

## ساخت الکتروود یون گزین شناسایی یون سرب در محلول های آبی به روش سل - ژل

الهام گلماغانی ابراهیمی، مصطفی فضلی\*، احمد باقری

گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۰۶ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۸/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۹/۱۵

## چکیده

در این کار الکتروود یون گزین (ISE) سرب با استفاده از روش سل - ژل و بر پایه مواد اولیه تترا اتوکسی سیلان (TEOS) و دی اتوکسی دی متیل سیلان (DEDMS) ساخته و بررسی شد. اگزالیک اسید به عنوان یک حامل ارزان، ساده و کارآمد برای شناسایی و اندازه گیری یون سرب معرفی و مورد استفاده قرار گرفت. پاسخ الکتروود با روش اندازه گیری پتانسیومتری و ویژگی های آن توسط آنالیزهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان داد که پاسخ الکتروود به مقدار حامل استفاده شده وابسته است. الکتروود ساخته شده با ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید بیشترین حساسیت را نسبت به یون سرب نشان می دهد. پاسخ خطی الکتروود با شیب نرنستی  $mV/decade$   $28/63$  در محدوده غلظتی  $10^{-6}$  تا  $10^{-2}$  مولار است. حد تشخیص الکتروود برابر با  $10^{-7}$   $1 \times$ ، زمان پاسخ آن برابر با ۱۵ ثانیه و زمان نیمه عمر آن حدوداً ۲ ماه می باشد. الکتروود در محدوده pH ۴-۶ قابل استفاده بوده و پاسخ مناسبی نشان می دهد. همه نتایج بدست آمده موید این است که الکتروود یون گزین سرب حساسیت، گزینش پذیری، پایداری بالا، زمان پاسخ سریع، تکثیر پذیری و تکرار پذیری بالایی دارد که نشان دهنده کارآمد بودن آن است.

کلمات کلیدی: سل - ژل، الکتروود یون گزین، اگزالیک اسید، یون سرب.

## ۱- مقدمه

فلزات سنگین از جمله آلودگی های زیست محیطی هستند که امروزه از طریق صنایع مختلف وارد محیط زیست می شوند. این فلزات توسط فرایندهای صنعتی مختلف مانند ذوب، تخلیص و استخراج فلزات از طریق انتشار گازهای آلوده و یا پسابهای صنعتی در محیط زیست منتشر می گردند [۱-۲]. فلزات سنگین بسیار سمی و زیست تخریب ناپذیر بوده و بصورت عنصری و همچنین بصورت مواد آلی فلزی تاثیرات قابل توجهی بر سلامت جوامع بشری داشته و در نتیجه یک تهدید جدی برای محیط زیست و بهداشت عمومی بشمار می رود [۳-۴]. تماس با فلزات سنگین بدلیل تمایل شدید کاتیون های این فلزات به واکنش با گروه های سولفیدریل (-SH) موجود در بدن انسان، می تواند سبب اختلالات عصبی، پیری سلولی، نارسایی کبدی و کلیوی و سرطانزایی شود [۱ و ۳]. بر این اساس، فلز سنگین سرب در لیست اولویت دار آلاینده های خطرناک قرار می گیرد [۳]. لذا اهمیت و لزوم شناسایی، تعیین و حذف یون سرب از منابع آبی مشخص می گردد. تاکنون روشهای مختلفی برای شناسایی،

تعیین و حذف فلزات سنگین ارائه شده است. الکتروودهای یون‌گزینه<sup>۱</sup> (ISE) بر پایه سل-ژل یکی از این روش‌هاست. روش سل-ژل یک روش کارآمد برای تولید مواد متخلخل معدنی یا مواد هیبریدی آلی-معدنی محسوب می‌شود. این مواد متخلخل بر پایه سیلیکا، کاربردهای گوناگونی در زمینه‌های جذب، تجزیه و تکنولوژی سنسور دارند [۵]. روش سل-ژل دارای مزایای بیشماری است. از جمله این مزایا می‌توان به امکان افزودن مواد مختلف مانند رنگدانه‌ها، مواد آلی و آلی فلزی به سل و تولید کامپوزیت اشاره کرد [۶-۵]. اساس کار ISE ها بر پایه ارتباط پتانسیل الکتروود با فعالیت یونی آنالیت استوار است [۷]. از مزایای استفاده از الکتروودهای یون‌گزینه می‌توان به هزینه پایین، سادگی کار، حساسیت بالا، گزینش پذیری بالا، داشتن محدوده خطی وسیع، حد تشخیص بالا و زمان پاسخ کوتاه اشاره کرد. بنابراین از این روش می‌توان در کاربردهای کلینیکی استفاده نمود. همچنین ISE ها قابلیت استفاده برای محلول‌های خیلی کدر و رنگی و محیط‌هایی از قبیل سلولهای زنده را دارا هستند. از طرف دیگر راحتی در حمل و نقل الکتروود و قابل حمل بودن آن مزیت دیگر استفاده از این روش است. همچنین کاهش در حجم نمونه و یا اندازه الکتروود هیچ تاثیری روی سیگنال خروجی و پاسخ الکتروود ندارد [۸-۱۱]. در طی سالهای اخیر بسیاری از محققین به بررسی الکتروودهای یون‌گزینه ساخته شده با مواد مختلف به عنوان یون‌بر برای تشخیص و تعیین یون سرب پرداخته اند [۱۲-۱۷]. بررسی‌ها نشان داد که وقتی یون‌بر مورد استفاده ترکیباتی مانند شیف‌باز یا اترهای تاجی حاوی گروه‌های عاملی نیتروژن، سولفور و اکسیژن باشد نتایج خوبی برای شناسایی و تعیین یون سرب بدست می‌آید. در همه مطالعات اخیر الکتروودهای یون‌گزینه پیشنهادی، بر پایه الکتروود غشایی PVC و یا الکتروود خمیر کربنی استوار بوده و تنها چند مقاله در مورد الکتروودهای یون‌گزینه بر پایه روش سل-ژل وجود دارد [۶]. در استفاده از سل ژل برای ساخت الکتروودهای یون‌گزینه کارهای کمی گزارش شده است. مظلوم و همکارانش در سال ۲۰۰۵ برای ساخت الکتروود یون‌گزینه غشایی سرب از دو پیش ماده سیلانی TEOS و DEDMS و همچنین از شیف باز سنتزی حاوی گروه‌های عاملی نیتروژن و سولفور به عنوان حامل یون سرب استفاده کردند [۶]. الکتروود ساخته شده قابلیت‌های مطلوبی دارد اما پیچیدگی سنتز شیف باز استفاده از این الکتروود را سخت کرده است.

