



دانشکده‌ی علوم پایه
گروه آموزشی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

طراحی و ساخت سنسورهای آنیون گزین بر اساس نانوذرات پلیمری قالب دار شده با آنیون‌ها

استاد راهنما:

دکتر طاهر علیزاده

استاد مشاور:

دکتر حبیب‌الله اسکندری

پژوهشگر:

خلیل عطائی

زمستان ۱۳۹۳

نام خانوادگی دانشجو: عطائی	نام: خلیل
عنوان پایان‌نامه: طراحی و ساخت سنسورهای آنیون گزین بر اساس نانوذرات پلیمری قالب دار شده با آنیون ها	
استاد راهنما: دکتر طاهر علیزاده استاد مشاور: دکتر حبیب الله اسکندری	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: تجزیه	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: علوم پایه	تاریخ دفاع: ۹۳/۱۱/۲۷
	تعداد صفحات: ۱۱۱
چکیده:	
<p>در این پروژه، دو حسگر آنیون گزین بر اساس نانو ذرات پلیمری قالب دار شده ی یونی (IIPs) برای تعیین گزینشی یون های فسفات ساخته شد. در سنتز IIPs این دو حسگر، از روش های پلیمریزاسیون ترسیبی و امولسیون استفاده شد. در روش پلیمریزاسیون ترسیبی، از مونومرهای عاملی متاآکریلیک اسید و ۴- وینیل پیریدین، شبکه ساز اتیلن گلیکول دی متاآکریلات، آغازگر AIBN و از حلال آب و استونیتریل استفاده شد. جهت بررسی کارایی الکتروود آنیون گزین ساخته شده، حسگر دیگری بر پایه ی پلیمر قالب زنی نشده (NIP) ساخته شد و پاسخ های پتانسیلی دو حسگر مبتنی بر NIP و IIP با هم مقایسه گردید. حسگر ساخته شده بر پایه ی یونوفر IIP در مقایسه با حسگر بر پایه NIP، حساسیت و گزینش پذیری بسیار بالاتری را نسبت به یون های فسفات نشان داد. بعد از بهینه کردن اجزای حسگر و بررسی مزاحمت دیگر آنیون ها، منحنی کالیبراسیون رسم شد که پاسخ خطی خوب در محدوده ی غلظتی 10^{-10} M تا 10^{-5} M با حد تشخیص 10^{-10} M و شیب نرنستی $29/70$ mV/decade در $pH=4$ حاصل شد. در قسمت دیگر پروژه، در سنتز IIP به روش پلیمریزاسیون امولسیون، از متاآکریلیک اسید به عنوان مونومر عاملی، شبکه ساز دی وینیل بنزن، از ستیل تری متیل آمونیوم بروماید به عنوان امولسیون کننده، آغازگر آمونیوم پرسولفات و از حلال های آب و کلروفرم استفاده شد که اساس تشکیل پلیمر بر پایه ی قالب زنی سطحی می باشد. حسگر ساخته شده بر اساس این IIP در مقایسه با حسگر بر اساس پلیمر قالب زنی نشده (NIP)، حساسیت و گزینش پذیری بالاتری را نسبت به یون های هیدروژن فسفات نشان داد. این حسگر هم چنین پاسخ خطی خوب در محدوده ی غلظتی 10^{-10} M تا 10^{-5} M برای یون های هیدروژن فسفات در $pH=8$ با شیب نرنستی $30/1$ mV/decade به دست داد. حد تشخیص این حسگر 10^{-10} M محاسبه شد. در بررسی گزینش پذیری این حسگر با توجه به داده های ضرایب گزینش پذیری برای آنیون های مختلف مشخص شد که این آنیون ها مزاحمتی در اندازه گیری یون- های هیدروژن فسفات ندارند. اثر نسبت های مختلف اجزای سازنده حسگر بررسی شد و مشخص شد که حسگر شامل $0/01$ گرم IIP، $0/08$ گرم کربن گرافیت، $0/02$ گرم گرافن و $0/12$ گرم بایندر حساسیت بیشتر، زمان پاسخ سریع تر و محدوده ی اندازه گیری گسترده تری را ارائه می دهد.</p>	
کلید واژه‌ها: حسگر آنیون گزین، پلیمر قالب دار شده ی یونی، نانو ذره ی پلیمری، یون هیدروژن فسفات	

