

## توسعه حسگر پتانسیومتری کروم (III) با استفاده از یونوفور ۲-بنزامیدوپروپانوئیک اسید

موسی مرحمتی، لیلا حاجی آقا بابایی\*<sup>+</sup>، اشرف سادات شاه ولایتی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

**چکیده:** در این مطالعه، یک الکتروود یون گزین غشای مایع حساس و گزینش پذیر بر پایه یونوفور ۲-بنزامیدوپروپانوئیک اسید برای اندازه گیری یون کروم (III) تهیه شد. بهترین عملکرد از غشای دارای ۲۹٪ پلی وینیل کلرید، ۲٪ سدیم تترافنیل بورات، ۵۶٪ دی بوتیل فتالات و ۱۳٪ یونوفور به دست آمد. این الکتروود پاسخ نرنستی با شیب (۲۲/۳ mV/Decade) در گستره غلظتی  $1 \times 10^{-5} M$  تا  $1 \times 10^{-1} M$  برای یونهای کروم (III) از خود نشان داد. حد تشخیص این الکتروود  $8 \times 10^{-6} mol/L$  بود. حسگر زمان پاسخ دهی به نسبت تند (کمتر از ۱۰ ثانیه) و گستره pH کاری مفید ۳/۵ الی ۸/۰ دارد. مزاحمت برخی کاتیون ها ارزیابی شد. عملکرد حسگر پیشنهادی به عنوان الکتروود شاخص در تیتراسیون پتانسیومتری کروم (III) با EDTA و همچنین اندازه گیری کروم (III) در چای و پودر کاکائو به عنوان نمونه حقیقی مورد بررسی قرار گرفت. سرانجام تأثیر مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید به عنوان افزودنی یونی بررسی شد.

**کلمات کلیدی:** اندازه گیری کروم (III)؛ الکتروود غشای مایع؛ پتانسیومتری؛ ۲-بنزامیدوپروپانوئیک اسید؛

۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید.

**KEYWORDS:** Chromium (III) determination; Liquid membrane electrode; Potentiometric; 2-benzamidopropanoic acid; 1-methyl-3-pentylimidazolium bromide.

### مقدمه

و مشکل‌های بسیاری مانند زخم معده، درماتیت حاد و مزمن، هپاتیت، استفرآغ، آسیب به DNA، اختلال در عملکرد کلیه، شوک و سرطان را پدید آورد [۲-۴]. افزون بر این، با توجه به این موضوع که کروم در صنایع آبکاری، باتری سازی، دباغی، تولید رنگ‌های اکسند و آلیاژهای گوناگون کاربرد فراوانی دارد و تاکنون جایگزین مناسب تری برای آن در صنعت پیدا نشده است، در نتیجه احتمال آلوده شدن محیط زیست به وسیله پساب به دست آمده از کارخانه‌های مصرف کننده کروم و به دنبال آن مشکل‌های زیست محیطی و هم چنین مسمویت گسترده موجودهای زنده به وسیله این فلز وجود دارد [۵-۸].

کروم اولین فلز واسطه گروه ششم جدول تناوبی با رایج ترین حالت اکسایش، کروم (III) و کروم (VI) می‌باشد. این فلز نقره ای رنگ سخت، شکننده و درخشان در مقدار کم یک ماده مغذی بسیار ارزشمند برای انسان و سایر موجودهای زنده به شمار می‌آید. زیرا در بسیاری از فرایندهای حیاتی و مهم زیستی از جمله متابولیسم کربوهیدرات‌ها، لیپیدها، پروتئین ها و فعال نمودن آنزیم ها نقش برجسته ای بازی می‌کند، به گونه ای که کمبود آن منجر به افزایش شدید وزن، بیماری‌های قلبی - عروقی از جمله گرفتگی رگ‌ها اختلال در عملکرد سامانه ایمنی و دیابت می‌شود [۱]. ولی از سوی دیگر این عنصر می‌تواند در مقدار بیش تر ایجاد سمیت نموده

\*E-mail: lhajiahbabaei@yahoo.com

\*عهده دار مکاتبات

با توجه به این که در مطالعه‌های پیشین، ترکیب‌هایی که مشتق‌هایی از اوره و امید داشتند، گزینش‌پذیری خوبی به یون‌های گوناگون نشان دادند [۳۱،۳۲] بنابراین در کار حاضر، مشتق آمیدی (۲- بنزامیدوپروپانوئیک اسید) (شکل ۱) از واکنش بنزوئیل کلرید و آلانین سنتز شد [۳۳] و برای نخستین بار به عنوان یک مبادله کننده یونی درخشان در طراحی یک الکتروود یون‌گشای مایع برای اندازه‌گیری کروم (III) استفاده شد. ولی با توجه به این که در سال‌های اخیر مایع‌های یونی در دمای اتاق (RTILs) به ویژه آن‌هایی که بر پایه نمک‌های ۳،۱- دی آلکیل ایمیدازولیم هستند، توجه زیادی را به خود جلب کرده اند، تصمیم گرفته شد که تأثیر مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید (شکل ۲) به عنوان افزودنی یونی بر عملکرد حسگر مورد بررسی قرار گیرد. مایع‌های یونی در دمای اتاق، ویژگی‌های یگانه‌ای چون پایداری گرمایی بالا، فشار بخار ناچیز، حلالیت در آب و حلال‌های آلی، اشتعال ناپذیر بودن، بازه‌ی وسیع نقطه ذوب و قابلیت بازیافت دارند [۳۴]. قطبیت بالا و توانایی حل کردن هر دو نوع ترکیب‌های قطبی و غیر قطبی می‌تواند به افزایش سرعت فرایندهای شیمیایی و افزایش گزینش‌پذیری نسبت به حلال‌های معمول منجر شود [۳۷-۳۵]. مایع‌های یونی همچنین به دلیل فشار بخار بسیار کم به عنوان یک جایگزین سبز به جای حلال‌های آلی معمولی به کار می‌روند.

### بخش تجربی

#### مواد مورد استفاده

دی بوتیل فتالات (DBP)، سدیم تترافنیل بورات (NaTPB)، پلی وینیل کلرید (PVC) با جرم مولکولی به نسبت بالا و تتراهیدروفوران (THF) از شرکت مرک خریداری شد و به همان شکل دریافت شده مورد استفاده قرار گرفت. برای ساختن محلول یون‌های فلزی مورد استفاده، از نمک نیترات آن‌ها (مرک و آلدریچ) با بالاترین درصد خلوص موجود، بدون خلص سازی بیش‌تر و با استفاده از آب دیونیزه دوبار تقطیر شده استفاده شد. یونفور-۲ بنزامیدو پروپانوئیک اسید بر طبق روشی که در گزارش‌های پیشین بود [۳۳] سنتز شد و مورد خلص سازی قرار گرفت. مایع یونی استفاده شده در این مطالعه با واکنش منشاتکین (Menshutkin) [۳۸]، سنتز شد. برای سنتز ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید، یک مخلوط از N- متیل ایمیدازول (۱۰ میلی مول، ۲/۳۲ گرم) و ۱- برومپنتان (۱۰ میلی مول، ۱/۲۴ میلی لیتر) برای مدت ۶ ساعت در THF و تحت نیتروژن بازروانی شد. مایع ویسکوز به‌طور مکرر با

به این دلیل‌ها، اندازه‌گیری این فلز در حوزه‌های پزشکی، صنعتی و محیط زیستی از اهمیت بسیاری برخوردار است. تاکنون فناوری‌های زیادی برای اندازه‌گیری کروم گزارش شده‌اند که متداول‌ترین آن‌ها عبارتند از: پلاسمای جفت شده القایی- طیف بینی نشراتی، اسپکتروسکوپی جذب‌اتی با اتمایزر شعله و کوره، فلورئورسانس پرتو ایکس، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و پلاروگرافی پالسی تفاضلی. متاسفانه روش‌های گفته شده عیب‌هایی دارند که استفاده از آن‌ها را با چالش رو به رو می‌کند. به عنوان نمونه، بیش‌تر این روش‌ها به دستگاه‌های بسیار گران قیمت و پیچیده‌ای نیاز دارند که تأمین این هزینه کار آسانی نمی‌باشد. افزون بر این، به دلیل نیاز به مرحله‌های آماده سازی در بیش‌تر این روش‌ها، بافت نمونه تخریب شده و فرایند اندازه‌گیری بسیار وقت گیر و زمان بر می‌شود. همچنین اغلب نیاز مبرمی به کاربرهایی با مهارت بالا برای اجرای مرحله‌های آماده سازی و کار با این دستگاه‌ها وجود دارد [۱۳-۹].