هدف کار حاضر معرفی یک الکتروود یون‌گزینه ساده بر پایه روش سل-ژل با استفاده از اگزالیک اسید به عنوان یون‌بر برای شناسایی و تعیین یون سرب از محلول‌های آبی می‌باشد. ویژگی‌های الکتروود ساخته شده توسط طیف سنجی FTIR و تصاویر SEM بررسی می‌گردد. همچنین تاثیر غلظت اگزالیک اسید و pH مطالعه شده و این پارامترها برای داشتن بهترین پاسخ و بیشترین حساسیت بهینه می‌شوند.

<sup>1</sup>Ion selective electrode

## ۲- مواد و روش ها

### ۲-۱- آماده سازی سل-ژل:

محلول سل-ژل از ترکیب تترا اتوکسی سیلان<sup>۱</sup> (TEOS)، دی اتوکسی دی متیل سیلان<sup>۲</sup> (DEDMS) و آب اسیدی (هیدروکلریک اسید با pH~1) به ترتیب با نسبتهای مولی ۱:۳:۱/۵ تهیه گردید. به مخلوط حاصل اتانول (۰/۸ میلی لیتر الکل به ازای ۱ میلی لیتر الکوکسید)، ۲۰ میلی گرم سدیم تترافنیل بورات<sup>۳</sup> (NaTPB) و درصدهای وزنی مختلف (۰، ۰/۳، ۰/۵ و ۱) از اگزالیک اسید اضافه و محلول بدست آمده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای °C ۶۰ بطور پیوسته همزده شد تا ویسکوزیته محلول برای پوشش دهی الکتروود مناسب گردد. قابل ذکر است که DEDMS استفاده شده از شرکت آلدریچ و بقیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت مرک خریداری شده بودند. در همه آزمایشها از آب دوبار تقطیر برای ساخت محلولها استفاده گردید.

### ۲-۲- آماده سازی الکتروود

الکتروود نقره ابتدا به مدت ۱ دقیقه در محلول ۱:۱ آب و اسید نیتریک قرار گرفت و سپس توسط کاغذ سمباده ۲۰۰۰ ساییده شده و با آب دوبار تقطیر و اتانول شستشو گردید. سپس الکتروودها در محلول نهایی بدست آمده به مدت ۲ دقیقه غوطه ور شدند و با سرعت ۵ cm/min از محلول بیرون کشیده و بمدت ۳ دقیقه در آون با دمای °C ۶۰ قرار گرفت، سپس لایه های بعدی به ترتیب ذکر شده روی آن اعمال شد. در ادامه الکتروودها بمدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۶۰ خشک گردید. الکتروودها قبل از استفاده به مدت ۱۲ ساعت در محلول ۰/۰۱ مولار نیترات سرب قرار داده شدند.

### ۲-۳- ویژگی ها و خصوصیات پوشش اعمال شده روی الکتروود:

برای مطالعه و بررسی سطح الکتروود تهیه شده از دستگاه SEM-EDAX مدل 1430 VP ساخت شرکت LEO استفاده شد. تصاویر SEM با استفاده از ولتاژ ۱۵ KV در بزرگنماییهای مختلف (۴۰۰ تا ۵۰۰۰ برابر) بدست آمد. همچنین برای بررسی میزان هیدرولیز و واکنشهای تراکمی مولکولهای سیلان موجود در الکتروودهای تهیه شده، طیف FT-IR نمونه ها بعد از هیدرولیز و همچنین پس از انجام عملیات حرارتی در دمای مربوطه ثبت شد. برای این منظور از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (PerkinElmer Spectrum RXII (FT-IR) ساخت کشور آمریکا استفاده شد.

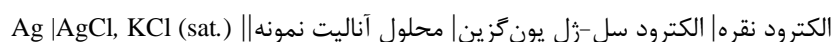
<sup>1</sup> tetraethoxysilane

<sup>2</sup> diethoxydimethylsilane

<sup>3</sup>.sodium tetraphenylborate

#### ۴-۲- اندازه گیری های پتانسیومتری:

الکترودهای آماده شده به عنوان الکتروود اندازه گیری کننده در اتصال با الکتروود رفرنس Ag/AgCl در داخل محلول قرار گرفت. همه اندازه گیری ها با استفاده از پتانسیومتر متروهم و در دمای  $25 \pm 1$  °C انجام شد. پتانسیل الکترودها در pH ثابت و در محدوده غلظتی  $4/0 \times 10^{-7}$  تا  $4/5 \times 10^{-2}$  مولار بررسی شد. محلول های مورد استفاده در هر بخش بصورت تازه و از رقیق کردن محلول استاندارد با غلظت ۱ مولار تهیه و استفاده شد. اندازه گیری های پتانسیومتری با سلول الکتروشیمیایی با ساختار زیر انجام شد:



به این معنی که الکترودهای یون گزین ساخته شده به همراه الکتروود رفرنس نقره/نقره کلراید در داخل محلول حاوی آنالیت (یون سرب) قرار داده شد و به یک پتانسیومتر متصل گردید، تغییرات پتانسیل الکتروود نسبت به تغییرات غلظت آنالیت ثبت شدند. در ادامه منحنی پتانسیل الکتروود بر حسب لگاریتم فعالیت یون سرب رسم گردید. فعالیت یون سرب توسط معادله دبای-هوکل محاسبه شده و همچنین حد تشخیص توسط قوانین آیوپاک بررسی و تعیین گردید [۱۶، ۱۲، ۶]. گزینش پذیری الکتروود با استفاده از روش یون مزاحم ثابت<sup>۱</sup> (FIM) نیز محاسبه [۱۸-۱۹] و همچنین زمان پاسخگویی و طول عمر الکترودها اندازه گیری شدند. بدین صورت که زمان پاسخ با اندازه گیری زمان لازم برای رسیدن به پتانسیل ثابت مورد مطالعه قرار گرفت. زمان پاسخ در محدوده تغییر غلظت یون سرب از  $1/0 \times 10^{-3}$  به  $1/0 \times 10^{-2}$  مولار اندازه گیری شد. طول عمر الکترودها با ثبت هر روز پتانسیل پاسخ در محلولهای استاندارد و محاسبه شیب پاسخ در محدوده خطی اندازه گیری شدند.