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه
فصل اول: مقدمه	
۱-۱- معرفی و پیشینه پلیمرهای قالب مولکولی (MIP)	۲
۱-۲- روش های سنتز پلیمرهای قالب مولکولی	۳
۱-۲-۱- روش کووالانسی (روش پیش آرایشی)	۳
۱-۲-۲- روش غیر کووالانسی (خود تجمعی)	۴
۱-۲-۳- روش نیمه کووالانسی	۵
۱-۳- اجزاء تشکیل دهنده ی MIP	۵
۱-۳-۱- آنالیت هدف	۵
۱-۳-۲- مونومر عاملی	۶
۱-۳-۳- مونومرهای شبکه ساز	۶
۱-۳-۴- ماده ی آغازگر	۶
۱-۳-۵- حلال	۷
۱-۴- روش های تهیه ی پلیمرهای قالب زنی شده ی مولکولی	۷
۱-۴-۱- پلیمریزاسیون توده ای	۸
۱-۴-۲- پلیمریزاسیون ترسیبی	۸
۱-۴-۳- پلیمریزاسیون تعلیقی	۹
۱-۵- پلیمرهای قالب زنی شده یونی	۹
۱-۶- روش های تشکیل پلیمرهای قالب یون	۱۰
۱-۶-۱- استفاده از پلیمرهای زنجیری خطی	۱۰
۱-۶-۲- تثبیت شیمیایی	۱۰
۱-۶-۳- روش به دام انداختن	۱۱
۱-۶-۴- روش قالب زنی سطحی	۱۱

- ۱-۶-۴-۱- تکنیک قالب زنی سطحی با استفاده از روش های پلیمریزاسیون رسوبی و امولسیون ۱۲
- ۱-۷- پلیمر قالب یونی در ابعاد نانومتری ۱۳
- ۱-۸- کاربردهای پلیمرهای قالب زنی شده ۱۴
- ۱-۹- حسگرهای شیمیایی ۱۴
- ۱-۱۰- حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه ی IIP ۱۵
- ۱-۱۱- روشهای پتانسیومتری ۱۵
- ۱-۱۱-۱- پتانسیومتری مستقیم ۱۵
- ۱-۱۱-۲- ویژگی های روش پتانسیومتری مستقیم ۱۵
- ۱-۱۲- معرفی الکترودهای یون گزین ۱۸
- ۱-۱۳- دسته بندی الکترودهای غشایی ۱۹
- ۱-۱۳-۱- الکترودهای با غشاء شیشه ای ۲۰
- ۱-۱۳-۱-۱- الکترودهای pH ۲۰
- ۱-۱۳-۲- الکترودهای با غشاء مایع ۲۱
- ۱-۱۴- ویژگی های الکترودهای یون گزین ۲۲
- ۱-۱۴-۱- مکانیسم پاسخ ۲۲
- ۱-۱۴-۲- گزینش پذیری ۲۵
- ۱-۱۴-۲-۱- محدودیت های معادله ی نیکولسکی- آیزنمن ۲۶
- ۱-۱۴-۲-۱-۱- ضریب گزینش پذیری یون های با بار نامساوی ۲۶
- ۱-۱۴-۲-۱-۲- رفتار غیر نرنستی یون های مزاحم ۲۷
- ۱-۱۴-۲-۲- روش های تعیین ضریب گزینش پذیری ۲۷
- ۱-۱۴-۲-۲-۱- روش مزاحم ثابت (FIM) ۲۷
- ۱-۱۴-۲-۲-۲- روش محلول های مجزا (SSM) ۲۸
- ۱-۱۴-۲-۲-۳- روش یون اصلی ثابت (FPM) ۲۹
- ۱-۱۴-۲-۲-۴- روش پتانسیل همنا شده (MPM) ۳۰
- ۱-۱۴-۳- حد تشخیص ۳۰

۳۳	۱-۱۴-۴- محدوددهی اندازه‌گیری
۳۳	۱-۱۴-۵- زمان پاسخ
۳۴	۱-۱۴-۶- خصوصیات دیگر
۳۵	۱-۱۵- شیمی فسفات
۳۵	۱-۱۵-۱- اهمیت بیولوژیکی فسفات
۳۶	۱-۱۵-۲- منابع معدنی فسفات و مسائل زیست محیطی مربوط به آن

فصل دوم: پیشینه ی پژوهش

۳۹	۲-۱- شناسایی و اندازه گیری فسفات
----	----------------------------------

فصل سوم: بخش تجربی

۴۶	۳-۱- دستگاه‌ها و وسایل مورد استفاده
۴۶	۳-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۴۷	۳-۳- روش های تهیه ی نانو IIP و نانو NIP برای یون های هیدروژن فسفات
۴۷	۳-۳-۱- سنتز نانو IIP و نانو NIP برای یون های هیدروژن فسفات به روش پلیمریزاسیون رسوبی
۴۸	۳-۳-۲- شستشوی نانو IIP و نانو NIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی و خارج سازی یون هدف
۴۹	۳-۳-۳- سنتز نانو IIP و نانو NIP برای یون های فسفات به روش پلیمریزاسیون امولسیون
۴۹	۳-۳-۴- شستشوی نانو IIP و نانو NIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون و خارج سازی یون هدف
۵۰	۴-۳- ساخت الکتروود خمیر کربن اصلاح شده نانو ذرات پلیمری قالب دار شده با آنیون فسفات
۵۱	۵-۳- اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری (EMF)

