوم

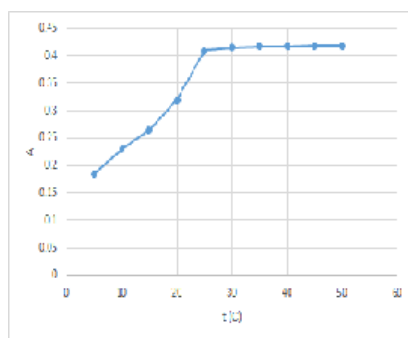


شکل ۴. بررسی اثر زمان تثبیت واکنشگر.



شکل ۲. بررسی اثر pH در واکنش.

اثر دما در سرعت واکنش بررسی گردید (۵۰-۵ درجه سانتی‌گراد شکل (۵)) و سرعت واکنش کاتالیزی برای نیم دقیقه اول از واکنش (بدون در نظر گرفتن تغییرات جذب) اندازه‌گیری شد و مقدار زیادی از گالوسیانین وارد واکنش و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه واکنش انتخاب گردید.



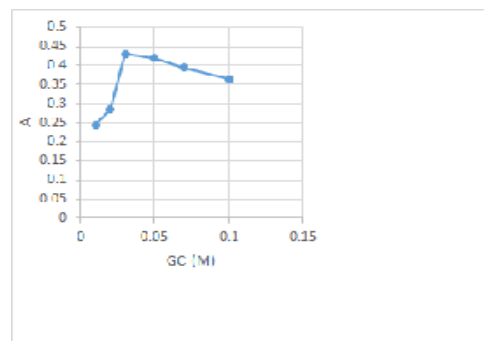
شکل ۵. بررسی اثر دما در واکنش.

## ۲-۸ ساخت غشای پلیمری

برای این منظور، ابتدا یک فیلم اسلاید تری‌استیل سلولز تجارتي به ابعاد  $۳۳ \times ۱۰ \times ۰/۲$  میلی‌متر به مدت یک ساعت در محلول سولفوریک اسید ۳ مولار در ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا لایه ژلاتینی روی سطح آن کاملاً حذف گردد. سپس فیلم مذکور با استفاده از آب دو بار تقطیر کاملاً شسته و متعاقباً به منظور هیدرولیز کامل گروه‌های سطحی و فعال‌سازی آن به مدت ۱۶ ساعت در محلول  $۰/۱۰$  مولار پتاسیم هیدروکسید قرار گرفت. پس از گذشت زمان مذکور، فیلم حاصل با استفاده از آب دو بار تقطیر کاملاً شسته و سریعاً در یک محلول یک درصد (وزنی - حجمی) تیواوره و  $۰/۷$  درصد (وزنی - حجمی) از پلی‌وینیل الکل برای مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس غشاء آماده شده در یک

## ۲-۶ بررسی اثر گالوسیانین بر روی فیلم پلیمری

اثر میزان واکنشگر بر روی فیلم پلیمری با استفاده از محلول‌هایی از معرف در غلظت از  $۰/۱۰$  تا  $۰/۱۰$  درصد وزنی - حجمی صورت گرفت و هر بار که غشاء پلیمری تهیه می‌شد جذب آنها در طول موج ماکزیمم اندازه‌گیری و میزان واکنشگر قابل استفاده  $۰/۰۳۰$  درصد وزنی - حجمی انتخاب گردید شکل (۳).



شکل ۳. بررسی اثر گالوسیانین در واکنش.

## ۲-۷ اثر زمان و دما در تثبیت واکنشگر گالوسیانین بر روی

### فیلم پلیمری

این زمان مدتی است که محلول و غشای پلیمری به همراه واکنشگر در تماس است و در طول آن واکنش تثبیت بر روی سطح غشاء پلیمری صورت می‌گیرد و در نتیجه جذب نور توسط غشاء تهیه شده در طول موج ماکزیمم افزایش می‌یابد. برای به دست آوردن این زمان در شرایط بهینه، مدت زمان‌های ۴ تا ۲۰ ساعت با توالی چهار ساعت را در نظر گرفته و زمان ۲۰ ساعت برای غشاء بعد از شستشوی کامل آن به عنوان زمان بهینه تثبیت واکنشگر به دست آمده است شکل (۴).