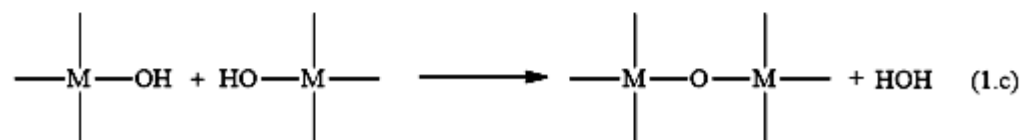
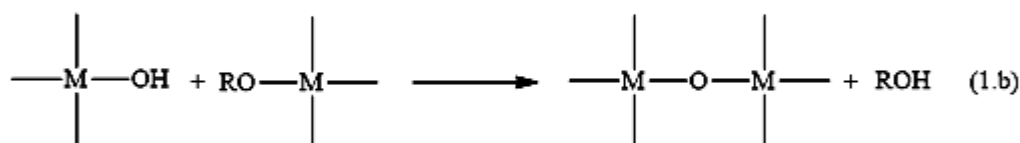
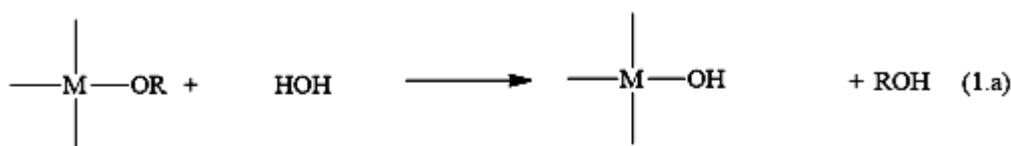
#### ۳- بحث و نتیجه گیری

##### ۳-۱- ویژگی های سطح الکتروود:

##### ۳-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR):

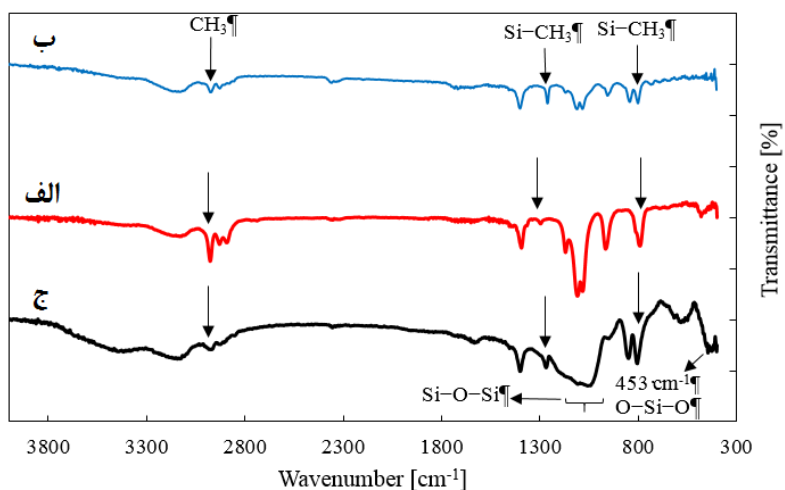
واکنش هایی که در طی فرآیند سل-ژل رخ می دهد، بصورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است [۲۰-۲۱]:

<sup>1</sup> Fixed interference method



شکل ۱- نمای شماتیک فرآیند سل-ژل

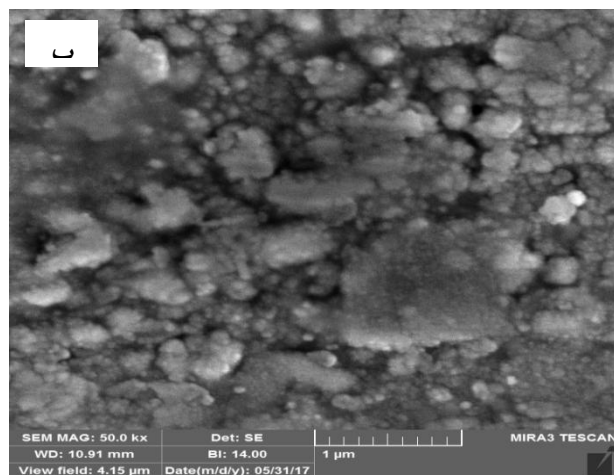
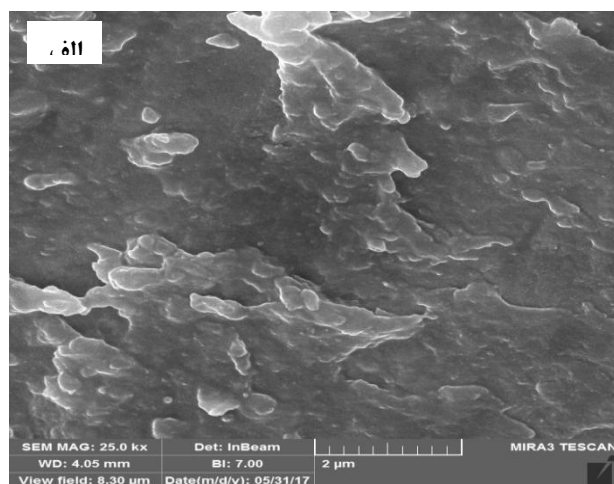
در مرحله اول (1a) که مرحله هیدرولیز است گروه‌های الکوکسید با آب واکنش داده و گروه‌های الکوکسید (-OR) با گروه‌های هیدروکسیل (-OH) جایگزین می‌شوند. در ادامه واکنش تراکمی اتفاق می‌افتد. در طی این مرحله یک گروه هیدروکسیل از یک مولکول با یک گروه الکوکسید (1b) یا هیدروکسیل (1c) از مولکول دیگر متراکم شده و در نتیجه پیوندهای M-O-M و آب یا الکل تولید می‌شود. در الکترودهای نهایی ساخته شده، انتظار می‌رود که گروه‌های هیدروکسی حاصل از هیدرولیز متراکم شده و پیوندهای Si-O-Si تشکیل شوند. لذا به منظور تحقیق این مسئله طیف مادون قرمز تبدیل فوریه الکترودهای ساخته شده، تهیه گردید. طیف FTIR ژل TEOS/DEDMS در شکل ۲ نشان داده شده است. همچنین برای مقایسه، طیف مربوط به پیش‌ماده‌های اولیه TEOS و DEDMS نیز در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که از شکل مشخص است بین طیف‌های ژل نهایی و پیش‌ماده‌های اولیه تفاوت‌هایی وجود دارد. در مورد ژل سنتز شده، ارتعاشات کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si به صورت یک پیک پهن و قوی در حدود طول موج  $1100 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود [۲۲]. پیک مشاهده شده نشان می‌دهد که واکنش تراکمی بین مولکول‌های TEOS/DEDMS بصورت کامل انجام شده است. وجود پیک پهن ولی ضعیف در  $3100-3200$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H است. زیرا نمونه قبل از طیف‌گیری به مدت ۲۴ ساعت در محیط آزمایشگاه بوده و مقداری رطوبت جذب کرده است. همچنین پیک موجود در طول موج  $488 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات پیوند O-Si-O مربوط است. پیک‌های مشابه در ژل سنتز شده و پیش‌ماده‌های اولیه قابل مشاهده است. پیک‌های موجود در طول موج‌های  $1269$ ،  $804$ ،  $1269$  مربوط به ارتعاشات کششی  $\text{Si-CH}_3$  و پیک مشاهده شده در طول موج  $2968 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی نامتقارن  $\text{CH}_3$  می‌باشند [۲۱-۲۳].