از سوی دیگر الکتروودهای یون‌گزين در چند دهه اخیر به دلیل سادگی، ارزانی، قابل حمل بودن، گزینش‌پذیری مناسب، پاسخ دهی سریع، قابلیت کاربرد در نمونه‌های رنگی و تخریب نشدن بافت نمونه در فرایند آنالیز، بسیار مورد استقبال قرار گرفته اند، تا آنجا که بیش‌تر آزمایش‌ها در بسیاری از آزمایشگاه‌ها و به ویژه آزمایشگاه‌های دارویی، پزشکی، شیمیایی و زیست محیطی به وسیله این الکتروودها انجام می‌گیرد. بررسی‌های انجام شده، طی سال ۱۹۹۱ میلادی بر روی اندازه‌گیری یون‌های سدیم و پتاسیم در بیش از ۶۰۰۰ آزمایشگاه نشان داد که در ۹۶٪ مورد‌ها، از الکتروودهای یون‌گزين و تنها در ۴٪ موارد از اسپکترومتری نشر اتمی استفاده شده است [۱۴]. اگر چه تاکنون الکتروودهای یون‌گزين زیادی برای آنالیت‌های گوناگون از جمله یون‌های معدنی و مولکول‌های دارویی و آلی تهیه شده اند ولی بیش‌تر آن‌ها مشکل‌ها و عیب‌هایی مانند طول عمر کوتاه، گستره خطی و دامنه pH کوچک، مزاحمت ناشی از سایر یون‌ها، و زمان پاسخ‌دهی طولانی دارند که مانع از استفاده گسترده آن‌ها در آزمایشگاه‌های کنترل کیفیت می‌شود. از این رو پژوهش در این مسیر همچنان ادامه دارد تا حسگرهایی با قابلیت و ویژگی‌های بهتری به دست آیند. در ساختار این الکتروودها که به شکل یک غشای پلاستیکی می‌باشد، از یک گونه ویژه‌ای به عنوان یونوفر که نقش اصلی را در گزینش‌پذیری بازی می‌کند، استفاده می‌شود. در دهه‌های اخیر مطالعه‌های عمیق و متمرکز بسیاری در زمینه طراحی و ساخت یونوفرهای با گزینش‌پذیری بالا به‌عنوان مولکول‌های حسگر برای الکتروودهای یون‌گزين، انجام شده است [۳۰-۱۵].

460 و طیف‌های H-NMR باطیف سنج Bruker DRX-300 گرفته شد. طیف‌های UV-Vis با طیف نور سنج فرابنفش - مرئی Varian Cary100-Bio گرفته شد. برای اندازه گیری پتانسیل از دستگاه مولتی متر SA-8515 (صایران، ایران) با دقت  $\pm 0.1$  mV استفاده شد. سامانه پیلی استفاده شده شامل یک الکتروود یون‌گزین کروم (III) و دو الکتروود مرجع Ag/AgCl (آذر الکتروود، ایران) درونی و بیرونی متصل به دستگاه مولتی متر بود.

### بررسی گزینش پذیری یونفور

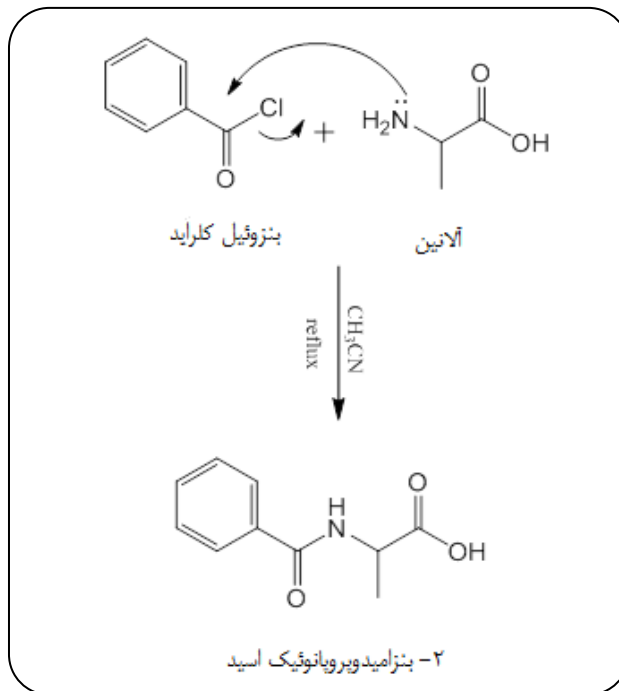
گزینش پذیری یونفور ۲-بنزامیدوپروپانویک اسید نسبت به فلزهای گوناگون با کمک روش طیف نور سنجی فرابنفش - مرئی بررسی شد. بدین منظور محلولی از لیگاند (یونفور) به غلظت  $5 \times 10^{-5}$  mol/L تهیه شد و  $300$  میکرولیتر از محلول  $1 \times 10^{-3}$  mol/L هر یک از فلزها به محلول لیگاند افزوده شد و تغییرهای طیف لیگاند پس از افزایش فلزهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. این تغییرها می‌تواند معیاری برای میزان برهم کنش لیگاند و فلز باشد.

### تهیه الکتروود

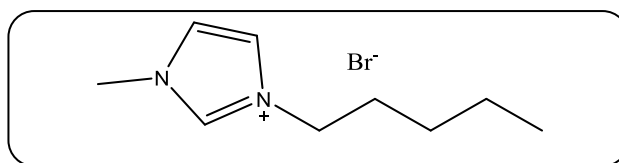
برای تهیه غشا نخست مقادیرهای گوناگونی از پودر PVC، یونفور سنتز شده، افزودنی یونی سدیم تترافنیل بورات (NaTPB) و پلاستی سائیزر دی‌بوتیل فتالات (DBP) مخلوط شده و در  $3$  میلی‌لیتر THF حل شد. سپس به حلال مخلوط به دست آمده، اجازه تبخیر داده شد تا یک مخلوط غلیظ روغنی همگن به دست آید. در این هنگام، غشاها تهیه شدند. برای تهیه غشاء الکتروود از سرمپلرهای  $100$  میکرولیتری استفاده شد. این لوله‌ها به مدت  $10$  ثانیه در درون محلول روغنی تهیه شده فرو برده شد، به طوری که یک غشای نیمه شفاف با ضخامت حدود  $0.3$  میلی‌متر تشکیل شد. سپس سرمپلرها از مخلوط بیرون آورده شدند و به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق قرار گرفتند تا خشک شوند. در مرحله بعد، سرمپلرها با محلول  $1 \times 10^{-3}$  mol/L از  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  پر شدند و برای آماده سازی نیز به مدت  $24$  ساعت درون محلول  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  با غلظت  $1 \times 10^{-3}$  mol/L غوطه ور شدند.