دفعات جداگانه را تکثیرپذیری می‌گویند. برای این منظور در شرایط بهینه برای گالوسیانین سه روز متفاوت و در هر سه روز سه عدد حسگر ساخته و به ترتیب در طول موج ماکزیمم برای غشاء پلیمری جذب را ثبت کردیم جدول (۱).

جدول ۱. تکرارپذیری و تکثیرپذیری حسگر.

پلیمری	پلیمری	پلیمری
نمونه شماره ۱	۰/۴۹۲	۰/۴۴۸
نمونه شماره ۲	۰/۵۱۲	۰/۴۹۳
نمونه شماره ۳	۰/۴۸۰	۰/۵۱۷
تکرارپذیری در تهیه حسگرها در هرروز	۹۷/۰۰	۹۴/۷۶
تکثیرپذیری	۹۶/۸۳	

## ۱۲-۲ پایداری حسگر و زمان پاسخ آن

تکرار اندازه‌گیری توسط حسگرهای ساخته شده و تغییرات در جذب آنها در طول موج ماکزیمم در محلول‌های آبی نشان داد که پایداری برای یک ماه کمتر از ۵٪ می‌باشد. یعنی تنها در طی یک‌ماه اندازه‌گیری به اندازه ۵٪ سیگنال خروجی با حالت شبه‌پایدار اختلاف داشته است. البته این پایداری در مورد غشاء پلیمری به دلیل تشکیل پیوند کوالانسی گروه‌های اصلی و معرف بیشتر بوده است. زمان پاسخ حسگر برای فیلم پلیمری کمتر از ۱۰ ثانیه می‌باشد و سیگنال خروجی به حدود ۹۸٪ می‌رسد. وقتی که زمان پاسخ به حدود ۱۰ ثانیه رسیده باشد، زمان پایداری حسگر ساخته شده کمتر از ۶ ماه به دست می‌آید.

## ۳- نتایج و بحث

گالوسیانین یک رنگ است (C.I. ۵۱۰۳۰) و به عنوان اندیکاتور اکسید و احیایی به کار می‌رود. فرم اکسیدی آن به وسیله بعضی از اکسیدان‌ها از قبیل برومات تولید یک فرم رنگی در حضور مقادیر کم و انادیوم می‌نماید و واکنش در حضور و انادیوم به کندی پیش می‌رود شکل (۷).

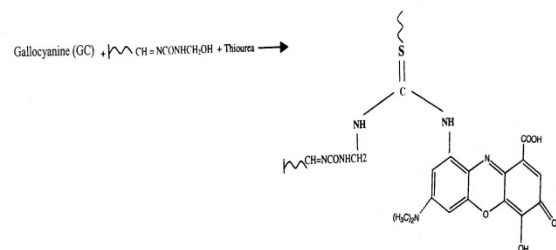
سرعت واکنش جذبی گالوسیانین- برومات و انادیوم در زمان‌های مختلف در معادله (۱) نشان داده شده است. جذب در ۴۹۵ نانومتر با زمان کاهش می‌یابد و سرعت واکنش کاتالیتیکی عبارت است از:

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{سرعت} = -\frac{d(\text{GC})}{dt} = K [\text{V}][\text{GC}]^m [\text{BrO}_3]^n$$

محلول ۰/۳۰٪ به مدت ۲۰ ساعت گالوسیانین در حال هم زدن توسط همزن مکانیکی قرار گرفت در شرایط بهینه اقدام به ساخت غشاء پلیمری می‌کنیم و بعد از تثبیت واکنشگر گالوسیانین غشاء توسط آب مقطر آبکشی و محلول حاصل از شستشو در طول موج مربوط به رنگ غیرقابل جذب می‌باشد و بالاخره غشاء پلیمری در داخل آن خلاء به مدت ۲۰ ساعت خشک و دمای آن اغلب ۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب می‌گردد و تثبیت شیمیایی صورت می‌گیرد. البته لازم به ذکر است که در بعضی مواقع این دما به تدریج تا ۱۱۰ درجه بالا می‌رود تا یک غشاء هموزن آمورف در خلاء داشته باشیم و بعد از تثبیت رنگ، برای مراحل بعدی استفاده نماییم.