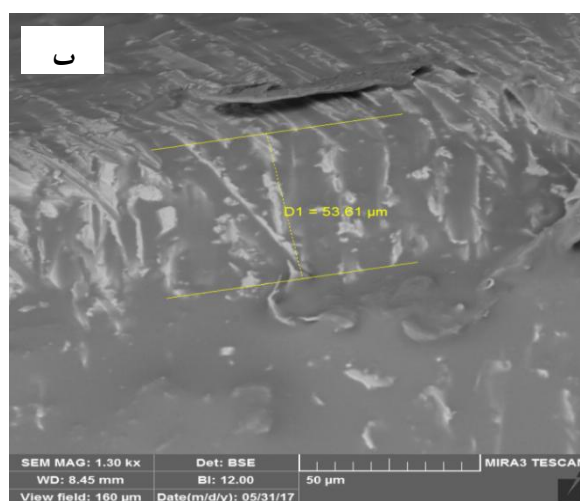
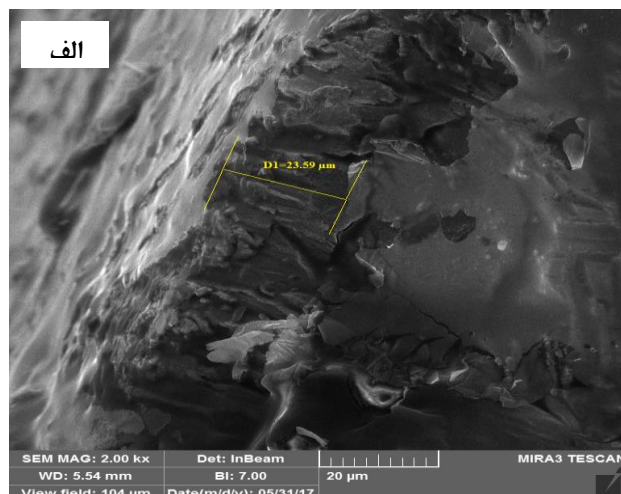
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه پیش ماده (الف) TEOS، (ب) DEDMS و (ج) ژل TEOS/DEDMS

### ۳-۱-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM):

از تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای بررسی مورفولوژی الکتروود ساخته شده، استفاده شد. شکل ۳ (الف-ب) و شکل ۴ (الف-ب) تصاویر SEM و برش عرضی الکتروود سل-ژل خالص و الکتروود حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید را نشان می‌دهد.



شکل ۳- تصاویر SEM (الف) الکتروود سل-ژل خالص و (ب) الکتروود سل-ژل حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید



شکل ۴- تصاویر برش عرضی از (الف) الکتروود سل-ژل خالص و (ب) الکتروود سل-ژل حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید

همانطور که از همه تصاویر مشخص است، هر دو الکتروود ماهیت خشن و متخلخل دارند و این یک ویژگی مثبت برای الکتروودها در جذب یون فلزی بشمار می‌رود. الکتروود حاوی اگزالیک اسید بسیار متخلخل‌تر از الکتروود خالص است و این کارآمد-تر بودن الکتروود برای تعیین یون سرب را مشخص می‌کند [۲۴]. مزیت روش سل-ژل تشکیل پیوند قوی و اندروالس بین مولکول پلیمر و سطح بستر (در اینجا فلز نقره) است. در ادامه این پیوند و اندروالسی به پیوند قوی و پایدار کووالانسی تبدیل شده و پیوندهای Ag-O-Si در مرحله خشک کردن الکتروود تشکیل می‌گردند و در نتیجه یک لایه پوشش پلیمری روی فلز نقره ایجاد می‌شود. از تصاویر مشخص است پوشش‌های اعمال شده به شدت به بستر الکتروود متصل بوده و کاملاً سطح الکتروود را دربرگرفته و نسبتاً ضخیم هستند. برای تخمین ضخامت پوشش الکتروود تصاویر برش عرضی الکتروود در شکل ۳ و ۴ (ج) آورده شده است. ضخامت لایه پوشش سل-ژل الکتروود خالص تقریباً برابر با ۲۳/۵۹ میکرون و برای الکتروود حاوی اگزالیک اسید حدود ۵۳/۸۱ میکرومتر تخمین زده شده است.

