دانشگاه علوم پزشکی کرمان

دانشکده بهداشت

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان:

شناسایی و اندازه گیری کمی فلزات سنگین آلاینده در محیط های آبی با استفاده از تکنیک الکتروشیمیایی حسگرهای پلیمری غشایی انتخابگر کاتیونی بر پایه یونوفر نیتروبنزو-۱۸- کرون-٦

توسط: حجت الله ساورسفلی

اساتید راهنما:

دکتر مجید آقاسی

دکتر سعید احمدزاده

سال تحصیلی: ۱۳۹۷- ۱۳۹٦

چکیده

مقدمه

فلزات سنگینی که طی فرآیندهای صنعتی مختلف به عنوان مواد آلاینده وارد محیط زیست می‌شوند، می‌توانند مخاطرات گسترده‌ای برای سلامت انسان ایجاد نمایند. ارزیابی و تعیین دقیق غلظت این فلزات در محیط پیرامون شامل آب، غذا، خاک و هوا جهت وضع قوانین مربوط به حفاظت از محیط زیست، سلامت و بهداشت عمومی باید انجام گیرد. برای تعیین و پایش غلظت‌های پایین از فلزات سنگین، روش‌های دستگاهی نظیر طیف سنجی جذب اتمی (AAS)، طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی(ICP-AES) و ... وجود دارند که علی رغم صحت و دقت بالای این تکنیک‌ها، با توجه به نیازمندی به تجهیزات پیچیده و گران قیمت، مهارت بالای نیروی انسانی، مصرف بالای انرژی، نیاز به تهویه و عدم امکان استفاده از آن‌ها جهت آنالیزهای سریع میدانی به خاطر پرتابل نبودن، استفاده از آن‌ها با محدودیت‌های جدی همراه است. باتوجه به اینکه هرکدام از این روشها دارای معایب و مزایایی میباشند، انتخاب روش مناسب برای آنالیز یک نمونه خاص حائز اهمیت میباشد. در مقایسه با این تکنیک‌های دستگاهی، استفاده از الکترودهای یون گزین بر اساس تکنیک‌های پتانسیومتری جهت اندازه‌گیری آلاینده‌های زیست محیطی، مزیت‌هایی از جمله ارزانتر بودن، حمل آسان، استفاده در محل نمونه گیری، صحت و دقت بالا به دلیل یون گزین بودن، صرفه جویی در وقت و هزینه، آماده سازی آسان، کاربرد راحت، زمان پاسخگویی سریع، بازه دینامیکی گسترده، قابلیت دوام بالا در محیط های پیچیده و رنگی و آزمایشگاه و همچنین عدم تخریب نمونه را دارا می‌باشد. هدف این مطالعه ساخت و اعتبار بخشی یک حسگر الکتروشیمیایی کاتیون گزین برای اندازه‌گیری کمّی فلز سنگین آهن (III) در محیط های آبی می‌باشد.

روش کار

غشاء پلیمری کاتیون گزین مورد نظر از مخلوط کردن۳۳ درصد وزنی پلی وینیل کلراید به عنوان ماتریکس پلیمری، حدود ۴ الی ۶ درصد وزنی از درشت مولکول حلقوی نیترو بنزو–۱۸–کرون–۶ به عنوان یونوفر، حدود ۵۹/۵ الی۶۱/۵ درصد وزنی پلاستی سایزر و حدود ۰/۵ الی ۲ درصد وزنی لیپوفیلیک ادتیو در ۳ میلی لیتر تترا هیدرو فوران ساخته شد. سپس مطالعات در پنج فاز به ترتیب ذیل انجام شد. فاز اول مطالعه جهت انتخاب کاتیون هدف و فاز دوم مطالعه در راستای بهینه سازی غشاء و عملکرد الکترود نسبت به کاتیون هدف انجام گردید. در فاز سوم و چهارم مطالعه به توصیف ویژگی‌های غشاء سنتز شده و حسگر الکتروشیمیایی آهن (III) گزین ساخته شده از طریق مطالعات طیف سنجی و تکنیک‌های آزمایشگاهی پرداخته شد و در نهایت در فاز پنجم، مطالعات اعتبار بخشی پاسخ حسگر آهن (III) به منظور اطمینان از صحت و دقت پاسخ حسگر ساخته شده با انجام آنالیزهای واقعی به کمک تکنیک دستگاهی جذب اتمی و مقایسه نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از حسگر الکتروشیمیایی انجام شد. الکترود ساخته شده به عنوان الکترود شناساگر، برای تعیین نقطه پایان در تیتراسیون پتانسیومتری یون‌های آهن (III) با اتیلن دی آمین ترا استیک اسید (EDTA) استفاده گردید.

یافته ها

در مطالعه حاضر الکترود آهن (III) گزین بر پایه غشاء پلیمری متشکل از چهار جزء اصلی یونوفر نیترو بنزو–۱۸–کرون–۶، لیپوفیلیک ادتیو پتاسیم تترا کیس ۴–کلرو فنیل بورات (KTpClPB) و پلاستی سایزر اورتو نیترو فنیل اکتیل اتر (O-NPOE) در پی وی سی با درصد وزنی به ترتیب ۵، ۱/۵، ۶۰/۵، ۳۳ ساخته شد که پاسخی خطی با شیب

نرنستی۰/۲۷±۱۹/۷۷ در گستره غلظتی $۱/۰\times۱۰^{-۱}$ـ$۱/۰\times۱۰^{-۶}$ مولار از کاتیون آهن (III) با حد تشخیص پایین $۷/۰\times۱۰^{-۷}$ در محدوده (۱/۶–۲/۹) pH نشان داد. میانگین زمان پاسخ دینامیکی حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده ۱۵ ثانیه به دست آمد. حسگر ساخته شده می‌تواند به مدت ۱۲ هفته با تکرار پذیری قابل قبول نتایج مورد استفاده قرار گیرد. الکترود ساخته شده انتخاب پذیری بسیار بالایی برای کاتیون آهن (III) در حضور مقادیر قابل توجه از یون‌های مزاحم معمول یک، دو و سه ظرفیتی از فلزات قلیایی، قلیایی خاکی، فلزات واسطه و فلزات سنگین نشان داد.