## ۲-۹ کاربرد فیلم‌های پلیمری اصلاح شده با گالوسیانین

گالوسیانین معرف حساس به و انادیوم می‌باشد و برای اندازه‌گیری و انادیوم. محیط‌های خیلی اسیدی (pH = ۲/۵۰) را انتخاب می‌نماییم. تجربه نشان می‌دهد بعد از انجام آزمایشات با غشاء پلیمری توانستیم تشخیص دهیم که غشاءهای پلیمری به دلیل تثبیت یکنواخت گالوسیانین در آنها از کارایی بسیار بالایی برخوردار می‌باشند شکل (۶).



شکل ۶. مکانیسم پیشنهادی در تثبیت گالوسیانین به همراه تیوره و پلی‌وینیل الکل بر روی غشاء پلیمری.

## ۱۰-۲ بررسی دستگاهی با غشاء پلیمری

در غشاءهای پلیمری پیوند کوولان به عنوان پل اتصال دادن ملکول‌های رنگ بر روی فیلم پلیمری می‌باشد. از طرف دیگر بر هم‌کنش بین امواج الکترو مغناطیسی با اتم‌ها، مولکول‌ها و یون‌ها منجر به شمارش تعداد آنها می‌شود. به این ترتیب توسط غشاءهای ساخته شده می‌توانیم غلظت و انادیوم را در محیط اندازه‌گیری نماییم.

## ۱۱-۲ تکرارپذیری و تکثیرپذیری

شباهت ساختاری چندین حسگر ساخته شده در یک زمان را تکرارپذیری و شباهت بین حسگرهای ساخته شده در

درجه سانتی‌گراد) و سرعت واکنش کاتالیزی برای نیم دقیقه اول از واکنش (بدون در نظر گرفتن تغییرات جذب اندازه‌گیری شده) مقدار زیادی از گالوسیانین وارد واکنش شده است و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای واکنش انتخاب گردید. سرعت واکنش به طور آهسته با افزایش قدرت یونی مخلوط واکنش کاهش نشان می‌دهد (در این مورد از سدیم نیترات ۳ مولار استفاده شده است).

منحنی کالیبراسیون:

منحنی کالیبراسیون با استفاده از روش زمان ثابت به دست آمده است. این منحنی براساس تغییر جذب در طول زمان ۴/۵-۰/۵ دقیقه مطالعه شد. برای این‌که بهترین  $r$  و حساسیت را داشته باشیم، سرعت اکسیداسیون گالوسیانین تابعی خطی از غلظت وانادیوم است. این خطی بودن منحنی تحت شرایط بهینه شده از غلظت گالوسیانین و برومات و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و غلظت وانادیوم ۱۵ - ۰/۰۰۵ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست می‌آیند.

در این منحنی کالیبراسیون بهترین ضریب تصحیح در ۴/۵ دقیقه اول بوده است. غلظت‌های خیلی پایین از وانادیوم نانوگرم بر میلی‌لیتر  $> 500$  با به کارگیری غلظت‌های پایین از سدیم برومات توسط این متد قابل اندازه‌گیری است. حد تشخیص تجربی روش ۰/۰۰۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر از وانادیوم می‌باشد و انحراف استاندارد نسبی برای ده مرتبه اندازه‌گیری (نانوگرم بر میلی‌لیتر ۵۰۰ و ۲۰ و ۱) از وانادیوم به ترتیب ۱/۳٪، ۱/۸٪ و ۱/۱۰٪ حاصل گردید.

اثر یون‌های مزاحم:

اثر یون‌های مزاحم در اندازه‌گیری وانادیوم ۰/۰۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر در شرایط بهینه بررسی شد. روش کاتالیتیک، یک روش انتخابی و حساس بوده است. نتایج نشان می‌دهد که فقط  $Al(III)$ ،  $Ce(III)$  و  $Cr(III)$  در تعیین وانادیوم موثر هستند و مقادیر زیادی از یون‌ها در اندازه‌گیری با اضافه نمودن EDTA ۰/۱٪ یا محلول NaF ۰/۱٪ قابل حذف می‌باشند.

