



تطوير محسات أيونية جهدية للتقدير الحساس و الانتقائي لبعض الأنيونات الهامة في المجالات الصناعية و البيئية

رسالة مقدمة من

عبداللطيف عباس أحمد رضوان

ماجستير كيمياء تحليلية ، كلية العلوم، جامعة حلوان، ٢٠٠٢

للحصول على

درجة دكتوراه الفلسفة فى العلوم

(كيمياء تحليلية)

قسم الكيمياء

كلية العلوم - جامعة عين شمس

صفحة الموافقة على الرسالة

تطوير محسات أيونية جهدية جديدة للتقدير الحساس و الانتقائي لبعض
الأنيونات الهامة في المجالات الصناعية و البيئية

رسالة مقدمة من

عبد اللطيف عباس أحمد رضوان

ماجستير كيمياء تحليلية ، كلية العلوم، جامعة حلوان، ٢٠٠٢

للحصول على

درجة دكتوراه الفلسفة فى العلوم

(كيمياء تحليلية)

وقد تمت مناقشة الرسالة والموافقة عليها

اللجنة:

أ.د. سعد السيد محمد حسن

أستاذ الكيمياء التحليلية ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة عين شمس

أ.د. محمد نور الدين عباس عبد الغنى

أستاذ الكيمياء التحليلية، قسم الكيمياء العضوية التطبيقية، المركز القومي للبحوث

أ.د. عبدالفتاح بسطاوي فرج

أستاذ الكيمياء التحليلية، قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة حلوان

أ.د. منى عبدالعزيز أحمد

أستاذ الكيمياء التحليلية، قسم الكيمياء، كلية العلوم ، جامعة بنات عين شمس

تاريخ المناقشة: ٢٥ / ٦ / ٢٠١١



جامعة عين شمس
كلية العلوم

رسالة دكتوراه

اسم الطالب: عبداللطيف عباس أحمد رضوان

عنوان الرسالة: تطوير محسات أيونية جهدية جديدة للتقدير الحساس و الانتقائي لبعض الأنيونات الهامة في المجالات الصناعية و البيئية

اسم الدرجة: دكتوراه الفلسفة في العلوم (كيمياء تحليلية)

لجنة الإشراف

أ.د . سعد السيد محمد حسن

أستاذ الكيمياء التحليلية، قسم الكيمياء، كلية العلوم جامعة عين شمس

أ.د. محمد نور الدين عباس عبدالغني

أستاذ الكيمياء التحليلية – قسم الكيمياء العضوية التطبيقية- المركز القومي للبحوث

تاريخ البحث: ٢٠٠٥ / ٩ / ١٢

الدراسات العليا

ختم الإجازة

أجيزت الرسالة بتاريخ

٢٠١١ / /

موافقة مجلس الجامعة

٢٠١١ / /

موافقة مجلس الكلية

٢٠١١ / /

شكر

أولاً و قبل كل شيء، اشكر الله سبحانه و تعالى الذي أنعم علي بالقدرة
على انجاز هذه الرسالة و ساعدني على أن أمر بسلام خلال كل
الصعوبات التي ظننت إستحالة التغلب عليها.

كما أقدم بالغ شكري للسيد الأستاذ الدكتور/ محمد نورالدين عباس أستاذ
الكيمياء التحليلية، قسم الكيمياء العضوية التطبيقية، المركز القومي
للبحوث، لأختياره موضوع الرسالة و نقاط البحث، وأشرافه الكريم، و
أرشاداته ومجهوداته المتابعة لإخراج هذا العمل.

كما أرغب في التعبير عن خالص شكري و تقديري للسيد الأستاذ
الدكتور/ سعد السيد محمد حسن، أستاذ الكيمياء التحليلية، قسم الكيمياء،
كلية العلوم، جامعة عين شمس، لأشرافه الطيب و نصائحه الثمينة.

و يمتد شكري لأستاذتي و زملائي بقسم الكيمياء العضوية التطبيقية،
المركز القومي للبحوث، لتعاونهم و مساعدتي بطرق مختلفة، و أيضاً
أشكر كل أعضاء قسم الكيمياء بكلية العلوم، جامعة عين شمس.