فصل چهارم: عنوان فصل چهارم

۵۳	۴-۱- بحث و بررسی مربوط به حسگر تهیه شده بر پایه پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی
۵۳	۴-۱-۱- مشخصه یابی نانو پلیمر قالب یونی سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۴	۴-۱-۲- مشخصه یابی نانو پلیمر قالب یونی سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی به وسیله ی تکنیک FT-IR

۳-۱-۴- بررسی پاسخ‌های پتانسیومتری حسگر ساخته شده بر مبنای پلیمر های قالب دار شده با آنیون های هیدروژن فسفات.....	۵۹
۱-۳-۱-۴- بررسی تاثیر pH محلول ها روی حساسیت حسگر های ساخته شده بر پایه پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات.....	۶۰
۴-۱-۳-۲- بررسی تاثیر آماده‌سازی الکتروود خمیر کربن بر پایه ی پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات روی پاسخ حسگر	۶۰
۴-۱-۳-۳- بررسی تاثیر نوع و مقدار مونومر های عاملی مورد استفاده در سنتز IIP روی کارآیی حسگر.....	۶۲
۴-۱-۳-۴- بررسی نوع عامل شبکه ساز مورد استفاده در ساخت IIP در کارآیی حسگر	۶۳
۴-۱-۳-۵- بررسی مقدار عامل شبکه ساز مورد استفاده در ساخت IIP بر کارآیی حسگر	۶۵
۴-۱-۳-۶- تهیه ی حسگر بر پایه ی IIP و NIP و مقایسه عملکرد آن ها	۶۶
۴-۱-۳-۷- بهینه سازی اجزای سازنده حسگر	۶۷
۸-۳-۱-۴- حساسیت الکتروود خمیر کربن بر پایه پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات	۶۸
۴-۱-۳-۹- بررسی زمان پاسخ دهی حسگر	۷۰
۴-۱-۳-۱۰- بررسی پایداری حسگر	۷۱
۴-۱-۳-۱۱- بررسی تکرار پذیری حسگر	۷۲
۴-۱-۳-۱۲- بررسی طول عمر حسگر.....	۷۳
۴-۱-۳-۱۳- بررسی گزینش پذیری حسگر	۷۴
۴-۲- بحث و بررسی مربوط به حسگر تهیه شده بر پایه پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات سنتز شده به روش پلیمریزاسیون امولسیوني	۷۵
۴-۲-۱- مشخصه یابی نانو پلیمر قالب یونی سنتز شده به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۷۸
۴-۲-۲- مشخصه یابی نانو پلیمر قالب یونی سنتز شده به وسیله ی تکنیک FT-IR	۷۸
۳-۲-۴- بررسی پاسخ‌های پتانسیومتری حسگر ساخته شده بر مبنای پلیمر های قالب دار شده با آنیون های فسفات	۷۹
۱-۳-۲-۴- بررسی تاثیر حضور پلیمر قالب دار شده ی آنیونی در الکتروود خمیر کربن روی پاسخ حسگر	۸۴
۴-۲-۳-۲- بررسی تاثیر آماده‌سازی الکتروود خمیر کربن بر پایه ی پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات روی پاسخ حسگر	۸۶

۳-۳-۲-۴- بررسی تاثیر pH محلول ها روی پاسخ های حسگر های ساخته شده بر پایه پلیمر قالب دار شده با آنیون	
هیدروژن فسفات	۸۷
۴-۲-۳-۴- بررسی تاثیر گرافن روی پاسخ حسگر ساخته شده بر پایه پلیمر قالب دار شده با آنیون هیدروژن فسفات	۸۹
۵-۳-۲-۴- بهینه سازی اجزای حسگر	۹۰
۶-۳-۲-۴- حساسیت الکتروود خمیر کربن بر پایه IIP با آنیون هیدروژن فسفات	۹۱
۴-۲-۳-۷- تهیه الکتروود خمیر کربن بر پایه ی IIP و NIP و مقایسه ی عملکرد آن ها	۹۲
۴-۲-۳-۸- بررسی زمان پاسخ دهی حسگر	۹۳
۴-۲-۳-۹- بررسی پایداری حسگر	۹۵
۴-۲-۳-۱۰- بررسی تکرار پذیری حسگر	۹۶
۴-۲-۳-۱۱- بررسی طول عمر حسگر	۹۷
۴-۲-۳-۱۲- بررسی گزینش پذیری حسگر	۹۸
۱۳-۳-۲-۴- بررسی عملکرد حسگر در تعیین یون های هیدروژن فسفات در نمونه های حقیقی	۱۰۱
نتیجه گیری	۱۰۴
مراجع	۱۰۵