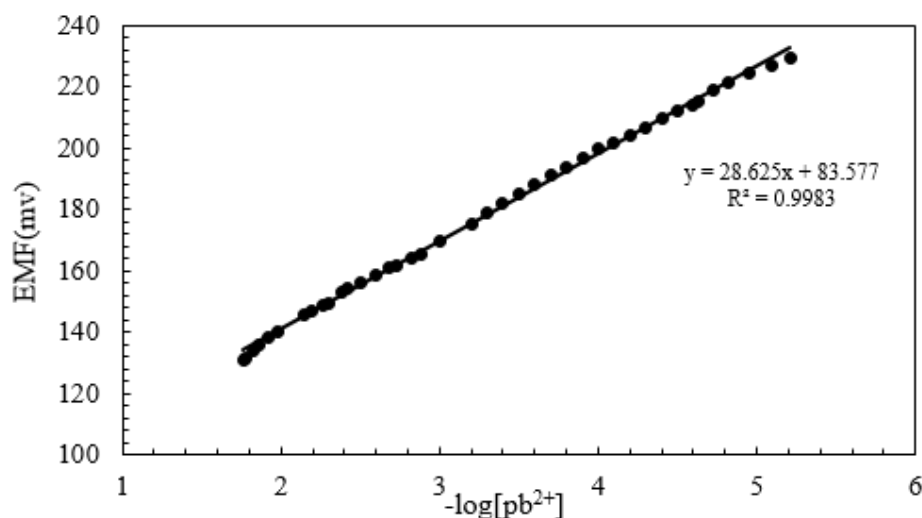
### ۳-۲- مطالعات پتانسیومتری

#### ۳-۲-۱- مطالعه پاسخ الکتروود:

پاسخ الکتروودهای یون گزین به بارالکتریکی سایت های حامل بستگی دارد. سایت های حامل الکتروودهای یون گزین برای گزینش کاتیون باید دارای بار منفی باشد [۶]. در الکتروودهای یون گزین ساخته شده از حامل اگزالیک اسید بعنوان یون بر برای کاتیون های مختلف استفاده شد. از بین کاتیون های مختلف مورد بررسی، بیشترین حساسیت الکتروود نسبت به فلز سرب مشاهده شد. پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای سل-ژل حاوی درصد های وزنی مختلف از اگزالیک اسید ساخته و برای تعیین یون سرب مورد مطالعه قرار گرفت. منحنی های کالیبراسیون رسم شد و شیب منحنی ها محاسبه گردید. شیب محاسبه شده و حد تشخیص الکتروودها در جدول ۱ گزارش شده است. حد تشخیص کمترین غلظتی است که می تواند به وسیله یک روش خاص اندازه گیری شود [۲۵]. همانطور که از جدول ۱ مشاهده می شود، الکتروود حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید بالاترین حد تشخیص و بهترین پاسخ با شیب نرنستی  $28.63 \text{ mV/decade}$  را در محدوده غلظتی  $10^{-2}$  تا  $10^{-6} \text{ mol/L}$  برای یون سرب نشان می دهد. همچنین منحنی کالیبراسیون پتانسیل برحسب لگاریتم غلظت یون سرب برای الکتروود حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید در شکل ۵ نشان داده شده است.

جدول ۱- پاسخ الکتروودهای حاوی درصد های وزنی مختلف اگزالیک اسید نسبت به یون سرب

شماره الکتروود	درصد وزنی یون بر	شیب (mV/decade)	محدوده خطی (mol. L <sup>-1</sup> )	حد تشخیص (mol. L <sup>-1</sup> )
۱	۰	۳۰/۳۹	$10^{-2} \times 10^{-1}$ - $10^{-4} \times 10^{-1}$	$10^{-5} \times 10^{-1}$
۲	۰/۳	۳۳/۷۱	$10^{-2} \times 10^{-1}$ - $10^{-3} \times 10^{-1}$	$10^{-5} \times 10^{-1}$
۳	۰/۵	۲۸/۶۳	$10^{-2} \times 10^{-1}$ - $10^{-6} \times 10^{-1}$	$10^{-7} \times 10^{-1}$
۴	۱	۹/۲۱	$10^{-2} \times 10^{-1}$ - $10^{-5} \times 10^{-1}$	$10^{-6} \times 10^{-1}$
۵	۱۰	۳۸/۵۴	$10^{-2} \times 10^{-1}$ - $10^{-4} \times 10^{-1}$	$10^{-5} \times 10^{-1}$

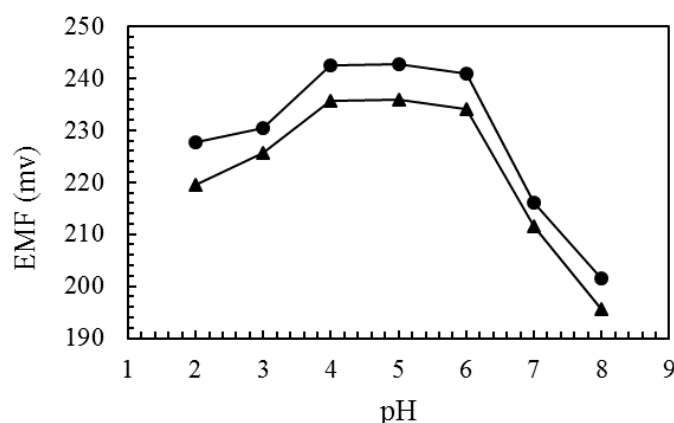


شکل ۵- منحنی کالیبراسیون الکتروود حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید برای یون سرب



## ۳-۲-۲- بررسی اثر pH:

اثر pH بر روی پاسخ الکتروود گزینش پذیر سرب در محدوده pH ۲-۸ و در دو غلظت  $1/0 \times 10^{-3}$  و  $1/0 \times 10^{-4}$  مولار نسبت به یون سرب بررسی شد. برای تنظیم pH از محلول های اسید نیتریک و سود استفاده شد. نتایج بدست آمده بصورت منحنی تغییرات پتانسیل پاسخ الکتروود نسبت به pH در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۶- نمودار تغییرات پتانسیل الکتروود نسبت به تغییرات pH (▲) غلظت  $1/0 \times 10^{-4}$  و (●) غلظت  $1/0 \times 10^{-3}$  مولار یون سرب

همانطور که در شکل مشخص است پتانسیل پاسخ الکتروود در محدوده pH ۴-۶ تقریباً ثابت است. تغییرات پتانسیل در pH های بالاتر و پایین تر از این محدوده، به حضور یون های هیدروکسید و  $H^+$  نسبت داده می شود. به این صورت که کاهش پتانسیل در pH های بالاتر از ۶ به دلیل تشکیل یون های هیدروکسید در محلول و افزایش پتانسیل در pH های کمتر از ۴ به پاسخ الکتروود نسبت به یون هیدروژن مربوط است [۱۶]. در مراجع مختلف محدوده pH های متفاوتی برای الکتروودهای ساخته شده، ارائه گردیده است. محدوده pH گزارش شده در اغلب مراجع بین ۴-۶ می باشد [۱۲-۱۳ و ۱۶]. هر چند در تعداد اندکی از رفرنس ها محدوده pH وسیع تر ۴-۶ [۱۴] و ۴-۸ [۶] نیز گزارش شده است.