عبد اللطيف عباس أحمد

ملخص الرسالة

إن الهدف الرئيسي لهذه الرسالة هو تصنيع نموذج أولى لحساس كهروكيميائي يمكنه التقدير السريع والحساس لبعض المركبات والأنيونات الهامة صناعياً و بيئياً. لقد تم تصنيع قطب أيوني انتقائي لتقدير حمض الليبويك في المركبات الدوائية الثيوتاسيد و الثيوتكس المستخدم بفاعلية عالية كمضاد للأكسدة و أحد المضادات للزهايمر من خلال تحضير مركب إيون مزدوج وهو مركب الليبوات-زئبقيك. و من هذا المركب تم تصنيع أقطاباً جرافيتية لدراسة أداءها و وجد من هذه الدراسة أن القطب الذي يحتوي على ٧.٣ % نسبة الأيون المزدوج (ليبوات-زئبق) و ٦١,٨ % نسبة المادة المدنة (مزدوج أوكتيل الفثالات) و ٣٠.٩ % نسبة البولي فينيل كلوريد له أفضل أداء والذي يتميز بميل نرنستي -٢٩.٤ مللي فولت على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{-1} إلى 10^{-1} مولر ويصل أقل تركيز يمكن تقديره إلى 10^{-9} مولر. كما يتميز هذا القطب بالانتقائية العالية فلا يوجد تداخل من أي من مكونات القرص او من أحد العناصر او من المركبات الدوائية المشابهة. وقد تم تطبيق القطب عملياً في تقدير الليبوات في المحلول المائي و في الأشكال الدوائية التي يتواجد بها المركب من أقراص و كبسولات أعطت نسبة عائد عالية جداً $99.03 \pm 0.61\%$ و هي تقارن جيداً بنسبة عائد الطريقة المعتمدة.

كما تم تصنيع قطب أيوني انتقائي لتقدير أنيون البيركلورات الذي يعد من الملوثات ويتواجد المواد المؤكسد لوقود الصواريخ والألعاب النارية و أعواد الثقاب. و يعتمد القطب على سلك من الذهب المغطى بأغشية البولي إيثيلين داي أوكسي ثيوفين كغشاء بوليميري موصل للكهرباء ثم بعد ذلك يغطى ببوليمر أكريلات بدون مادة مدنة و يحتوي على أيونوفور الكوبلت فثالوسيانين المرتبط كيميائياً بالبولي أكريلاميد (المادة الحساسة كهروكيميائياً) و أيضاً سيتيل تراي ميثيل أمونيوم بروميد كمادة تزيد من كفاءة القطب. و قد تمت دراسة تأثير نسبة المادة الحساسة و تأثير الأس الهيدروجيني وتأثير بعض الإضافات الكاتيونية و انتقائية القطب. و وجد ان القطب يتميز بميل نرنستي -٦٢.٣ ملي فولت لكل معشار من تركيز البيركلورات على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{-1} إلى 10^{-5} مولر ويصل أقل تركيز يمكن تقديره إلى 10^{-9} مولر. و يتميز بعدم وجود تداخل مع أنيونات أخرى. بينما الأيونوفور الحر يعاني من ميل فوق نرنستي -٧٩.٩ ملي فولت لكل معشار من تركيز البيركلورات و يعاني من تداخل بعض الأنيونات. وقد تم تطبيق القطب بكفاءة عالية في تقدير أيون البيركلورات في عينات من المياه الطبيعية و البول الأدمي بتركيزات نانومولارية.

كما أنه قد تم تصنيع قطب أنتقائي لتقدير أيون الكبريتيد و الذي يعد من الملوثات الخطيرة الموجودة في البيئة. و يعتمد القطب على سلك من الذهب المغطى بأغشية البولي إيثيلين داي أوكسي ثيوفين كغشاء بوليميري موصل للكهرباء ثم بعد ذلك يغطى ببوليمر أكريلات بدون مادة مدنة و يحتوي على أيونوفور متراكب عنصر السيريك الرباعي المرتبط كيميائياً بالبولي أكريلاميد. و وجد ان القطب يتميز بميل نرنستي -٢٩.٤٢ ملي فولت لكل معشار من تركيز الكبريتيد على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{-1} إلى 10^{-9} مولر ويصل أقل تركيز يمكن تقديره إلى 10^{-2} مولر. كما أنه يتميز بقياس أيون الكبريتيد في الوسط القلوي عند أس هيدروجيني ١٣ بثباتية عالية. وقد تم تطبيق القطب بكفاءة عالية في تقدير أيون الكبريتيد في عينات من الصرف الصناعي الخاص بدباغة الجلود و مصانع النشا و الجلوكوز و بتركيزات نانومولارية.