فهرست جدول‌ها

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۱- مثالی از الکترودهای یون‌گازین با غشاء مایع	۲۲
جدول ۲-۱- مثالی از الکترودهای یون‌گازین با غشاء جامد	۲۷
جدول ۱-۲- نمونه‌ای از تحقیقات الکتروشیمیایی انجام گرفته برای اندازه‌گیری فسفات	۴۳
جدول ۱-۴- شیب پاسخ، محدوده‌ی خطی پاسخ و ضریب رگرسیون مربوط به حسگرهای بر پایه‌ی IIP در اندازه‌گیری پتانسیل محلول‌های با pH برابر ۴، ۹ و ۱۲	۶۱
جدول ۲-۴- شیب پاسخ‌های پتانسیلی مربوط به حسگرهای بر پایه‌ی IIP‌های سنتز شده با نسبت مولی مختلف از مونومرهای عاملی برای محلول‌های با pH=۴	۶۴
جدول ۳-۴- شیب پاسخ‌های پتانسیلی مربوط به حسگرهای بر پایه‌ی IIP‌های سنتز شده با نسبت مولی مختلف از مونومرهای عاملی برای محلول‌های با pH=۹	۶۴
جدول ۴-۴- شیب پاسخ‌های پتانسیلی مربوط به حسگرهای بر پایه‌ی IIP‌های سنتز شده با نسبت مولی مختلف از مونومرهای عاملی برای محلول‌های با pH=۱۲	۶۴
جدول ۵-۴- بهینه‌سازی اجزای سازنده حسگر	۶۹
جدول ۶-۴- تغییرات شیب و محدوده‌ی پاسخ حسگر بر پایه‌ی IIP در دوره‌های زمانی مختلف	۷۴
جدول ۷-۴- ضرایب‌گزینش‌پذیری آنیون‌های مزاحم	۷۷
جدول ۸-۴- شیب، محدوده‌ی خطی پاسخ‌ها و ضریب رگرسیون مربوط به الکترودهای خمیر کربن بدون IIP و الکترودهای خمیر کربن با IIP با نسبت اجزاء سازنده‌ی کربن به IIP یک به یک	۸۶
جدول ۹-۴- شیب، ضریب رگرسیون و محدوده‌ی خطی پاسخ‌های مربوط به الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با IIP قبل و بعد از آماده‌سازی	۸۷
جدول ۱۰-۴- شیب، ضریب رگرسیون و محدوده‌ی خطی پاسخ‌های مربوط به الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با IIP در pH‌های مختلف	۸۸
جدول ۱۱-۴- بهینه‌سازی اجزای حسگر	۹۱
جدول ۱۲-۴- تغییرات شیب و محدوده‌ی پاسخ حسگر بر پایه‌ی IIP در دوره‌های زمانی مختلف	۹۷

- جدول ۴-۱۳- ضرائب گزینش پذیری آنیون های مزاحم ۱۰۱
- جدول ۴-۱۴- داده های مربوط به اندازه گیری آنیون هیدروژن فسفات در آب شهری ۱۰۲
- جدول ۴-۱۵- داده های مربوط به اندازه گیری آنیون های هیدروژن فسفات در نوشابه گازدار ۱۰۲
- جدول ۴-۱۶- داده های مربوط به اندازه گیری آنیون های هیدروژن فسفات در سرم خون انسان ۱۰۲

فهرست شکل ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱- اصول تشکیل پلیمرهای قالب زنی شده	۳
شکل ۱-۲- ساختار الکتروود شیشه	۲۰
شکل ۱-۳- تعیین شیب حسگر یون گزین در ناحیه ی خطی	۲۷
شکل ۱-۴- تعیین ضریب گزینش پذیری به روش FIM	۲۸
شکل ۱-۵- تعیین ضریب گزینش پذیری به روش SSM	۲۹
شکل ۱-۶- تعیین ضریب گزینش پذیری به روش FPM	۳۰
شکل ۱-۷- تعیین ضریب گزینش پذیری به روش MPM	۳۱
شکل ۱-۸- تعیین حد تشخیص حسگر یون گزین	۳۴
شکل ۴-۱- تصویر SEM نانو ذرات IIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی	۵۴
شکل ۴-۲- طیف FT-IR نانو IIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی قبل از شستشو (Unleached IIP)	۵۶
شکل ۴-۳- طیف FT-IR نانو IIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی بعد از شستشو (leached IIP)	۵۶
شکل ۴-۴- مقایسه طیف FT-IR پلیمر قالب یونی قبل از شستشو و پلیمر قالب یونی بعد از شستشو	۵۷
شکل ۴-۵- طیف FT-IR پتاسیم هیدروژن فسفات	۵۷
شکل ۴-۶- مقایسه طیف FT-IR پلیمر قالب زنی نشده (NIP) و پلیمر قالب یونی بعد از شستشو	۵۸
شکل ۴-۷- مکانیسم سنتز پلیمر قالب یونی برای یون های هیدروژن فسفات به روش پلیمریزاسیون رسوبی	۵۹
شکل ۴-۸- مقایسه ی پاسخ پتانسیلی حسگر های بر پایه ی IIP در محلول های با pH برابر ۴، ۹ و ۱۲	۶۱
شکل ۴-۹- بررسی تأثیر آماده سازی روی شیب پاسخ های پتانسیلی	۶۳
شکل ۴-۱۰- بررسی نوع عامل شبکه ساز بر کارایی حسگر	۶۵
شکل ۴-۱۱- پاسخ های پتانسیلی حسگر بر پایه ی IIP با بررسی مقادیر مختلفی از شبکه ساز	۶۶
شکل ۴-۱۲- بررسی پاسخ های پتانسیلی حسگر بر پایه ی IIP و NIP	۶۷
شکل ۴-۱۳- منحنی کالیبراسیون و شیب پاسخ خطی حسگر بر پایه ی IIP	۷۰
شکل ۴-۱۴- زمان پاسخ ایستای حسگر	۷۱