### اندازه گیری پتانسیل

اندازه‌گیری پتانسیل برای الکتروود غشای شیشه‌ای توسط مجموعه سل زیر انجام شد:



شکل ۱- سنتز ۲- بنزامیدوپروپانویک اسید.



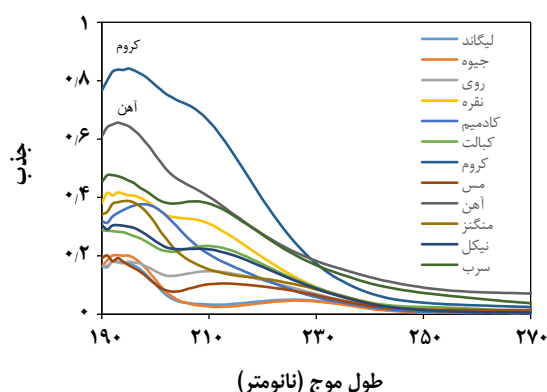
شکل ۲- ساختار شیمیایی مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید.

( $3 \times 10$  میلی لیتر) THF شسته شد. مایع یونی با تبخیر حلال نمونه در فشار کاهش یافته به صورت روغن ویسکوز بی رنگ به دست آمد. داده‌های طیف سنجی IR و H NMR ساختار مایع یونی را تأیید کردند. مایع ویسکوز ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید، راندمان: (۹۸٪)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) (KBr):  $3051, 2929, 2860, 1632, 1490$ ,  $^1\text{H NMR}$  ( $500$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 0.88$  (3 H, t,  $^3J = 6/5$ ,  $\text{CH}_3$ ),  $1.27-1.32$  (6 H, m,  $^3\text{CH}_2$ ),  $2.66$  (3 H, s,  $\text{NCH}_3$ ),  $3.95$  (2 H, t,  $^3J = 6/5$ ,  $\text{NCH}_2$ ),  $7.24$  (2H,s, 2CH);  $9.54$  (1H,s,CH) ppm.

### دستگاه‌های مورد استفاده

نقطه ذوب با دستگاه Electrothermal-mal-9100 تعیین شد. طیف‌های فروسرخ با دستگاه طیف سنج فروسرخ Shimadzu IR-

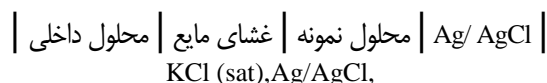


شکل ۳- تغییرهای طیف مرئی-فرابنفش محلول یونوفور با افزودن یون-های گوناگون.

۲۹٪ PVC، ۵۶٪ DBP، ۱۳٪ یونوفور و ۲٪ NaTPB است، دیده می‌شود.

استخراج یون Cr(III) به غشاء پلیمری به دلیل حضور لیگاند در ترکیب درصد غشای تهیه شده می‌باشد. همان گونه که در جدول ۱ قابل دیدن است، عملکرد الکتروود طراحی شده در نبود لیگاند (غشای شماره ۱) به شدت ضعیف است و پاسخ پتانسیلی آن به طور کامل غیرنرنستی می‌باشد ( $4/3 \pm 0/3$  mV/Decade). افزایش شیب نرنستی الکتروود با افزایش مقدار لیگاند تا میزان ۱۳٪ (غشای شماره ۷)، مدرکی دال بر تمایل لیگاند استفاده شده به تشکیل کمپلکس با یون کروم می‌باشد. البته بیش‌تر شدن مقدار لیگاند باعث کاهش شیب و حساسیت الکتروود شده است (غشای شماره ۹). به نظر می‌رسد این افت به دلیل غیر یکنواخت بودن و اشباع شدن سطح لایه پلیمری غشا باشد [۱۵].

عامل دیگری که پاسخ پتانسیلی الکتروود را تحت تأثیر قرار می‌دهد ماهیت پلاستی سایزر یا حلال و مقدار آن می‌باشد. حلال غشا باید آب‌گریز باشد تا در محیط آبی حل نشود. همچنین ثابت دی الکتریک پلاستی سایزر یکی از مهم‌ترین پارامترهایی است که در ساخت غشا باید مورد توجه قرار بگیرد. زیرا حلال‌هایی که ثابت دی الکتریک بزرگی دارند، تمایل به استخراج یون‌های قطبی را افزایش می‌دهند و اگر تمایل لیگاند به آنالیت کم باشد، حلال قطبی می‌تواند تأثیر مثبتی داشته باشد. ولی از سوی دیگر یون‌های مزاحم نیز می‌توانند برای تشکیل کمپلکس با آنالیت رقابت نمایند و به طور طبیعی پیرو این موضوع گزینش پذیری الکتروود کاهش می‌یابد [۴۱ - ۴۴].



از یک الکتروود نقره به عنوان الکتروود مرجع درونی و از یک الکتروود دیگر به عنوان الکتروود مرجع بیرونی استفاده شد. سپس الکتروودها به پتانسیومتر متصل شدند. پیل طراحی شده درون محلول‌های استاندارد با فعالیت‌های متفاوت قرار گرفت و پتانسیل پیل پس از پایدار شدن ثبت شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### ارزیابی تمایل یونوفور به فلزهای گوناگون

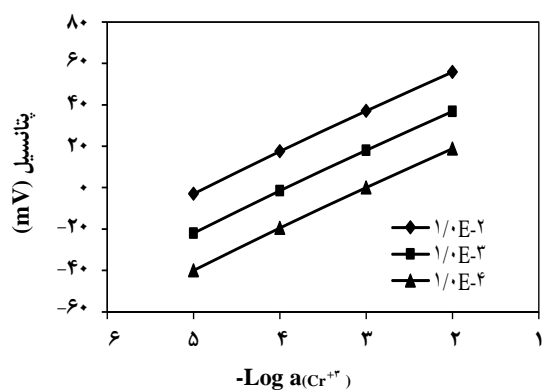
حضور هترو اتم‌های نیتروژن و اکسیژن در ساختار یونوفور ۲- بنزامیدوپروپانوتیک اسید، مشخص می‌کند که این ترکیب می‌تواند با فلزهای واسطه و به نسبت نرم برهمکنش خوبی داشته باشد. برای تأیید این مطلب و همچنین مشخص کردن گونه ای که بهترین کمپلکس را با این لیگاند ایجاد می‌کند، روش طیف نور سنجی فرابنفش - مرئی استفاده شد. بدین منظور مقدار مساوی از یون‌های گوناگون و کروم (III) به محلول ۲-بنزامیدوپروپانوتیک اسید افزوده شدند و تغییر طیف فرابنفش - مرئی ثبت شد. نتیجه‌ها که در (شکل ۳) ارایه شده اند، نشان می‌دهند که افزودن یون کروم (III) به محلول دارای یونوفور، بیش‌ترین تغییر در میزان جذب ایجاد کرده است. این می‌تواند نشان دهنده تمایل بیش‌تر ۲-بنزامیدوپروپانوتیک اسید به تشکیل کمپلکس با یون‌های کروم (III) در مقایسه با سایر یون‌ها باشد.