و أيضا تم تصنيع قطب أنتقائي أيوني لتقدير أيون الفوسفات الثنائي القاعدية و الذي يعتمد على سلك من الذهب المغطى بأغشية البولي إيثيلين داي أوكسي ثيوفين كغشاء بوليميري موصل للكهرباء ثم بعد ذلك يغطى ببوليمر أكريلات بدون مادة ملدنة و يحتوي على أيونفور نحاس- فثالوسيانين المرتبط كيميائياً بوليمر الأكريلات. و قد تمت دراسة تأثير نسبة المادة الحساسة و تأثير الأس الهيدروجيني و تأثير بعض الإضافات الكاتيونية و انتقائية القطب. و وجد ان القطب يتميز بميل نرنستي -٢٩.٨٥ ملي فولت لكل معشار من تركيز الفوسفات ثنائي القاعدية على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{-1} الى 10^{-4} مولر ويصل أقل تركيز يمكن تقديره الى 10^{-9} مولر.

وأخيراً لقد تم تطبيق القطبين الانتقائيين لأيونات البيركلورات و الكبريتيد لتقدير خليط من هذه الأيونات باستخدام تقنية اللسان الألكتروني و التي تعتمد على وجود مجموعة من الأقطاب الخاصة بتقدير أيون البيركلورات و أقطاب أخرى خاصة بتقدير أيون الكبريتيد و أقطاب أخرى تسمى أقطاب عامة لها القدرة على الأحساس بأيون البيركلورات و الكبريتيد في نفس الوقت.

<i>Subject</i>	<i>Page No.</i>
<i>ACKNOWLEDGMENTS</i>	<i>iii</i>
<i>List of Publications</i>	<i>iv</i>
<i>Abbreviations</i>	<i>xii</i>
<i>Index</i>	<i>xiv</i>
<i>List of figures</i>	<i>xxiii</i>
<i>List of Tables</i>	<i>xxx</i>
 <i>Chapter one</i>	 <i>1</i>
<i>Introduction</i>	<i>1</i>
<i>1.1. Preview</i>	<i>2</i>
<i>1.2. Sensors</i>	<i>2</i>
<i>1.2.1. Electrochemical sensors</i>	<i>3</i>
<i>1.2.1.1. Voltammetric & amprometric sensors.</i>	<i>3</i>
<i>1.2.1.2. Conductometric sensors</i>	<i>4</i>
<i>1.2.1.3. Coulometric sensors</i>	<i>4</i>
<i>1.2.1.4. FET-based sensors</i>	<i>5</i>
<i>1.2.1.5. Potentiometric sensors</i>	<i>5</i>
<i>1.2.1.5.1. Ion selective electrodes and its theory</i>	<i>6</i>
<i>1.2.1.5.2. Characterization of an ion-selective electrode</i>	<i>8</i>
<i>1.2.1.5.3. Calibration</i>	<i>8</i>
<i>1.2.1.5.4. Slope</i>	<i>9</i>
<i>1.2.1.5.5. Analytical Range</i>	<i>9</i>
<i>1.2.1.5.6. Limit of detection</i>	<i>10</i>
<i>1.2.1.5.7. Response time</i>	<i>11</i>
<i>1.2.1.5.8. Selectivity methods</i>	<i>12</i>

1.2.1.5.8.1. Mixed solution methods (MSM)	14
A) Fixed interference method (FIM)	14
B) Matched potential method (MPM)	15
1.2.1.5.8.2. Separate Solution Methods (SSM)	16
1.3. Types of membranes	16
1.3.1. Solid membranes	19
1.3.1.1. Crystalline membranes	19
1.3.1.2. Amorphous membranes	20
1.3.1.2.1. Glass-membranes	20
1.3.1.2.2. Polymeric membranes	20
1.3.2. Liquid – membrane electrodes	23
1.4. Types of electrodes	23
1.4.1. Conventional electrode	23
1.4.2. Coated wire& coated graphite	25
1.4.3. Carbon paste electrode	25
1.4.4. Graphite-Epoxy composite electrodes	26
1.4.5. Screen printing electrodes	27
1.4.6. All-solid-contact potentiometric sensors	28
1.4.6.1. Conducting polymers	29
1.4.6.2. Plasticizer –free membrane	31
1.4.6.3. Quality control criteria for solid-contact	33