- شکل ۴-۱۵- زمان پاسخ پویای حسگر..... ۷۲
- شکل ۴-۱۶- پایداری پاسخ پتانسیلی حسگر بر پایه ی IIP برای ۵ محلول با غلظت های مختلف با $pH=4$ پس از ۵۰۰ ثانیه..... ۷۳
- شکل ۴-۱۷- بررسی تکرارپذیری حسگر بر پایه ی IIP در محلول $10^{-1} M$ با $pH=4$ با ۳ بار اندازه گیری ۷۴
- شکل ۴-۱۸- پاسخ های پتانسیلی الکتروود های یون گزین مختلف بر اساس IIP ۷۶
- شکل ۴-۱۹- پاسخ های پتانسیلی الکتروود های یون گزین مختلف بر اساس IIP ۷۶
- شکل ۴-۲۰- پاسخ های پتانسیلی الکتروود های یون گزین مختلف بر اساس IIP ۷۷
- شکل ۴-۲۱- تصویر SEM مربوط نانو ذرات IIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون ۷۹
- شکل ۴-۲۲- طیف FT-IR نانو IIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی قبل از شستشو (Unleached IIP)..... ۸۱
- شکل ۴-۲۳- طیف FT-IR نانو IIP سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رسوبی بعد از شستشو (leached IIP) ۸۲
- شکل ۴-۲۴- مقایسه طیف FT-IR پلیمر قالب یونی قبل از شستشو و پلیمر قالب یونی بعد از شستشو ۸۲
- شکل ۴-۲۵- طیف FT-IR پتاسیم هیدروژن فسفات ۸۳
- شکل ۴-۲۶- مقایسه طیف FT-IR پلیمر قالب زنی نشده (NIP) و پلیمر قالب یونی بعد از شستشو ۸۳
- شکل ۴-۲۷- مکانیسم سنتز پلیمر قالب یونی برای یون های هیدروژن فسفات به روش پلیمریزاسیون امولسیونی ۸۴
- شکل ۴-۲۸- مقایسه ی پاسخ پتانسیلی مربوط به الکتروود خمیر کربن اصلاح نشده با IIP و الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با IIP نسبت اجزاء سازنده ی کربن به IIP به یک به یک ۸۶
- شکل ۴-۲۹- بررسی تأثیر آماده سازی روی شیب پاسخ پتانسیلی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با IIP ۸۷
- شکل ۴-۳۰- بررسی تأثیر استفاده از گرافن روی پاسخ های پتانسیلی الکتروود خمیر کربن بر پایه ی IIP ۸۹
- شکل ۴-۳۱- منحنی کالیبراسیون و شیب پاسخ خطی حسگر بر پایه ی IIP با نسبت های بهینه ۹۲
- شکل ۴-۳۲- بررسی پاسخ های پتانسیلی حسگر بر پایه ی IIP و NIP ۹۳
- شکل ۴-۳۳- زمان پاسخ ایستای حسگر ۹۴
- شکل ۴-۳۴- زمان پاسخ پویای حسگر ۹۵
- شکل ۴-۳۵- پایداری پاسخ پتانسیلی حسگر بر پایه ی IIP برای ۵ محلول با غلظت های مختلف با $pH=8$ پس از ۵۰۰ ثانیه ۹۶
- شکل ۴-۳۶- بررسی تکرارپذیری حسگر بر پایه ی IIP در محلول $10^{-1} M$ با $pH=8$ با ۳ بار اندازه گیری ۹۷