### بررسی اثر ترکیب درصد غشا بر حساسیت و عملکرد الکتروود

اگرچه نقش کلیدی و مهم یونوفور استفاده شده در ساختار غشا بر حساسیت حسگر بر هیچکس پوشیده نیست، ولی سایر اجزای عامل‌ها مانند مقدار و ماهیت افزودنی یونی، ساختار و ویژگی‌های پلاستی سایزر و نسبت آن به ماتریس پلیمری نیز می‌توانند تأثیر چشم‌گیری بر پاسخ الکتروود و ویژگی‌های مهم آن مانند گستره خطی و گزینش پذیری داشته باشند. از این رو، بررسی این موضوع بسیار ضروری می‌باشد [۳۹، ۴۰]. در همین راستا در این ارزیابی چندین غشا با ترکیب درصد متفاوت تهیه شد و پاسخ پتانسیلی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. همان گونه که نتیجه‌های ارایه شده در جدول شماره ۱ به روشنی نشان می‌دهند، بهترین شیب نرنستی ( $22/3 \pm 0/3$  mV/Decade) برای غشای شماره ۷ که دارای

جدول ۱- بهینه سازی ترکیب درصد غشا

شماره غشا	PVC (% wt)	DBP (% wt)	ترکیب درصد غشا (%)		شیب (mV/Decade)
			NaTPB (% wt)	Ionophore (% wt)	
۱	۳۸	۶۰	۲	۰	۴,۳±۰,۳
۲	۳۳	۶۰	۲	۵	۱۲,۲±۰,۳
۳	۳۰	۵۸	۲	۱۰	۱۶,۶±۰,۴
۴	۲۹	۵۹	۲	۱۰	۱۶,۸±۰,۳
۵	۲۸	۵۸	۲	۱۲	۱۸,۵±۰,۵
۶	۲۷	۵۸	۲	۱۲	۱۸,۷±۰,۳
۷	۲۹	۵۶	۲	۱۳	۲۲,۳±۰,۳
۸	۳۱	۵۶	۰	۱۳	۱۶,۹±۰,۴
۹	۲۸	۵۶	۲	۱۴	۱۷,۴±۰,۴



شکل ۴- تأثیر غلظت محلول داخلی بر پتانسیل الکتروود.

نخست تعدادی محلول  $1 \times 10^{-3}$  مولار از  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  تهیه شد و pH آن‌ها به وسیله نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید در بازه‌ی ۱۱-۱ تنظیم شد. سپس الکتروود در این محلول‌ها مورد آزمایش قرار گرفت و پتانسیل محلول‌ها اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها در شکل ۵ به تصویر کشیده شده است. همان‌گونه که مشخص است پتانسیل در گستره pH ۳/۵ تا ۸ ثابت باقی مانده است. بنابراین، از این الکتروود تنها در این بازه‌ی pH می‌توان استفاده نمود. ولی خارج از دامنه گفته شده در pH های کم‌تر از ۳/۵ افزایش چشمگیری در پتانسیل دیده می‌شود که به نظر می‌رسد چون غلظت یون  $\text{H}^+$  در این دامنه بسیار زیاد است، به طور طبیعی می‌تواند برای تشکیل کمپلکس با آنالیت به رقابت بپردازد. شایان ذکر است در pH های بالا تر از ۸ نیز تغییر چشمگیری

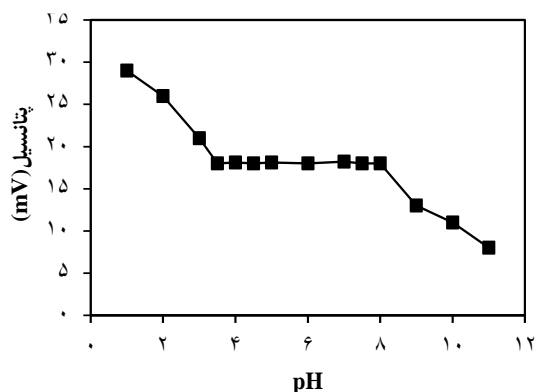
در این پژوهش از پلاستی سایزر دی بوتیل فتالات (DBP) استفاده شد و نتیجه خوبی دیده شد. تأثیر افزودن آنیون های لیپوفیل بر عملکرد غشا نیز مورد بررسی قرار گرفت. امروزه به طور کامل ثابت شده است که افزودنی‌های یونی نه تنها مقاومت اهمی را کاهش می‌دهند بلکه سینتیک تبادل در فصل مشترک محلول - غشا را کاتالیز می‌نمایند. در این غشا نیز افزودن ۲ درصد سدیم تترا فیل بورات (NaTPB) به عنوان افزودنی یونی تأثیر مثبت داشته و منجر به افزایش چشمگیری شیب از مقدار شبه نرنستی ( $16.9 \pm 0.4$  mV/Decade) در غشای شماره ۸ به شیب به طور کامل نرنستی ( $22.3 \pm 0.3$  mV/Decade) در غشای شماره ۷ شده است.

#### تأثیر محلول داخلی

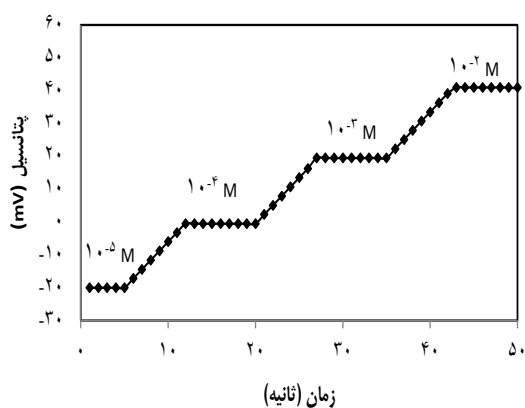
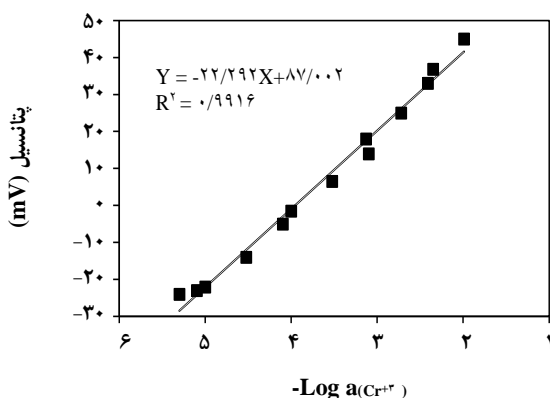
برای بررسی اثر محلول درونی، پاسخ پتانسیلی الکتروود پس از تغییر دادن غلظت کروم در محلول داخلی از  $1 \times 10^{-2}$  mol/L تا  $1 \times 10^{-4}$  mol/L مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۴ دیده می‌شود، تفاوت معنی داری در شیب و گستره خطی منحنی‌های نرنستی وجود ندارد و تنها تغییر اندکی در عرض از مبدا این سه منحنی به وجود آمده است. بنابراین محلول  $1 \times 10^{-3}$  mol/L  $\text{Cr}(\text{III})$  برای ادامه کار انتخاب شد.

#### تأثیر pH بر عملکرد الکتروود

برای ارزیابی عملکرد الکتروود طراحی شده در pH های گوناگون،



شکل ۵ - بررسی تأثیر pH بر عملکرد الکترود کروم گزین.

شکل ۶ - بررسی زمان پاسخ دهی دینامیکی الکترود کروم گزین در گستره غلظتی  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  تا  $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ .

شکل ۷ - منحنی واسنجی الکترود کروم گزین.

در مقدار پتانسیل دیده می شود که به احتمال زیاد به دلیل تشکیل کروم هیدروکسید و تغییر غلظت کروم می باشد. بنابراین این الکترود در خارج از گستره pH ۳/۵ الی ۸ نتیجه های دقیقی را نشان نمی دهد.

### زمان پاسخ دهی

زمان پاسخ دهی یکی از ویژگی های مهم الکترودهای یون گزین است و بر اساس نظریه ی آیوپاک، بصورت فاصله زمانی که الکترودهای مرجع و شناساگر در محلول نمونه غوطه ور می شود تا هنگامی که پتانسیل سل آزمایشی به یک مقدار ثابت و یا ۹۰٪ پتانسیل تعادلی یا پایانی دست یابد، تعریف می شود. عامل هایی مانند قدرت یونی، سرعت هم زدن محلول، دما و نوع بافت نمونه می توانند این پارامتر را تحت تأثیر قرار دهند [۴۵]. در این مطالعه برای بررسی زمان پاسخ دهی دینامیکی، الکترود در محلول های کروم (III) با غلظت های  $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  تا  $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  قرار داده شد و مقدار پتانسیل اندازه گیری شد. نتیجه در شکل ۶ به تصویر کشیده شده است. همان گونه که می توان دید، الکترود پیشنهادی در گستره غلظتی یاد شده در زمان بسیار کوتاه و حدود ۱۰ ثانیه به پتانسیل تعادلی خود رسیده است.