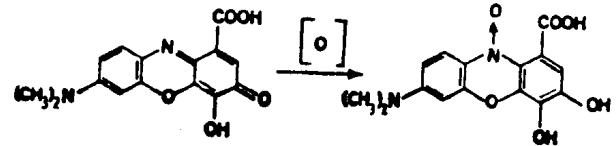
آنالیز نمونه‌های حقیقی:

روش کاتالیتیک مستقیماً برای اندازه‌گیری وانادیوم در

K ثابت سرعت می‌باشد زیرا  $[BrO_3^-] \gg [GC]m[BrO_3^-]n$  و توان  $m=1$  است. معادله (۲) بعد از انتگرال‌گیری از معادله (۱) و به کار بردن قانون بیر، نتیجه نهایی به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta A = K [V]t \quad \text{معادله (۲)}$$

t زمان واکنش می‌باشد.



شکل ۷. مکانیسم تغییر رنگ گالوسیانین در حضور برومات.

تعدادی روش از قبیل روش زمان ثابت، سرعت اولیه و سرعت ثابت، روش زمان متغیر برای اندازه‌گیری گونه‌های کاتالیتیکی وجود دارد. از بین این روش‌ها زمان ثابت، مناسب و ساده است. در حین اندازه‌گیری  $\Delta A$  در طول موج ۴۹۵ نانومتر، رابطه مابین  $\Delta A$  و زمان واکنش را برای غلظت‌های مختلف وانادیوم نشان می‌دهد.  $\Delta A$  به طور خطی با زمان در رنج ۵-۰ دقیقه افزایش می‌یابد و به این ترتیب مرتبه واکنش  $m=1$  تعیین می‌شود.

بهینه‌سازی پارامترهای مختلف:

اثر pH در واکنش غیر کاتالیزی و کاتالیزی را نشان می‌دهد. در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد توسط محلولی که در آن وانادیوم اضافه نمی‌شود و نیز با ۰/۰۲ میکروگرم بر میلی‌لیتر از وانادیوم بررسی شده و به این ترتیب در حضور اسید سولفوریک یا محلول بافر، سرعت واکنش‌های کاتالیزی با افزایش pH=۱ به pH=۴ افزایش و سرعت واکنش‌های غیرکاتالیزی کاهش نشان می‌دهد و pH=۲/۵۰ برای مطالعه انتخاب گردید.

اثر گالوسیانین در سرعت واکنش‌های کاتالیزی و غیرکاتالیزی بررسی شد. سرعت واکنش کاتالیزی با افزایش غلظت گالوسیانین افزایش و در واکنش غیرکاتالیزی ثابت است و به این ترتیب غلظت ۰/۰۳۰ مول گالوسیانین انتخاب شد.

اثر برومات سدیم در واکنش‌ها بررسی گردید. سرعت واکنش با افزایش سدیم، برومات با غلظت ۰/۲۵ مول افزایش نشان می‌دهد. به این ترتیب غلظت ۰/۳ مولار از سدیم برومات انتخاب گردید. اثر دما در سرعت واکنش بررسی شد (۵۰-۵۰۰)

جدول ۲. تعیین وانادیوم در نمونه‌های حقیقی.

درصد انحراف استاندارد نسبی	درصد بازایی	وانادیوم بازایی ( $\mu\text{g/ml}$ )	وانادیوم اضافه شده ( $\mu\text{g/ml}$ )	نمونه
٪۱/۷	-	۰/۰۰۱۳	-	سرم خون انسانی
٪۱/۵	٪۹۹	۰/۰۲۳	۰/۰۲۵	سرم خون انسانی
-	-	-	-	برنج
٪۱/۲	٪۱۰۲	۰/۰۳۰	۰/۰۳۰	برنج
٪۱/۳	-	۱/۳۰۰	-	مواد نفتی
٪۱/۲	٪۱۰۳	۶/۳۱۰	۵/۰۰	مواد نفتی