- شکل ۴-۳۷- پاسخ های پتانسیلی الکتروود های یون گزین مختلف بر اساس IIP ۹۸
- شکل ۴-۳۸- پاسخ های پتانسیلی الکتروود های یون گزین مختلف بر اساس IIP ۹۹
- شکل ۴-۳۹- پاسخ های پتانسیلی الکتروود های یون گزین مختلف بر اساس IIP ۹۹

فصل اول:

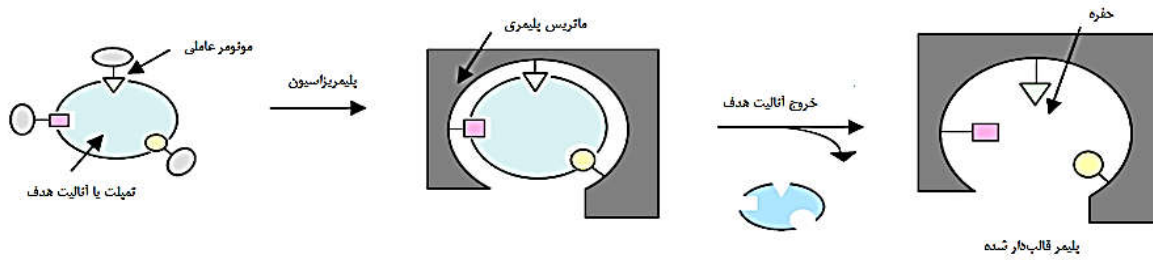
مقدمه

۱-۱- معرفی و پیشینه پلیمرهای قالب مولکولی^۱ (MIP)

فرآیند قالب زنی برای اولین بار در دهه ی ۱۹۳۰ توسط پلیاکو^۲ گزارش شد. او تعدادی سیلیکاژل تهیه کرد و مشاهده نمود که سیلیکاژل های تهیه شده در حضور حلال های مختلف، خاصیت اتصال گزینش پذیر نسبت به آن حلال را از خود نشان می دهند. در سال ۱۹۴۹ دیکی^۳ و همکارانش، سیلیکاژل هایی در حضور رنگدانه های مختلف تهیه کردند و متوجه شدند که پس از خروج رنگدانه از بستر، سیلیکاژل در حضور رنگدانه های مختلف به همان رنگدانه متصل می شود. مطالعات در زمینه قالب زنی سیلیکا ادامه داشت تا این که در سال ۱۹۷۰ والف^۴ اولین پلیمر قالب دارنده برای یک مولکول آلی را گزارش نمود. در این پلیمر، مولکول آلی با پیوند کووالانسی به پیکره ی پلیمر متصل شده بود. بعد از آن طی دهه های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ تحقیقات زیادی برای بهبود و افزایش کارایی پلیمرهای قالب مولکولی صورت گرفت تا این که موسباخ^۵ و همکارانش در سال ۱۹۸۱ موفق به تهیه پلیمرهای قالب مولکولی با استفاده از برهم کنش های غیر کووالانسی شدند (Opik et al, 2009; Lok et al, 2009).

پلیمرهای قالب مولکولی دسته ای از پلیمرهای قویا شبکه ای شده هستند که می توانند ترکیب هدف ویژه ای را با گزینش پذیری بالا جذب کنند. این پلیمرها در حضور مولکول هدف به عنوان قالب سنتز می شوند. اصول کلی تشکیل سایت های پیوندی گزینش پذیر به صورت شماتیک در شکل (۱-۱) نشان داده شده است (Walsh, 2010).

-
- 1- Molecular imprinted polymer
 - 2- Polyakov
 - 3- Dickey
 - 4- wulff
 - 5- Mosbach



شکل ۱-۱- اصول تشکیل پلیمرهای قالب زنی شده

به طور خلاصه، این پلیمرها به وسیله ی مخلوط کردن مولکول هدف با مونومرهای عاملی، شبکه ساز و یک آغاز گر رادیکالی در یک حلال مناسب که اغلب اوقات یک حلال غیر قطبی است تهیه می شوند. متعاقباً این مخلوط پیش پلیمریزاسیونی تحت تابش نور UV و یا در معرض حرارت برای شروع پلیمریزاسیون قرار می گیرد. در حین فرایند پلیمریزاسیون، بین مولکول هدف و مونومرهای عاملی کمپلکس تشکیل شده و مونومرهای عاملی در طی شبکه ای شدن پایدار می شوند. بعد از اتمام فرایند پلیمریزاسیون و در نتیجه ی خارج کردن مولکول هدف، حفره های سه بعدی در ماتریس پلیمری تشکیل می شوند. پلیمر قالب زنی شده ی حاصل، یک حافظه ی دائمی برای آنالیت هدف داشته و می تواند به طورگزینش پذیر این مولکول را از مخلوط ترکیب های مشابه جذب کند. حفره های تشکیل شده در بافت پلیمر قالب زنی شده، هم در شکل و هم در ساختار شیمیایی با آنالیت هدف انطباق کامل داشته و درجه بالایی از شبکه ای شدن این امکان را فراهم می کند که شکل حفره بعد از خروج آنالیت هدف حفظ شده و شناسایی یک سوبسترای خاص برای گیرنده امکان پذیر باشد (Yang et al, 2006).