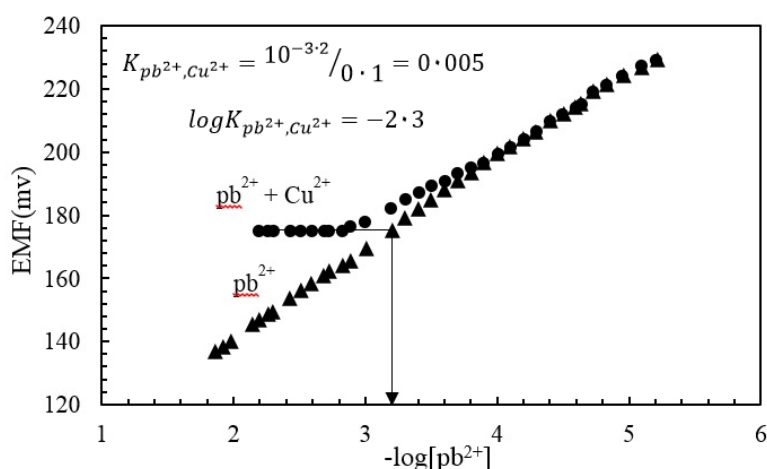
## ۳-۲-۳- بررسی گزینش پذیری الکتروود

یک پارامتر بسیار مهم در مورد الکتروودهای یون گرین، گزینش پذیری آنهاست. میزان گزینش پذیری الکتروود، ماهیت الکتروود و محدوده ای که الکتروود بصورت موثر و کارآمد قابل استفاده است را نشان می دهد [۱۸-۱۹]. در واقع الکتروود یون گرین، هنگامی نسبت به یک گونه به صورت ایده آل عمل می کند که در تمام شرایط تجربی، نسبت به جسم مورد نظر حساس باشد. به عبارت دیگر در صورت ثابت نگه داشتن فعالیت گونه مورد نظر در محلول و افزایش گونه های دیگر به محلول، هیچ تغییری در مقدار

پتانسیل الکتروود مشاهده نشود. ضریب گزینش پذیری ( $\log K_{ij}^{pot}$ ) با استفاده از روش یون مزاحم ثابت (FIM) و معادله نیکولوسکی-ایسنمن<sup>۱</sup> محاسبه می شود:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{(a_j)^{z_i/z_j}} \quad (1)$$

که  $a_i$  فعالیت یون اصلی،  $a_j$  فعالیت یون مزاحم،  $Z_i$  و  $Z_j$  بترتیب بار الکتریکی یون اصلی و یون مزاحم است. در این روش غلظت همه یون های مزاحم بجز یون  $\text{Na}^+$  در  $0.1$  مولار ثابت نگاه داشته شد. غلظت یون  $\text{Na}^+$  برابر با  $0.5$  مولار بود. در ادامه نمودار تغییرات پتانسیل الکتروود نسبت به تغییرات غلظت یون  $\text{Pb}^{2+}$  در حضور گونه های مزاحم رسم شد و ضرایب گزینش پذیری الکتروود برای یون های مختلف با استفاده از معادله ۱ محاسبه گردید. مقادیر ضرایب گزینش پذیری محاسبه شده در جدول ۲ گردآوری شده است. همچنین در جدول ۲ برای مقایسه، مقادیر مربوط به ضرایب گزینش پذیری الکتروود های مختلف یون گزین سرب، از مراجع مختلف جمع آوری و گزارش شده است. در شکل ۷ منحنی تغییرات پتانسیل نسبت به تغییرات غلظت یون  $\text{Pb}^{2+}$  در حضور و عدم حضور یون مزاحم  $\text{Cu}^{2+}$  آورده شده است. همچنین نحوه محاسبه ضریب گزینش پذیری برای یون مس نشان داده شده است.



شکل ۷- نمودار تغییرات پتانسیل الکتروود یون گزین سرب نسبت به لگاریتم تغییرات غلظت یون  $\text{Pb}^{2+}$  در حضور (●) و عدم حضور (▲) یون مزاحم

$\text{Cu}^{2+}$

<sup>1</sup> Nicolsky-Eisenman

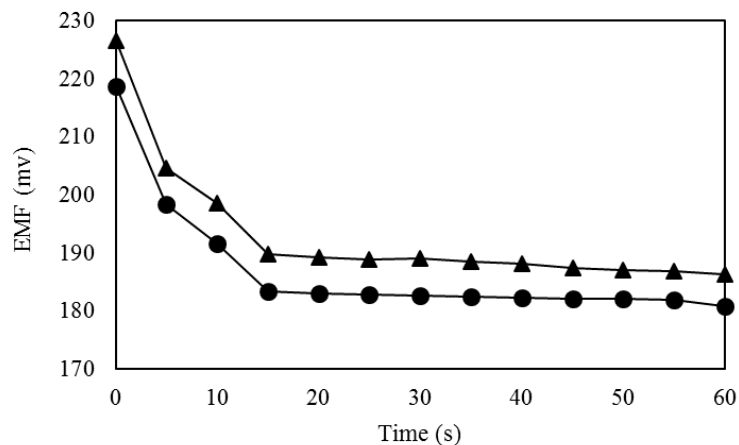
جدول ۲- ضریب‌گزینش پذیری یون‌های مختلف بعنوان یون مزاحم برای الکتروود یون‌گزین سرب

یون مزاحم	$\log K_{Pb}^{pot} . M$					
	کار اخیر	رفرنس ۶	رفرنس ۱۲	رفرنس ۱۶	رفرنس ۲۶	رفرنس ۲۷
Ni <sup>2+</sup>	-۳/۴	-۲/۹	-۲/۵	-۲/۸	-۲/۸	-۲/۵
Cd <sup>2+</sup>	-۲/۴	-۱/۹	-۲/۴	-۲/۵	-۲/۱	-۲/۶
Cu <sup>2+</sup>	-۲/۳	-۱/۷	-۱/۴	-۱/۹	-۱/۶	-۲/۳
Zn <sup>2+</sup>	-۳/۲	-۳/۸	-۲/۷	-۲/۹	-۲/۱	-۲/۷
Co <sup>2+</sup>	-۲/۶	-۲/۶	-۲/۶	-۲/۹	-۲/۱	-۲/۷
Na <sup>+</sup>	-۴/۱	-۴/۱	-۲/۱	-۲/۶	-۱/۶	-۱/۲