#### ۴- نتیجه گیری

حسگر نوری ساخته شده در این پروژه برپایه استفاده از یک واکنشگر حساس به وانادیوم یعنی گالوسیانین می باشد. واکنشگر مزبور بر روی یک فیلم پلیمری و به صورت کووالانسی تثبیت می گردد. حسگر فوق از نوع حسگرهای سطحی بوده و از مکانیسم حسگرهای مستقیم در تولید پاسخ تبعیت می کند. دستگاه نوری استفاده شده در این حسگر از نوع حسگرهای نوری صفحه‌ای و سیگنال تجزیه‌ای بدست آمده متناسب با میزان جذب و غلظت واکنشگر در محیط است. پاسخ تولید شده با استفاده از این حسگر، برگشت پذیر است.

- ۱- مواد سلولزی با خواص اپتیکی و مکانیکی خوب به عنوان ماتریکس برای ثبت معرفها استفاده می شود.
- ۲- ثبت معرف در روی غشاء باعث کاهش نفوذ در سطح و ایجاد یک حسگر با زمان پاسخ کوتاه را ممکن می سازد.
- ۳- از نظر اقتصادی این روشها بسیار ارزان و ساده و دارای قابلیت بالا و پایداری بیشتر برای اندازه گیری‌های متعدد می باشد.

#### سپاسگزاری

نویسنده مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی به خاطر حمایت از این پروژه تشکر و قدردانی می کند.

نفت، مواد غذایی و محیط زیست (با استفاده از روش افزایش استاندارد) به کار برده می شود.

اندازه گیری وانادیوم در نفت و مواد غذایی و محیط زیست:

نمونه برنج در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد خشک می شود تا به وزن ثابتی برسد و سپس به صورت پودر زیری درمی آید و مقدار ۴-۵ گرم از نمونه پودر توسط ۲۵ میلی لیتر از اسید نیتریک ۵ مولار در حمام آبی حرارت داده می شود و ممکن است مقدار بیشتری از اسید نیز مورد نیاز باشد.

۱۰ میلی لیتر از  $\text{HClO}_4$  ۷۰ درصد اضافه و محلول تبخیر می شود تا این که محتوای ظرف به حالت خشک درآید. عملیات بایستی در زیر هود مناسب انجام گیرد و باقی مانده در داخل محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار حل می گردد و تا مرحله جوش حرارت داده می شود. محلول به دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شده و محتویات وانادیوم آن توسط روش گفته شده تعیین می شود.

برای نمونه های نفتی کل نمونه با اسید سولفوریک غلیظ حرارت داده می شوند تا دود سفید رنگی از آنها خارج گردد و بر اثر سوزاندن، خاکستری در دمای  $526 \pm 30$  درجه سانتی گراد در داخل ظرف باقی می ماند و مواد معدنی باقی مانده به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه با اسید کلریدریک (۱:۱) حرارت داده می شود. بعد از عمل تغلیظ، چند قطره اسید نیتریک یا سولفوریک به محلول اضافه و حرارت می دهیم تا دود سفید رنگی خارج شود. به این ترتیب ترکیبات کربنی که باقی مانده بودند کاملاً از بین می روند و بقیه در داخل بالن ژوژه ۵۰ میلی لیتری به حجم می رسد و وانادیوم آن توسط روش گفته شده تعیین می گردد. [۲۰-۲۲] طیف جذبی برای گالوسیانین در روی فیلم پلیمری یک محیط خطی در  $\text{pH} = 2/50$  را نشان می دهد و ساخت حسگر به این ترتیب دارای مزایای زیادی از جمله خواص اپتیکی و مکانیکی خوب در محیط پلیمری بوده است.

در غشاء پلیمری این خواص برتری بیشتری دارند و تثبیت معرف و بررسی غشاء باعث می شود که زمان پاسخ و پایداری خوبی داشته باشیم.