بحث و نتیجه گیری

حسگر الکتروشیمیایی آهن (III) گزین ساخته شده در مطالعه حاضر به طور موفقیت آمیزی جهت تعیین مقدار کمّی یون آلاینده $Fe^{۳+}$ در نمونه‌های واقعی زیست محیطی و صنعتی به کار گرفته شد. نتایج اعتبار بخشی پاسخ حسگر الکتروشیمیایی و مقایسه آن با نتایج حاصل از تکنیک‌های دستگاهی نظیر جذب اتمی نشان دهنده دقت و صحت بالای حسگر در اندازه‌گیری کمّی گونه آلاینده $Fe^{۳+}$ می‌باشد.

) گزین، حسگر الکتروشیمیایی، فلزات سنگین، غشاءهای III‌ـ کرون ـ۶، الکترود آهن (ـ ۱۸ واژه‌های کلیدی: نیترو بنزو پلیمری

Abstract

Introduction

Heavy mtals which released into the environment during various industrial processes as Pollutants can cause sever health effects on human beings. Therefor, accurate determination of exact concentration of these metals in surrounding environment, including water, food, soil and air are essentially desired for codification of rules concerning environmental protection and public health. To determine low concentration of heavy metals, instrumental techniques such as atomic absorption due to spectroscopy (ICP- AES) are developed. Instrumental techniques usages is associated with serious lemetations due to their high cost of supplementary equipment, necessity of skilled manpower presence and aor ventilation, high energy consumption and the impossibility of their portable use in the field. In compare to instrumental techniqes, ion selective electrodes(ISE_S) base on potentiometric techniques are relatively cheaper and offer advantages including portability, simplicityof prepration, ease of application, fast response time, wide dynamic range with significant low detection limit, superior accuracy and reproducibility with high selectivity towards the ion of intrest and their dyrability for continuous monitoring in environmental, agricultural, industrial and biological fiels. According to limitations of industrumental techniques, the current study aomed to fabricated and validate a cation selective electrochemical sensor for quantitative determination of Iron (III) in aqueous media.

Methods: The cation selective polymeric membranes was prepared thorough mixing of ٣٠,٠ wt% of PVC as a polymeric matrix, ~ ٣,٠ to ٥,٠ Wt% of Nitrobenzo-١٨-crown-٦ (NB-١٨-C٦) macro-cylic molecule as an ionophore, ~٥٩,٥ to ٦١,٥ Wt%of plasycizer and ~٠,٥ to ٢ Wt% of lipophilic additive in ٣ mL of THF. Afterwards, the studies were conducted in five phases as followes; in the

first phase the target cation was designated. Phase two was carried out to optimize the composition of the fabricated membrane for improving the performance of the electrode towards target cation. In phase three and four, the fabricated membrane was characterized and characteristic performance of the iron (III) electrochemical sensor was investigated using instrumental and experimental techniques. Finally, in phase five validation investigations was carried out to confirm the accuracy and precision of the developed iron (III)selective electrode by comparing the obtained data with the data acquired from AAS. The proposed electrode used as an indicator electrode in potentiometric titration of iron (III) solution with standard EDTA solution.

Resuls: In the current work an iron (III) selective electrode based on polymeric membrane including NB-١٨-C٦ as an ionophore, potassium tetrakis(٤-chlorophenyl)borate (KT_PCIPB) as lipophilic additive, ortho-nitrophinyl octyl ether ($_O$-NPOE) as plasticizer and polyvinyl chloride (PVC) As a Polymeric matrix with composition of ٥:١,٥:٦٠,٥:٣٣ mg was prepared. The proposed electrode revealed the Nerstian slope of ١٩,٧٧± ٠,٢٧ (mV per decade of activity) over

the pH range from ٢,٩ to ٦,١ with a satisfactory concentration range of ١,٠×١٠$^{-٦}$M to ١,٠×١٠$^{-١}$M and detection limit of ٧,٠×١٠$^{-٧}$M. The developed sensor exhibited good repeatability over a useful life time of about ١٢ weeks with a fast response time of ١٥ seconds. The proposed electrode revealed high selectivity towards iron (III) cation in the presence of common interfering mono, bi and trivalent ions of alkali, alkaline earth, trasition and heavy metals.

Dscussion and Conclusion: The fabricated electrochemical sensor in in the current work was successfully applied for quantitative determination of iron (III) contaminants ions real environmental and industrial samples. Comparing the obtained data proposed sensor with the data acquired from AAS confirmed the accuracy and precision of the fabricated sensor in quantitative determination of iron (III) contaminants ions.

Keywords: NitrobBenzo-١٨ Crown-٦, Iron (III) selective electrodes, Electrochemical sensor validation, Heavy metals, Polymeric membrane.