همانطور که از جدول ۲ مشخص می‌شود، الکتروود یون‌گزین پیشنهادی دارای گزینش‌پذیری بالایی نسبت به یون سرب می‌باشد. بدیهی است که هر چه ضریب‌گزینش‌پذیری مقدار منفی‌تری داشته باشد میزان مزاحمت آن یون کمتر است. بنابراین بین یون‌های عنوان شده کمترین مزاحمت مربوط به یون سدیم است. بر اساس جدول ۲ الکتروود یون‌گزین سرب ساخته شده، در مقایسه با مراجع مختلف ضرایب‌گزینش‌پذیری بالاتری دارد که این امر نشان دهنده کارایی مطلوب الکتروود ساخته شده است. از طرف دیگر مقادیر بدست آمده موید این مطلب است که یون‌های مذکور در واقع هیچ‌گونه مزاحمتی در اندازگیری یون سرب با استفاده از این الکتروود ایجاد نمی‌کنند.

#### ۴-۲-۳- بررسی زمان پاسخ الکتروود

یکی دیگر از پارامترهای مهم در ساخت الکتروودهای یون‌گزین زمان پاسخ‌دهی آنها است. زمان پاسخ الکتروود بصورت زمان لازم برای رسیدن به پتانسیل پایدار (تقریباً ۹۵٪ پتانسیل) تعریف می‌شود [۱۲]. زمان پاسخ الکتروود یون‌گزین ساخته شده در محلول با غلظت‌های مختلف یون سرب بدست آمد. برای این منظور غلظت یون سرب محلول از کم به زیاد تغییر داده شد و در هر غلظت زمان پاسخ ثبت گردید. زمان پاسخ الکتروود در غلظت‌های مختلف سرب بررسی و ثبت شد. برای نمونه نمودار مربوطه به دو محلول حاوی غلظت  $10^{-4}$  و  $10^{-3}$  مولار نمک نیترات سرب در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است زمان پاسخ الکتروود حدود ۱۵ ثانیه می‌باشد. در اکثر مراجع بسته به نوع یون‌بر مورد استفاده، زمان پاسخ-دهی الکتروود عموماً در حدود ۱۰ ثانیه [۶ و ۱۳] و ۲۰ ثانیه [۱۲ و ۱۶] گزارش شده است.



شکل ۸- نمودار تغییرات پتانسیل الکتروود نسبت به زمان (▲) غلظت  $1/0 \times 10^{-4}$  و (●) غلظت  $1/0 \times 10^{-3}$  مولار یون سرب

### ۵-۲-۳- بررسی طول عمر الکتروود

پارامتر دیگری که در مورد الکتروودهای یون گزین باید بررسی شود، طول عمر الکتروود است. طول عمر الکتروود مدت زمانی است که پاسخ الکتروود نسبت به محلول آنالیت تغییر نکرده و نمودار تغییرات پتانسیل نسبت به لگاریتم غلظت آنالیت همچنان شیب نرنستی اولیه خود را حفظ کند. بدین ترتیب هرچه طول عمر الکتروود بیشتر باشد الکتروود کارآمدتر است. پایداری و طول عمر الکتروود به آبگریزی و پایداری شیمیایی یون بر استفاده شده در ترکیب الکتروود یون گزین وابسته است [۱۳]. طول عمر الکتروود بوسیله ثبت هر روزه پتانسیل الکتروود در pH بهینه و رسم منحنی کالیبراسیون و محاسبه شیب در محدوده خطی نمودار بررسی می شود. الکتروود مورد بررسی بیش از ۲ ماه کارکرد مفید داشت و بدون نشان دادن تغییر معنادار در شیب نرنستی برای تعیین یون سرب مورد استفاده قرار گرفت. در اکثر مراجع طول عمر الکتروودهای مختلف ساخته شده، حدود ۲ ماه گزارش شده است [۱۲-۱۴ و ۱۶].

### ۶-۲-۳- بررسی تکرارپذیری و تکثیرپذیری الکتروود

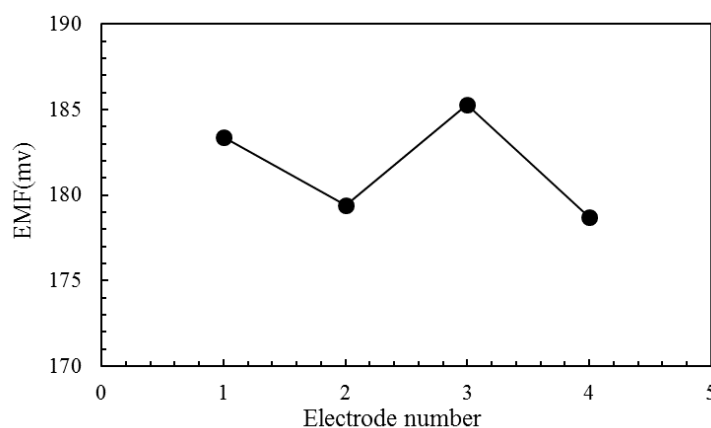
تکرارپذیری الکتروود یون گزین عبارت است از پاسخ خاص الکتروود که بیش از یک بار تحت مجموعه شرایط یکسان بدست می آید. الکتروود یون گزین سرب به مدت ۵ روز متوالی بررسی شد. نتایج مربوط به بررسی تکرارپذیری الکتروود در جدول ۳ گردآوری شده است. نتایج نشان می دهد که الکتروود ساخته شده، در محدوده خطی مشابه کاملاً تکرار پذیر بوده و قادر به تعیین یون سرب می باشد.