۱-۲- روش های سنتز پلیمرهای قالب مولکولی

بر اساس نوع برهم کنش های پیوندی بین مونومرهای عاملی و آنالیت هدف، سه روش کلی برای سنتز MIPها وجود دارد: روش کووالانسی یا روش پیش آرایشی، روش غیر کووالانسی یا خود تجمعی و روش نیمه کووالانسی.

۱-۲-۱- روش کووالانسی (روش پیش آرایشی)

این روش در سال ۱۹۷۲ توسط والف و همکارانش معرفی شد. آن ها اولین MIP را با سنتز یک قند ویژه و مشتقاتی از آمینواسید که در برگیرنده ی یک گروه قابل پلیمریزه شدن مثل وینیل فنیل بورانات هستند طراحی کردند و بعد از پلیمریزاسیون با هیدرولیز قند، از پلیمر برای شناسایی گزینش پذیر

استفاده کردند. در روش کووالانسی، مولکول هدف به طور کووالانسی به مونومرهای عاملی (مولکول قابل پلیمریزه شدن) اتصال می‌یابد. ویژگی‌های گزینش‌پذیری این پلیمر به پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر وابسته است. بعد از کوپلیمریزه شدن با شبکه‌ساز، مولکول قالب‌زنی شده به صورت شیمیایی از پلیمر با درجه‌ی شبکه‌ای شدن بالا، خارج می‌شود (Mays et al, 2005). نتایج و بررسی‌ها نشان داده است که در این روش، گزینش‌پذیری MIP با افزایش مقدار شبکه‌ساز افزایش می‌یابد. بنابراین، ملزومات قالب‌زنی کووالانسی با غیر کووالانسی به‌ویژه با توجه به نسبت مونومرهای عاملی، شبکه‌ساز و مولکول هدف متفاوت بوده و از آنجایی که انتخاب پیوندهای برگشت‌پذیر و تعداد آنالیت-های هدف دارای این پتانسیل محدود است، برهم‌کنش‌های کووالانسی برگشت‌پذیر با مونومرهای قابل پلیمریزه شدن از نظر عددی کمتر بوده و معمولاً به مرحله‌ی هیدرولیز اسید برای شکستن پیوندهای کووالانسی نیاز می‌باشد (Lok et al, 2009).

۲-۲-۱- روش غیر کووالانسی (خود تجمعی)

این روش که به وسیله‌ی موسباخ و ارشدی در سال ۱۹۸۱ معرفی شد، بر پایه‌ی این است که مولکول هدف و مونومر عاملی قبل از پلیمریزاسیون از طریق برهم‌کنش‌های نسبتاً ضعیف غیر کووالانسی مانند پیوندهای هیدروژنی، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک، برهم‌کنش‌های هیدروفوبیک، نیروهای واندروالسی و پیوند‌های دوقطبی دوقطبی به هم اتصال می‌یابند. فرایند خارج‌سازی و اتصال مجدد مولکول هدف به مونومرهای عاملی موجود در حفره‌ها به شیوه‌ای سریع و آسان (استخراج با حلال) صورت می‌گیرد. این روش به علت سادگی و وجود مونومرهای مختلف که می‌توانند با تعداد وسیعی از آنالیت‌های هدف برهم‌کنش داشته باشند، پر استفاده‌ترین روش برای تولید MIPها به شمار می‌آید. از معایب این روش می‌توان به این موارد اشاره داشت که چون برهم‌کنش‌های آنالیت هدف مونومر به وسیله‌ی فرایند تعادلی کنترل می‌شود به مقدار بالایی از مونومر برای جابه‌جا کردن شرایط تعادلی به منظور تشکیل کمپلکس آنالیت هدف مونومر نیاز است در نتیجه مقادیر اضافی از مونومرهای آزاد به صورت تصادفی در ماتریس پلیمری وارد شده و منجر به تشکیل سایت‌های پیوندی ناهمگن و یا غیر گزینش‌پذیر می‌شوند. علی‌رغم این معایب، روش غیر کووالانسی به سایر روش‌های سنتز MIP

ترجیح داده می شود زیرا این تکنیک به راحتی قابل کنترل بوده و خارج کردن مولکول هدف از طریق استخراج با حلال به سادگی امکان پذیر است (Lok et al, 2009).

۳-۲-۱- روش نیمه کووالانسی

در این روش که توسط سلگرن^۱ و اندرسون^۲ در سال ۱۹۹۰ و گروه وایت کامب در سال ۱۹۹۵ معرفی شد، آنالیت هدف به صورت کووالانسی به مونومر عاملی اتصال می یابد اما اتصال مجدد آن بر پایه ی برهم کنش های غیر کووالانسی است (Lok et al, 2009).