### منحنی واسنجی، گستره خطی و حد تشخیص

منحنی واسنجی با رسم تغییر پتانسیل بر حسب منفی لگاریتم فعالیت کروم (III) رسم شد. پس از رسم منحنی واسنجی می توان از روی این منحنی بازه اندازه گیری و حد تشخیص حسگر مورد نظر را به دست آورد.

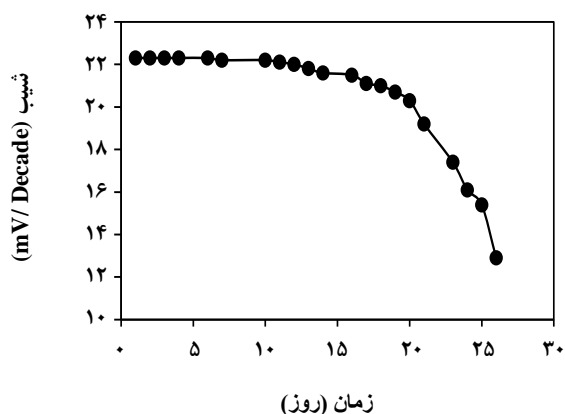
بازه ی اندازه گیری الکترود یون گزین شامل قسمت های خطی منحنی واسنجی می باشد که در شکل ۷ نشان داده شده است. بازه ی اندازه گیری این الکترود در بازه ی  $1 \times 10^{-5}$  تا  $0/3 \times 10^{-1}$  مولار با شیب  $22/3 \text{ mV/Decade}$  و با ضریب همبستگی  $0/9916$  می باشد. به وسیله برون یابی قسمت های خطی منحنی واسنجی، حد تشخیص الکترود یون گزین می تواند ارزیابی شود. در این پژوهش بازه ی آشکارسازی الکترود غشایی یون گزین  $8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  بوده که با برون یابی قسمت خطی منحنی واسنجی به دست آمد.

### گزینش پذیری

گزینش پذیری یکی از مهم ترین ویژگی های الکترودها می باشد و هر چه یک الکترود یون گزین بتواند بین یون اصلی و سایر گونه ها

جدول ۲- نتیجه بررسی گزینش پذیری الکترو

Ion	$K_{MPM}$
$Cu^{2+}$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Fe^{3+}$	$1.0 \times 10^{-1}$
$Co^{2+}$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Ag^+$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Pb^{2+}$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Ni^{2+}$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Mn^{2+}$	$1.0 \times 10^{-2}$
$Zn^{2+}$	$1.0 \times 10^{-2}$



شکل ۸ - طول عمر الکترو کروم گزین.

این ویژگی ها، این الکترودها را به گزینه ای ایده آل برای آنالیز های غذایی، دارویی و زیست محیطی تبدیل کرده است. برای ارزیابی عملکرد الکترو کروم گزین، این الکترودها به عنوان الکترودها شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری ۲۵ میلی لیتر از محلول  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  کروم (III) با محلول  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  از EDTA مورد استفاده قرار گرفت. منحنی تیتراسیون به دست آمده در شکل ۹ به تصویر کشیده شده است.

همان گونه که در منحنی دیده می شود، با این روش می توان با دقت و صحت قابل قبولی، مقدار یون کروم (III) را اندازه گیری نمود. سرانجام برای بررسی عملکرد الکترو کروم گزین پیشنهادی در نمونه های حقیقی، مقدار این کاتیون در دو نمونه حقیقی چای و پودر کاکائو به وسیله الکترودها پیشنهادی و هم چنین دستگاه جذب اتمی شعله ای تعیین شد.

تفاوت بیش تری بگذارد، گزینش پذیری آن بیش تر خواهد بود و در دامنه گسترده تری از نمونه ها بدون نیاز به هیچ گونه مرحله جداسازی و آماده سازی، می تواند مورد استفاده قرار گیرد. در این راستا، گزینش پذیری الکترودها پیشنهادی به روش پتانسیل هم تا شده (MPM) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه های گزینش پذیری ( $K_{MPM}$ ) در جدول شماره ۲ ارائه شده است. اگر ضریب گزینش پذیری نزدیک به یک باشد به این معنا است که حسگر بین یون اصلی و مزاحم تفاوتی نمی گذارد و هر چه این ضریب کوچک تر باشد یعنی گزینش پذیری الکترودها نسبت به یون اصلی بیش تر است [۴۶، ۴۷].

همان گونه که در جدول شماره ۲ قابل دیدن است، ضریب گزینش پذیری برای همه یون های بررسی شده، به مراتب کم تر از یک می باشد و الکترودها طراحی شده گزینش پذیری مناسبی را برای یون کروم (III) در مقابل آن ها نشان می دهد و تنها گونه ای که می تواند مقداری ایجاد مزاحمت نماید  $Fe^{3+}$  است که می توان آن را با یک عامل پوشاننده از نمونه جدا کرده و سپس مقدار کروم را تعیین نمود.

### طول عمر الکترو

مدت زمانی که حسگر رفتار نرنستی خود را حفظ می کند طول عمر الکترودها گویند. اجزای سازنده غشا از جمله افزودنی یونی، یونوفور و پلاستی سایزر به مرور زمان از بافت غشای پلیمری به بیرون نشت می کنند و ترکیب درصد غشا تغییر می نماید و این مسئله به تدریج به کاهش شیب منحنی واسنجی و افزایش حد تشخیص منجر می شود. در این مطالعه، برای ارزیابی طول عمر الکترودها، پس از مرحله آماده سازی، پاسخ پتانسیلی الکترودها نسبت به یون کروم (III) با سه بار برسنجی الکترودها در روز اندازه گرفته شد. (هر روز به طور میانگین ۱ ساعت از حسگر استفاده شد) و شیب منحنی نرنستی به طور منظم ثبت شد.

همان گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، الکترودها کروم گزین حداقل برای ۲۳ روز دارای عملکردی بسیار تکرار پذیر و با حساسیت بالا می باشد. در این مدت، شیب منحنی واسنجی تغییر کوچکی از  $22/3 \text{ mV/Decade}$  به  $17/4 \text{ mV/Decade}$  پیدا کرده است. ولی در زمان های طولانی تر، شیب الکترودها با سرعت بیش تری کاهش یافته است.

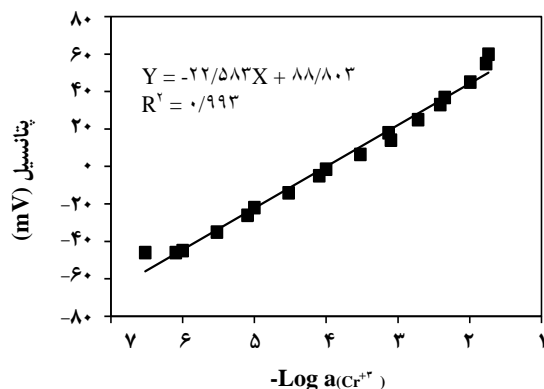
### کاربرد تجزیه ای

الکترودهای یون گزین ابزارهایی به صرفه، گزینش پذیر و مناسب برای نمونه های کدر، رنگی و کم حجم می باشند.