جدول ۳- تکرارپذیری الکتروود یون گزین در محدوده غلظتی  $6/1 \times 10^{-6}$  تا  $1/7 \times 10^{-2}$  مولار یون سرب

تکرار	شیب تمودار در محدوده خطی	ضریب همبستگی ( $R^2$ )
۱	۲۸/۶۳	۰/۹۹۸۲
۲	۲۸/۷۹	۰/۹۹۷۶
۳	۲۸/۵۶	۰/۹۹۶۸
۴	۲۸/۳۸	۰/۹۹۸۷
۵	۲۸/۶۹	۰/۹۹۸۶

تکثیرپذیری الکتروود یون گزین پارامتر مهم دیگری است که باید بررسی شود. تکثیرپذیری بصورت پاسخ نسبتاً یکسان دو الکتروود که در شرایط مشابه ساخته شده است، تعریف می‌شود [۲۸].

در این کار ۳ الکتروود مشابه تهیه و در محلول  $1/0 \times 10^{-3}$  مولار یون سرب بررسی شدند. در شکل ۹ نتایج این آزمایش نشان داده شده است. همانطور که مشخص است الکتروود ارائه شده از قابلیت تکثیرپذیری خوبی برخوردار است.

شکل ۹- بررسی تکثیرپذیری الکتروود یون گزین سرب در محلول  $1/0 \times 10^{-3}$  مولار یون سرب

#### ۴- نتیجه گیری

الکتروود یون گزین جدید حاوی یون بر اگزالیک اسید با استفاده از روش سل-ژل ساخته شد و برای شناسایی و تعیین یون سرب از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بدست آمده از آزمایشات نشان داد پاسخ الکتروود به غلظت یون بر مورد استفاده وابسته است. الکتروود حاوی ۰/۵٪ وزنی اگزالیک اسید بهترین پاسخ و شیب نرنستی  $28/63 \text{ mV/decade}$  را در محدوده غلظتی  $6/1 \times 10^{-6}$  تا  $1/7 \times 10^{-2}$  مولار نسبت به یون سرب نشان می‌دهد. همچنین الکتروود معرفی شده زمان پاسخ دهی کوتاه، گزینش پذیری بالا، پایداری، تکرارپذیری، تکثیرپذیری بالا و محدوده خطی وسیع را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان بیان کرد که الکتروود ساخته شده یک الکتروود کارآمد برای شناسایی و تعیین یون سرب می‌باشد.

## ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت مالی دانشگاه سمنان جهت انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می نمایند.

## ۶- منابع

- [۱] زوار موسوی، سید حسن؛ ارجمندی، آزاده، مجله آب و فاضلاب، شماره ۱ (۱۳۸۹) ص ۶۳.
- [۲] مهراسی، محمدرضا؛ فرهمند کیا، زهره، مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، شماره ۱ (۱۳۸۷) ص ۵۷.
- [۳] اسلامی، اکبر؛ نعمتی، رضا، فصلنامه بهداشت در عرصه دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، دانشکده بهداشت، شماره ۲ (۱۳۹۴) ص ۴۳.
- [۴] علیزاده، رضا؛ عابدینی، سوده؛ نبی بیدهندی، غلامرضا؛ عموعابدینی، قاسم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، شماره ۱ (۱۳۹۰) ص ۷۱.
- [5] K. Tyszczyk-Rotko, I. Sadok, M. Barczak, *Microporous Mesoporous Mater.*, **230** (2016) 109.
- [6] M. Mazloum-Ardakani, M. Khayat-Kashani, M. Salavati-Niasari, A. A. Ensafi, *Sens. Actuators B*, **107** (2005) 438.
- [7] M. R. Huang, X. W. Rao, X. G. Li, *Chin. J. Anal. Chem.*, **36** (2008) 1735.
- [8] L. Sun, C. Sun, X. Sun, *Electrochim. Acta*, **220** (2016) 690.
- [9] M. Guzinski, G. Lisak, J. Kupis, A. Jasinski, M. Bochenska, *Anal. Chim. Acta*, **791** (2013) 1.
- [10] E. Bakker, E. Pretsch, *Trends Anal. Chem.*, **20** (2001) 11.
- [11] A. Malon, T. Vigassy, E. Bakker, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 8154.
- [12] Z. Yan, Q. Zhang, J. Dan, Y. Guo, L. Li, *J. Anal. Chem.*, **66** (2011) 974.
- [13] M. Mazloum-Ardakani, J. Safari, P. Pourhakkak, M. A. Sheikh-Mohseni, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **92** (2012) 1638.
- [14] D. Wilson, M. A. Arada, S. Alegret, M. d. Valle, *J. Hazard. Mater.*, **181** (2010) 1403.
- [15] A. Bahrami, A. Besharati-Seidani, A. Abbaspoura, M. Shamsipur, *Electrochim. Acta*, **118** (2014) 92.
- [16] Z. Yan, Y. Wang, Y. Guo, *J. Anal. Chem.*, **64** (2009) 1252.
- [17] A. Jasinski, M. Guzinski, G. Lisak, J. Bobacka, M. Bochenska, *Sens. Actuators, B*, **218** (2015) 25.
- [18] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 1851.
- [19] Y. Umezawa, K. Umezawa, H. Sato, *Pure Appl. Chem.*, **67** (1995) 507.
- [20] M. L. Zheludkevich, M. Salvadob, M. G. S. Ferreira, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 5099.
- [21] D. Seifzadeh, E. Golmoghani-Ebrahimi, *Surf. Coat. Technol.*, **210** (2012) 103.

- [22] F. Rubio, J. Rubio, *J. L. Oteo, Spectrosc. Lett.*, **31** (1998) 199.
- [23] L. M. Johnson, L. Gao, C. W. Shields, M. Smith, K. Efimenko, K. Cushing, J. Genzer, G. P. Lopez, *J. Nanobiotechnology*, **11** (2013) 22.
- [24] A. Kumar Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya, *Arab. J. Chem.*, **10** (2017) S81.
- [25] M. Hosseini, M. Rahimi, H. Bagheri-Sadeghi, S. Taghvaei-Ganjali, S. Dehghan-Abkenar, M. R. Ganjali, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **89** (2009) 407.
- [26] S. Sadeghi, G.R. Dashti, M. Shamsipur, *Sens. Actuators B: Chem.*, **81** (2002) 223.
- [27] M. F. Mousavi, M. B. Barzegar, S. Sahari, *Sens. Actuators B: Chem.*, **73** (2001) 199.
- [28] M. A. Abbasi, Z. H. Ibupoto, M. Hussain, Y. Khan, A. Khan, O. Nur, M. Willander, *Sensors*, **12** (2012) 15424.