## مراجع

- 1548-1563.
22. Helrich (Ed.), K., Official Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th Ed; Association of Official Analytical Chemists, Arlington, 1990.
  23. Ensafi, A.A., Kazemzadeh, A., Determination of Vanadium by Its Catalytic Effect on the Oxidation of Gallocyanine with Spectrophotometric Flow Injection Analysis, *Microchemical Journal*, 1996, 53, 139-146.
  1. Pringsheim, E., Terpetschnig, E., Wolfbeis, O.S., Optical Sensing of pH using thin films of substituted polyanilines, *Analytica Chimica Acta*, 1997, 357, 247-252.
  2. Chau, L.K., Porter, M.D., Optical Sensor for calcium: performance, structure and reactivity of calchichrome immobilized at an anionic polymer film, *Analytical Chemistry*, 1990, 62, 1964-1971.
  3. Andrzejewski, A., Podbielska, H., Ulatowska, A., Sol gel protective layer for fiber optic chemical microsensors, *Optica Applicata*, 2000, 536, 4, 503-508.
  4. Kirkbir, F., Chaudhuri, S.R., Optical fibers from sol-gel derived Germania- silica glasses, *SPIE Proceedings*, 1992, 1758, 160-172.
  5. Agbor, N.E., Cresswell, J.P., Petty, M.C., Monkman, A.P., An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-blodgett film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, 41, 137-141.
  6. Amrani, M.E.H., Payne, P.A., Dowdeswell, R.M., Hoffman, A.D., Frequency counting interrogation techniques applied to gas sensor arrays, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999, 57, 75-82.
  7. Krysteva, M.A., Shopova, B.I., Yotova L.K., Karasavova M.I., *Biotechnol. Appli. Biochem*, 1991, 13, 106.
  8. Kazemzadeh, A., Moztaizadeh, F., Development of Low Cost pH Sensor, *Asian Journal of Chemistry*, 2006, 1, 18, 325-330.
  9. Park, S.S., Mackenzie, J.D., Thickness and microstructure effects on alcohol sensing of tin oxide thin films, *Thin Solid Films*, 1996, 274, 154-159.
  10. Krihak, M.K., Shahriari, M.R., Highly sensitive, all solid state fiber optic oxygen sensor based on the sol-gel coating technique, *Electronics Letters*, 1996, 32, 240-242.
  11. Wolfbeis, O.S., Knierzinger, A., Shipfer, R., pH-dependent fluorescence spectroscopy XVII: first excited singlet state dissociation constants photoautomerism and dual fluorescence of flavonol, *Journal of Photochemistry*, 1983, 21, 67-79.
  12. Brinker, C.J., Scherer, G., Sol gel science, *The physics and chemistry of sol-gel processing*, San Diego 1990, 818.
  13. Xu, C., Yamazoe, J.N., Grain Size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements, *sensors and actuators*, 1991, B3, 147-155.
  14. Tripathy, S.K., Kumar, J., Chen, J.I., Marturunkakul, S., Jeng, R.J., Li L., Jiang, X.L., Nonlinear optical polymers derived from organic/inorganic composites, *Materials Research Society*, 1994, 346, 531-540.
  15. Butler, T.M., MacCraith, B.D., McDonagh, C., Leaching in sol-gel-derived silica films for optical pH sensing, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 224, 249-258.
  16. Ben- David, O., Shafir, E., Gilat, I., Prior, Y., Avnir, D., long term renewable sol-gel fluorescent optical fiber pH sensor, *Sol-Gel Optics IV. Proc. of SPIE*, 1997, 3136, 104-113.
  17. Rottman, C., Turniansky, A., Avnir, D., Sol-gel physical and covalent entrapment of three methyl red indicators: a comparative study, *Journal of Sol-Gel Sci. Technolgy*, 1998, 13, 17-25.
  18. Klein (Ed), L.C., Sol-gel Optic: Processing and Application, Boston, MA, 1994.
  19. Brinker, C.J., Sherer, G.W., Sol-Gel Science, academic press, San Diego, 1990.
  20. Marczenko, Z., in Chalmers. R.A., Masson. M., (Eds.) Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, Ellis Horwood, Chichester, 2<sup>nd</sup> edn. 1986, 623-625.
  21. ASTM Method for Petroleum, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, PA, Method D, 1975,