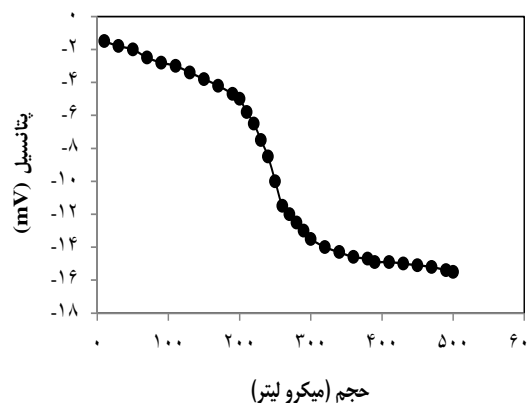
جدول ۳- اندازه گیری کروم (III) در دو نمونه حقیقی چای و پودر کاکائو.

نمونه حقیقی	غلظت اندازه گیری شده با الکترود پیشنهادی (mol/L)	غلظت اندازه گیری شده با جذب اتمی شعله ای (mol/L)
چای	$3.9 \times 10^{-3} (\pm 0.6 \times 10^{-3})$	$4.3 \times 10^{-3} (\pm 0.7 \times 10^{-3})^a$
پودر کاکائو	$3.5 \times 10^{-3} (\pm 0.6 \times 10^{-3})$	$3.9 \times 10^{-3} (\pm 0.9 \times 10^{-3})$

a: انحراف استاندارد (Sd) براساس سه بار تکرار آزمایش



شکل ۱۰ - منحنی واسنجی الکترود کروم گزین تهیه شده با استفاده از مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید.

شکل ۹ - منحنی تیتراسیون محلول کروم (III) ( $1 \times 10^{-4}$  mol/L) با محلول EDTA ( $1 \times 10^{-2}$  mol/L) با استفاده از الکترود کروم گزین به عنوان الکترود کار.

آماده سازی، تغییر پتانسیل الکترود در غلظت‌های گوناگون یون کروم (III) مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌ها که در شکل ۱۰ ارائه شده است، نشان می‌دهند عملکرد حسگر غشایی در حضور این مایع یونی تقویت شده است، به طوری که شیب منحنی واسنجی از  $22/3$  mV/Decade به  $22/6$  mV/Decade و گستره خطی الکترود به  $1 \times 10^{-6}$  تا  $1 \times 10^{-1}$  مولار افزایش یافته است و حد تشخیص آن به  $8 \times 10^{-7}$  mol/L کاهش یافته است. افزون بر این، زمان پاسخ دهی الکترود مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان دادند که استفاده از این مایع یونی در غشا الکترود سبب کاهش زمان پاسخ دهی از ۱۰ ثانیه به ۷ ثانیه شده است.

#### مقایسه بین الکترود کروم گزین پیشنهادی و چند الکترود کروم گزین در پیش گزارش شده

شیب نرنستی، زمان پاسخ دهی، گستره خطی، حد تشخیص و دامنه pH الکترود کروم گزین طراحی شده با چند نمونه از گزارش‌های پیشین در جدول شماره ۴ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان گونه که قابل دیدن است اگر چه الکترود مورد بررسی از نظر گستره خطی

برای آماده سازی نمونه‌ها، نخست ۱ گرم از هر کدام وزن شد و ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید و ۱ میلی لیتر پرکلریک اسید غلیظ به آن‌ها افزوده شد. سپس نمونه‌ها گرما داده شد تا ترکیب‌های آلی موجود در نمونه‌ها اکسید شود. سرانجام محلول‌ها به وسیله کاغذ واتمن شماره یک صاف و تا حجم ۱۰۰ میلی لیتر با آب یون زدایی شده رقیق شد [۱۰]. نمونه‌های آماده شده به دو روش ذکر شده مورد آنالیز قرار گرفتند. همان گونه که نتیجه‌های ارائه شده در جدول شماره ۳ نشان می‌دهند، غلظت‌های اندازه گیری شده با الکترود غشایی پیشنهادی تطابق خوبی با روش جذب اتمی شعله ای دارند.

#### تأثیر مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید بر عملکرد الکترود

مایع‌های یونی به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی عالی و بی‌مانند خود در دهه گذشته توجه‌های بسیاری را به سمت خود جلب نموده‌اند به همین دلیل مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید در ساختار غشا استفاده شد و اثر آن بر عملکرد الکترود بررسی شد. غشا دارای ۱۳٪ یونوفور، ۵۶٪ دی بوتیل فتالات، ۲۹٪ PVC و ۲٪ مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید تهیه شد. پس از انجام مرحله



جدول شماره ۴- مقایسه ویژگی های الکتروود کروم گزین پیشنهادی با برخی از گزارش های پیشین.

مرجع	شیب mV/decade	زمان پاسخدهی (s)	pH	گستره خطی (M)	حد تشخیص (M)	یونوفور
[۴۸]	۱۹٫۸	۲۰	۲٫۷-۶٫۵	$۱ \times 10^{-3}$ تا $۳ \times 10^{-6}$	$۶٫۳ \times 10^{-7}$	گلیوکسال بیس (۲- هیدروکسینیل)
[۴۹]	۲۰	۱۵	۲٫۸-۵٫۱	$۱ \times 10^{-1}$ تا $۴ \times 10^{-6}$	$۲ \times 10^{-7}$	تری-او-تیموتید
[۵۰]	۲۰	۱۵	۳-۶٫۵	$۱ \times 10^{-1}$ تا $۱٫۷۷ \times 10^{-6}$	---	۳،۳،۱۰-سی-مزو-۱۴،۱۴،۱۲،۱۰،۷،۵،۷،۳-اکتامتیل- ۱،۴،۸،۱۱-تترازاسیکلوترادکان دی پرکلرات
[۵۱]	۲۰٫۱	۱۰	۴٫۵-۷٫۷	$۱ \times 10^{-2}$ تا $۷٫۵ \times 10^{-6}$	$۱٫۸ \times 10^{-6}$	کرسالوفن
[۵۲]	۱۹٫۵	۱۰	۳-۵٫۵	$۱ \times 10^{-2}$ تا $۱٫۶۶ \times 10^{-6}$	$۸ \times 10^{-7}$	۴-دی متیل آمینوازو بنزن
[۵۳]	۱۹٫۵	۱۵	۳-۵٫۵	$۱ \times 10^{-1}$ تا $۱ \times 10^{-6}$	$۳٫۵ \times 10^{-7}$	۲،۳،۸،۹-تترافنیل-۱،۴،۷،۱۰-تترازاسیکلودودکا- ۱،۳،۷،۹-تتران
[۵۴]	۱۹٫۸	۱۰	۳-۵٫۵	$۱ \times 10^{-5}$ تا $۱ \times 10^{-1}$	---	(۴-N-آمینو-۵-مرکاپتو-۱،۲،۴-تری آزول-۳- ایل) آلکان
این کار	۲۲٫۳	۱۰	۳/۵-۸	$۱ \times 10^{-5}$ تا $۰٫۳ \times 10^{-1}$	$۸ \times 10^{-6}$	۲-بنزامیدو پروپانویک اسید

اندازه‌گیری یون کروم (III) در بسیاری از نمونه‌ها قابل استفاده است. نتیجه‌ها نشان دادند که استفاده از مایع یونی ۱- متیل-۳- پنتیل ایمیدازولیوم برمید به جای افزودنی های یونی رایج، تأثیر مثبتی بر گستره خطی، حد تشخیص و زمان پاسخ دهی الکتروود دارد.

### قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره) شهرری به اجرا در آمده است. بدینوسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می آید.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۲/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۱۰

و حدتشخیص نسبت به سایر الکتروودها برتری ندارد ولی اختلاف چشمگیری هم ندارد. همچنین زمان پاسخدهی آن از بیش‌تر الکتروودهای دیگر کوتاه‌تر و دامنه pH کاربردی آن از سایر حسگرها گسترده‌تر می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مشخص شد که می‌توان از لیگاند ۲-بنزامیدو پروپانویک اسید، به‌عنوان یک یونوفور مناسب در ساخت حسگر غشایی حساس نسبت به یون کروم (III) استفاده کرد. این الکتروود، شیب نرنستی  $۲۲/۳$  mV/Decade و زمان پاسخدهی کوتاه (در حدود ۱۰s) داشته و گزینش‌پذیری ویژه‌ای نسبت به یون کروم (III) در مقایسه با سایر عناصر از خود نشان می‌دهد. بازه‌ی خطی پاسخ الکتروود از غلظت  $۱/۰ \times 10^{-5}$  تا  $۰/۳ \times 10^{-1}$  مولار می‌باشد که برای

### مراجع

- [1] Vincent J.B., Quest for the Molecular Mechanism of Chromium Action and Its Relationship to Diabetes, *Nutr. Rev.*, **58(3)**: 67-72 (2000).

- [2] Kiran B., Rani N., Anubha K., [Environmental Toxicity: Exposure and Impact of Chromium on Cyanobacterial Species](#), *J. Environ. Chem. Eng., Part A*, **4(4)**: 4137-4142 (2016).
- [3] Lukina A.O., Boutin C., Rowland O., Carpenter D.J., [Evaluating Trivalent Chromium Toxicity on Wild Terrestrial and Wetland Plants](#), *Chemosphere*, **162**: 355-364 (2016).
- [4] Hamilton E.M., Young S.D., Bailey E.H., Watts M.J., [Chromium Speciation in Foodstuffs: A Review](#), *Food Chem.*, **250**: 105-112 (2018).
- [5] Biswas P., Kumar Karn A., Balasubramanian P., Kale P.G., [Biosensor for Detection of Dissolved Chromium in Potable Water: A Review](#), *Biosens. Bioelectron.*, **94**: 589-604 (2017).
- [۶] عبدالشاهی نژاد، سارا؛ برقی، سید مهدی؛ سیدی، مجتبی، حذف کروم شش ظرفیتی توسط نانو ذره های فریت، *تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۳(۱)**: ۲۹ تا ۳۷ (۱۳۹۴).
- [۷] عیدی زاده، منا؛ آذری، احمد، بهینه سازی پارامترهای جذب همزمان کروم (III) و مس (II) از پساب به وسیله کیتوزان با استفاده از طراحی آزمایش تاگوچی، *تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۶(۳)**: ۱۱۵ تا ۱۲۴ (۱۳۹۶).
- [8] Shahid M., Shamsad S., Rafiq M., Khalid S., Bibi I., Khan Niazi N., Dumat C., Rashid M.I., [Chromium Speciation, Bioavailability, Uptake, Toxicity and Detoxification in Soil-plant System: A Review](#), *Chemosphere*, **178**: 513-533 (2017).
- [9] Markiewicz B., Komorowicz I., Sajnog A., Belter M., Barakiewicz D., [Chromium and Its Speciation in Water Samples by HPLC/ICP-MS – Technique Establishing Metrological Traceability: A Review Since 2000](#), *Talanta*, **132**: 814-828 (2015).
- [10] Hajiaghababaei L., Takalou S., Adhami F., [High-Sensitive and Selective Liquid Membrane Electrode for Direct Determination of Trace Amounts of Chromium](#), *J. Appl. Chem. Research*, **10(3)**: 73-84 (2016).
- [11] Mehdi pour S.Z., Shokrzadeh M., Khanzadi S., Shahsavani D., [Effects of Cooking Methods on the Concentrations of Lead, Chromium and Cadmium in Whitefish \(Rutilus frissi kutum\) from the Caspian Sea, Iran](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **37(1)**: 141-147 (2018).
- [۱۲] رفیعی، حمیدرضا؛ شیروانی، مهران؛ کاربرد کامپوزیت پلی اکریلیک اسید/ بنتونیت برای جذب کروم از محلول های آبی، *تشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۸۴(۲)**: ۱۳۹ تا ۱۲۷ (۱۳۹۶).
- [13] Edebali S., [Comparison of Chitosan-Based Biocomposites for Remediation of Water with Cr\(VI\) Ions](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **39(4)**: 245-251 (2020).
- [14] Gunaranta P.C., Koch W.F., Paule R.C., Cormier A.D., D'Orazio P., Greenberg N., O'Connell K.M.O., Malenfant A., Okordodudu A., Miller R., [Frozen Human Serum Reference Material for Standardization of Sodium and Potassium Measurements in Serum or Plasma by Ion-Selective Electrode Analyzers](#), *Clin. Chem.*, **38**: 1459-1465 (1992).
- [15] Hajiaghababaei L., Abutalebeyar B., Darvich M.R., Shekoftefar S., [Synthesis of a New Oxime to the Construction of a Mercury Potentiometric Sensor](#), *Sensor Lett.*, **11**: 2315-2321 (2013).

- [16] Hajiaghababaei L., Sharafi A., Suzangarzadeh S., Faridbod F., [Mercury Recognition: A Potentiometric Membrane Sensor Based on 4-\(Benzylidene amino\)-3,4-dihydro-6-methyl-3-thioxo-1,2,4-triazin-5\(2H\)one](#), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **5**: 481-493 (2013).
- [17] Ganjali M.R., Hajiaghababaei L., Taghvaei-Ganjali L., [A New Cone Shaped Asymmetrically Substituted Calix\[4\]arene as an Excellent Ionophore in Construction of Ag\(I\) Ion-Selective Membrane Electrode](#), *Bull. Korean Chem. Soc.*, **25**: 177-181 (2004).
- [18] Ganjali M.R., Norouzi P., Atrian A., Faridbod F., Meghdadi S., Giasi M., [Neutral N,N'-bis\(2-pyridinecarboxamide\)-1,2-ethane as Sensing Material for Determination of Lutetium\(III\) Ions in Biological and Environmental Samples](#), *Mater. Sci. Eng. C.*, **29**: 205-210 (2009).
- [19] Zamani H.A., Abedini-Torghabeh J., Ganjali M.R., [A Highly Selective and Sensitive Barium\(II\)- Selective PVC Membrane Based on Dimethyl 1- Acetyl- 8- oxo- 2,8- dihydro- 1H- pyra- zolo\[5,1- a\]isoindole- 2,3- dicarboxylate](#), *Electroanalysis*, **18**: 888-893 (2006).
- [20] Cesarino I., Marino G., Matos J.R., Cavalheiro E.T.G., Quím E., [Evaluation of a Carbon Paste Electrode Modified with Organo Functionalized SBA-15 Silica in the Determination of Copper](#), *Eclética Química*, **32**: 29-34 (2007).
- [21] Balaji T., Sasidharan M., Matsunaga H., [Naked Eye Detection of Cadmium Using Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Material](#), *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**: 488-494 (2006).
- [22] Ensafi A.A., Meghdadi S., Allafchian A.R., [Highly Selective Potentiometric Membrane Sensor for Hg\(II\) Based on Bis\(benzoyl acetone\) Diethylene Triamine](#), *Sens. J. IEEE*, **8**: 248-254 (2008).
- [23] Gupta V.K., Jain S., Khurana U., [A PVC- based Pentathia- 15- crown- 5 Membrane Potentiometric Sensor for Mercury \(II\)](#), *Electroanalysis*, **9**: 478-480 (1997).
- [24] Jain A.K., Sondhi S.M., Sharma V.K., [Synthesis, Characterization and Hg \(II\) Ion Selectivity of 1- \(2- Nitro- 4- methylphenyl\)- 6- methyl- 6- methoxy- 1,4,5,6- tetrahydro- pyrimidine- 2- \(3H\) thione \(TPT\)](#), *Electroanalysis*, **12**: 301-305 (2000).
- [25] Hajiaghababaei L., Kazemi S., Badiei A., [Using the Hydroxymethyl-Modified Nanoporous Silica as a PVC Membrane Electrode Modifier to Determination of Lead Ions](#), *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **4**: 246-261 (2012).
- [26] Ganjali M.R., Zamani H.A., Norouzi P., Adib M., Accedy M., [Novel Calcium Sensor Based on \[2-\(2-Hydroxyphenyl\)imino\]-1,2-diphenylethanone](#), *Acta. Chim. Slov.*, **52**: 309-316 (2005).
- [27] Ali Khan A., Paquiza L., [Analysis of Mercury Ions in Effluents Using Potentiometric Sensor Based on Nanocomposite Cation Exchanger Polyaniline-zirconium Titanium Phosphate](#), *Desalination*, **272**: 278-285 (2011).
- [28] Jumal J., Yamin B.M., Ahmad M.A., Heng L.Y., [Mercury Ion-Selective Electrode with Self-plasticizing Poly\(n-butylacrylate\) Membrane Based on 1,2-Bis-\(N'-benzoylthioureido\)cyclohexane as Ionophore](#), *APCBEE Procedia*, **3**: 116-123 (2012).