1.4.6.3.1. Aqueous layer test	34
1.4.6.3.2. Effect of carbon dioxide and oxygen on the potential stability	35
1.5. Measuring techniques using ISEs	36
1.5.1. Direct potentiometry & incremental techniques	36
1.5.2. Potentiometric titration techniques	38
1.5.3. Flow injection analysis techniques	39
1.6. Advantages of ion-selective electrodes	40
1.7. Anion selective electrodes	42
1.8. Applications of ISE's	43
1.8.1. Environmental applications	44
1.8.2. Pharmaceutical applications	47
1.8.3. Industrial applications	51
Chapter two- Experimental	54
2.1. Reagents and materials	55
2.2. Apparatus	55
2.2.1. HPLC system	56
2.2.2. Flow injection analysis	56
2.3. Preparation of coated graphite electrode (CGE)	58
2.4. Preparation of all solid contact electrode (SC(gold)) & SC(graphite)	58
2.6. Calibration of the ion-selective sensor	59
2.7. Optimization of membrane composition	60
2.8. Quality control criteria for solid-contact	60
2.8.1. Aqueous layer test	60
2.9. Synthesis of ionophores:	61

2.9.1. The ionophores cobalt phthalocyanine-C- monocarboxylic acid (I) and cobalt phthalocyanine- C,C,C,C-tetracarboxylic acid (II) and the adducts of these ionophores and polyacrylamide (PAA).	61
2.9.2. Synthesis of sulfide ionophore	65
2.9.2.1. Preparation of the chelating compound:	65
2.9.2.2. Preparation of the ceric complex (Ionophore I)	66
2.9.2.3. Covalent attachment of ionophore (I) with polyacrylamide (PAA)- [II]	66
2.9.3. Copolymerization of <i>n</i> -butyl acrylate with –COOH groups	68
2.9.3.1. Cu-Pc-amide–PnBA	68
2.9.3.2. Attached Cu-Pc with poly <i>n</i> -butylmetha acrylate (PnBA)	69
2.10. The colorimetric method for conversion of sulfide ions into methylene blue:	70

Chapter three 72

Novel lipoate-selective membrane sensor for the flow injection determination of α -lipoic acid in an industrial pharmaceutical preparations and urine	
3.1. Introduction	73
3.2. Experimental	75
3.2.1. Reagents and materials	75
3.2.2. Apparatus	76
3.2.3. Membrane preparation and sensor construction	76
3.2. 4. In situ- preparation of the ion-pair LA-Hg and LA-Cu:	76

3.2.5. Calibration of the new ISE electrodes	76
3.2.6. Sensor selectivity	77
3.2.7. Flow injection analysis	77
3.2.8. Determination of lipoic acid in Thiotacid tablets (600 mg), Thiotex capsules (300 mg) and urine samples	77
3.2.9. HPLC determination of Lipoic acid	78
3.3. Results and discussion	78
3.3.1. Effect of membrane composition	78
3.3.2. Effect of pH value	82
3.3.3. Response time of the sensor	83
3.3.4. Reproducibility and stability of the Hg-LA electrode	84
3.3.5. Selectivity of the sensor	86
3.3.6. Flow injection analysis	87
3.3.7. Analytical applications	91
3.3.7.1. Determination of LA in pure solution, pharmaceutical preparations and urine by direct potentiometry and FI methods	91
□ Determination of LA in pharmaceutical drugs by direct potentiometry and flow injection methods	92
3.3.7.2. Determination of LA in Thiotacid® tablets 600 mg and Thiotex® capsules 300 mg and urine by direct and FI potentiometric methods using the proposed sensor with comparison to HPLC recommended method	92
3.3.7.3. Potentiometric Titration of Lipoic acid with the proposed sensor	94
3.4. Conclusions	95
Chapter four	96

Durable solid-contact perchlorate sensor with nanomolar detection limit based on covalently attached cobalt phthalocyanine ionophores