۳-۱- اجزاء تشکیل دهنده ی MIP

اجزاء مخلوط پیش پلیمریزاسیون جهت تهیه ی پلیمر قالب مولکولی عبارتند از: مولکول هدف، مونومرهای عاملی، مونومرهای شبکه ساز، حلال و ماده ی آغازگر. باید توجه داشت که کارآیی پلیمر قالب مولکولی به ترکیب ساختاری پلیمر بستگی دارد. به منظور تهیه ی پلیمری با ساختار مطلوب و دست یابی به بیشترین راندمان جذب و واجذب آنالیت، ماهیت، مقادیر و نسبت های مولی اجزاء پلیمر باید به صورت بهینه شده مورد استفاده قرار گیرند (Mays et al, 2005; Yang et al, 2006).

۱-۳-۱- آنالیت هدف

در همه ی فرایندهای قالب زنی، آنالیت هدف دارای اهمیت مرکزی است زیرا با سازمان دهی و جهت دهی گروه های عاملی مونومرها نسبت به خود، اندازه و شکل حفره های پیوندی را تعیین می کند. در هنگام انتخاب مولکول هدف باید به نکات زیر توجه داشت (Yang et al, 2006; Cormack et al, 2004).

در پلیمریزاسیون رادیکالی، آنالیت هدف باید در برابر ماده ی آغاز گر و سایر رادیکال های موجود در محیط واکنش بی اثر باشد و در حالتی که واکنش به روش گرمایی پیش رود، باید در شرایط دمایی واکنش پایدار باشد.

1- Sellergren
2- Andersson

Family name: Ataei	Name: Khalil
Title of Thesis: Design and fabrication of anion-selective sensors based upon nano-sized anion-imprinted polymers	
Supervisor: Dr Taher Alizadeh Advisor: Dr Habibollah Eskandari	
Graduate Degree M.Sc.	
Major: Chemistry	Specialty: Analytical Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science
Graduation date: 2015/01/16	Number of pages: 111
<p>Abstract:</p> <p>In this research, two anion selective sensors based upon nano sized ion-imprinted polymers (IIPs) were fabricated for the selective determination of phosphate ions. In IIPs synthesis procedure of these two sensors, precipitation polymerization and emulsion polymerization methods were used. In precipitation polymerization method, methacrylic acide and 4-vinylpyridine as functional monomers, ethylene glycol dimethacrylate as cross linker, AIBN as initiator, acetonitrile and water as solvents were used. synthetic IIPs were used in structure of a carbon-paste electrode, in order to check function of fabricated anion-selective electrode, another sensor was fabricated based on non-imprinted polymer (NIP) and potential responses of fabricated sensors based on IIP and NIP was compared. The IIP-based sensor, exhibited higher selectivity and sensitivity to phosphate ions than NIP-based sensor. After optimization of sensor components and checking interferences, Calibration curves was plotted according to which a good linear response over a wide concentration range from 1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-1} M with the detection limit of 5.0×10^{-5} M and Nernstian slope of 29.7 mV/decade in pH=4 was obtained. In the other part of this project, in IIP synthesis in which emulsion polymerization method was used, methacrylic acide, divinylbenzene (DVB), cetyltrimethylammonium bromide, ammonium persulfate, chloroform and water was used as functional monomers, cross linker, Emulsifier, initiator and solvents respectively and polymer basis formation is based-upon surface-imprinted. The IIP-based sensor exhibited higher selectivity and sensitivity to HPO_4^{2-} ions than NIP-based sensor. The developed HPO_4^{2-} selective electrode, indicated a good linear response over a wide concentration range from 1.0×10^{-5} - 10^{-1} M for HPO_4^{2-} in pH=8 with a Nernstian slope of 30.1 mV/decade and the detection limit of 4.0×10^{-5} M was obtained. After examining the selectivity of the sensor with regard to calculated selectivity coefficients for different anions, it was indicated that these anions do not have any interferences in measuring hydrogen phosphat anions. The effect of different relations of sensor components was studied and the electrode which contains 0.01 gr IIP, 0.008 gr carbon graphite, 0.002 gr graphene, 0.012 binder turned out to be the most sensitive sensor, to have faster response time, and vaster measurement domain.</p>	
Keywords: Anion selective sensor, hydrogen phosphate ion, nano-sized polymer, ion imprinted polymer.	



University of Mohagheh Ardabili

Faculty of Science

Department of Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc. in Analytical Chemistry**

Title:

**Design and fabrication of anion-selective sensors based upon nano-sized
anion-imprinted polymers**

Supervisor:

Dr. Taher Alizadeh

Advisor:

Dr. Habibollah Eskandari

By:

Khalil Ataei

January – 2015