- [29] Sharifi A., Hajiaghababaei L., Suzangarzadeh S., Jalali Sarvestani M.R., *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*, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **9**: 888-903 (2017).
- [30] Gupta V.K., Singh A.K., Al Khayat M., Gupta B., *Neutral Carriers Based Polymeric Membrane Electrodes for Selective Determination of Mercury (II)*, *Anal. Chim. Acta.*, **590**: 81-90 (2007).
- [31] Jeong D-Ch., Lee H.K., Jeon S., *Polymeric Iodide-ion Selective Electrodes Based on Urea Derivative as an Ionophore*, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**: 1985-1988 (2006).
- [32] De Namor A.F.D., Gamouz A.E., Alharthi S., Hakawati N.A., Varcoe J.R., *A Ditopic Calix[4]pyrrole Amide Derivative: Highlighting the Importance of Fundamental Studies and the Use of NaPh<sub>4</sub>B as Additive in the Design and Applications of Mercury(II) Ion Selective Electrodes*, *J. Mater. Chem. A*, **3**: 13016–13030 (2015).
- [33] Simon J.F., Bouillez A., Frère J-M., Luxen A., Zervosen A., *Synthesis of an Enantiopure thioester as Key Substrate for Screening the Sensitivity of Penicillin Binding Proteins to Inhibitors*, *ARKIVOC*, 22-31(2016) (v).
- [34] Wasserscheid P., Welton T., (Eds.), *"Ionic Liquids in Synthesis"*, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, (2003).
- [35] Yavari I., Kowsari E., *Ionic Liquids as Novel and Recyclable Reaction Media for N-alkylation of Amino-9,10-anthraquinones by Trialkyl Phosphites*, *Tetrahedron Lett.*, **48**: 3753-3756 (2007).
- [36] Yavari I., Shahvelayati A.S., Ghanbari M., Ghazvini M., Piltan M., *One-pot Synthesis of Functionalized  $\alpha$ -Acyloxythioamides from N-Protected  $\alpha$ -Amino Acids as an Acid Component in the Passerini Reaction in an Ionic Liquid*, *J. Iran. Chem. Soc.*, **8**: 636-642 (2011).
- [37] Shahvelayati A.S., Esmaeeli Z., *Efficient Synthesis of S-dipeptidothiouracil Derivatives via a One-pot, Five-component Reaction under Ionic Liquid Condition*, *J. Sulfur Chem.*, **33**: 319-325 (2012).
- [38] Vygodskii Y.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S., *Ionic Liquids as Novel Reaction Media for the Synthesis of Condensation Polymers*, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**: 676-680 (2002).
- [39] Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E., *Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics*, *Chem. Rev.*, **97**: 3083 (1997).
- [40] Bakker E., Meyerhoff M.E., *Ionophore-based Membrane Electrodes: New Analytical Concepts and Non-Classical Response Mechanisms*, *Anal. Chim. Acta.*, **416**: 121-137 (2000).
- [41] Faridbod F., Khamseh-nejad M., Ganjali M.R., Norouzi P., Hajiaghababaei L., *Cetrimide Potentiometric PVC Membrane Sensor*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**: 1917-1926 (2012).
- [42] Rosatzin T., Bakker E., Suzuki K., Simon W., *Lipophilic and Immobilized Anionic Additives in Solvent Polymeric Membranes of Cation-selective Sensors*, *Anal. Chim. Acta.*, **280**: 197-208 (1993).

- [43] Telting-Diaz M., Bakker E., [Effect of Lipophilic Ion-Exchanger Leaching on the Detection Limit of Carrier-Based Ion-Selective Electrodes](#), *Anal. Chem.*, **73**: 5582-5589 (2001).
- [44] Gehrig P.M., Morf W.E., Pretsch E., [Catalysis of Ion Transfer by Tetraphenylborates in Neutral Carrier-Based Ion-selective Electrodes](#), *Anal. Chim. Acta.*, **73**: 203-212 (1990).
- [45] Ganjali M.R., Norouzi P., Rezapour M., "Encyclopedia of Sensors, Potentiometric Ion Sensors", American Scientific Publisher (ASP), Los Angeles, **8**: 197-288 (2006).
- [46] Umezawa Y., Umezawa K., Sato H., [Selectivity Coefficients for Ion-selective Electrodes: Recommended Methods for Reporting  \$K\_{A,B}^{pot}\$  Values \(Technical Report\)](#), *Pure. Appl. Chem.*, **67**: 507-518 (1995).
- [47] Zamani H.A., Ganjali M.R., Norouzi P., Adib M., [Cobalt\(II\) Ion Detection in Electroplating Wastewater by a New Cobalt Ion-Selective Electrode Based on N'-\[1-\(2-thienyl\)ethylidene\]-2-furohydrazide](#), *Sensor Lett.*, **5**: 522-527 (2007).
- [48] Gholivand M.B., Sharifpour F., [Chromium\(III\) Ion-Selective Electrode Based on Glyoxal bis\(2-hydroxyanil\)](#), *Talanta*, **60**: 707-713 (2003).
- [49] Gupta V.K., Jain A.K., Kumar P., Agarwal S., Maheshwari G., [Chromium\(III\)-selective Sensor Based on Tri-o-thymotide in PVC Matrix](#), *Sens. Actuator. B*, **113**: 182-186 (2006).
- [50] Singh A.K., Panwar A., Kumar Sh., Baniwal S., [Chromium\(III\)-selective Electrode Based on a Macrocyclic Compound](#), *Analyst*, **124**: 521-525 (1999).
- [51] Abu-Shawish H.M., Saadeh S.M., Hartani K., Dallul H.M., [A Comparative Study of Chromium \(III\) Ion-selective Electrodes Based on N,N-bis\(salicylidene\)-o-phenylene diaminate Chromium\(III\)](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **6(4)**: 729-737 (2009).
- [52] Abbaspour A., Izadyar A., [Chromium \(III\) Ion-selective Electrode Based on 4-dimethylaminoazobenzene](#), *Talanta*, **53**: 1009-1013 (2001).
- [53] Ganjali M.R., Mizani F., Salavati-Niasary M., Javanbakht M., [Novel Potentiometric Membrane Sensor for the Determination of Trace Amounts of Chromium \(III\) Ions](#), *Anal. Sci.*, **19**: 235-238 (2003).
- [54] Kumar P., Sharma H.K., Shalaan K.G., [Development of Chromium \(III\) Selective Potentiometric Sensor by Using Synthesized Triazole Derivative as an Ionophore](#), *J. Chem.*, Article ID 142752, 6 Pages (2013).