4.1. Introduction	97
4.2. Experimental	100
4.2.1. Reagents and materials	100
4.2.2. Instrumentation	100
4.2.3. Synthesis of ionophores	100
4.2.4. Preparation of coated graphite electrodes (CGEs)	100
4.2.5. Preparation of solid-contact electrodes (SCGWEs)	101
4.3. Results and Discussions	101
4.3.1. Effect of ionophores type, plasticizer, and ionic sites on response slope and detection limit	101
4.3.2. Solid Contact Electrodes with Gold Contacts	108
4.3.3. Elimination of the super-Nernstian response	112
4.3.4. Effect of pH value	112
4.3.5. Potentiometric selectivities	113
4.3.6. Response time and life span	116
4.3.7. Optimization of the Parameters of FIA Method	117
4.3.8. Analytical Applications	118
4.4. Conclusions	119

Chapter five 120

A Durable Solid Contact Sensor for the Selective FIP determination of Sulfide ion in Environmental Samples

5.1. Introduction	121
5.2. Experimental	123
5.2.1. Reagents and materials:	123
5.2.1.1. Sulfide anti-oxidant buffer (SAOB)	123

5.2.1.2. Reagents for determination of sulfide by methylene blue method (spectrophotometry)	123
5.2.1.3. Sample Collection, Storage, and Preservation	124
5.2.2. Apparatus	124
5.2.3. Methods	124
5.2.3.1. Preparation of the membrane	124
5.3. Results and Discussion	125
5.3.1. The effect of pH	126
5.3.2. Optimization of membrane composition	129
5.3.2.1.. Effect of ionophore ratio	129
5.3.2.2. Effect of cationic additives	130
5.3.2.3. Response time	131
5.3.2.4. Life time of the electrodes	132
5.3.2.5. Sensor selectivity	132
5.3.3. Electrode response characteristics for coated gold wire electrode (all solid-contact) using ionophore (I) with PAA in different ratios	134
5.3.3.1. Effect of pH on SC _(gold)	134
5.3.3.2. Effect of basic medium on stability of complex formation	136
5.3.3.3. Membrane composition	136
5.3.3.4 .Effect of ionophore (II) ratio	138
5.3.3.5. The comparison between membrane compositions of 12.5% on SC _(graphite) and SC _(gold)	139
5.3.3.6. Sensor selectivity	139
5.3.3.7. Aqueous layer formation test for (SC _(gold))	142
5.3.3.8. Response time	143
5.3.3.9. Flow injection analysis FIA	144
5.3.4. Determination of sulfide by proposed electrodes by Standard addition method	148

5.3.5. Determination of sulfide by methylene blue method 149
(spectrophotometry)

5.3.6. Determination of sulfide ion in various environmental 149
samples using the proposed Solid contact sensor

Chapter six 151

*A novel monohydrogen phosphate-selective electrode based
on Copper-phthalocyanine immobilized with acrylate polymer*

6.1. Introduction 152

6.2. Experimental 154

6.2.1. Reagents and materials 154

6.3. Results and discussions 155

6.3.1. The potentiometric response of Cu-PcMA to various 155
anions

6.3.2. Effect of plasticizers 156

3.3.2.1. Preparation of electrodes 156

3.3.2.2. Effect of ionophore ratio 158

3.3.2.3. Effect of cationic additives 159

6.3.2.4. The effect of pH 161

6.3.2.5. Sensor selectivity 162

6.4. Copolymerization of *n*-butyl acrylate with –COOH 162
groups

6.4.1. Cu-Pc-amide–PnBA 162

6.4.2. Attached Cu-Pc with poly *n*-butylmetha acrylate (PnBA 162

6.5. All solid contact electrodes using gold wire and graphite 162
rode.

6.5.2. Response time 164

6.6. Calibration of monohydrogen phosphate selective 165
electrode with free and attached ionophore using SCGWE

6.6.2. Response time 168

6.6.3. Aqueous layer test for SC_(gold) 169

6.6.4. Flow injection analysis FIA	170
6.7. Analytical applications	172
Chapter seven	174
Potentiometric Electronic Tongue to Resolve Mixtures of Sulfide and Perchlorate Anions	
7.1. Introduction	175
7.2. Experimental	176
7.2.1. Reagents	176
7.2.2. Apparatus	176
7.2.3. Synthesis of perchlorate ionophore	178
7.2.4. Synthesis of sulfide ionophore	178
7.2.5. Sensor array.	178
7.2.6. Procedure	179
7.2.7. Software	180
7.3. Results and Discussion	180
7.3.1. ISE responses	180
7.3.2. Building of the ANN Response Model	182
7.3.3. Applications	188
7.4. Conclusions	190
8. References	191