



تطوير محسات أيونية جديدة لتقدير الحساس والانتقائي لبعض الأنيونات
الهامة في المجالات الصناعية والبيئية

رسالة مقدمة من

عبداللطيف عباس أحمد رضوان

ماجستير كيمياء تحليلية ، كلية العلوم، جامعة حلوان، ٢٠٠٢

للحصول على

درجة دكتوراه الفلسفة في العلوم

(كيمياء تحليلية)

قسم الكيمياء

كلية العلوم - جامعة عين شمس

صفحة الموافقة على الرسالة

**تطوير محسات أيونية جهدية جديدة للتقدير الحساس و الانقائي 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 في 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: عبد اللطيف عباس أحمد رضوان

عنوان الرسالة: تطوير محسات أيونية جهدية جديدة للتقدير الحساس والانتقائي
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 عبدالغنى

أستاذ الكيمياء التحليلية - قسم الكيمياء العضوية التطبيقية- المركز القومى للبحوث

تاريخ البحث: ٢٠٠٥ / ٩ / ١٢

الدراسات العليا

أجازت الرسالة بتاريخ

٢٠١١ / /

ختم الإجازة

موافقة مجلس الجامعة
٢٠١١ / /

موافقة مجلس الكلية
٢٠١١ / /

شـكـر

أولاً و قبل كل شيء، أشكر الله سبحانه و تعالى الذي أنعم علي بالقدرة على انجاز هذه الرسالة و ساعدنـي على أن أمر بسلام خلال كل الصعوبات التي ظننت إـستـحـالـة التـغلـبـ عليها.

كما أقدم بالـغـ شـكـري للـسـيدـ الأـسـتـاذـ الـدـكـتوـرـ / محمد نور الدين عباس أـسـتـاذـ الـكـيـمـيـاءـ التـحـلـيلـيـةـ، قـسـمـ الـكـيـمـيـاءـ الـعـضـوـيـةـ التـطـبـيـقـيـةـ، المـرـكـزـ الـقـومـيـ للـبـحـوثـ، لـأـخـيـارـهـ مـوـضـوـعـ الرـسـالـةـ وـ نـفـاطـ الـبـحـثـ، وـ أـشـرـافـهـ الـكـرـيمـ، وـ أـرـشـادـاتـهـ وـ مـجـهـودـاتـهـ الـمـتـتـابـعـةـ لـإـخـرـاجـ هـذـاـ عـمـلـ.

كما أـرـغـبـ فـيـ التـعـبـيرـ عـنـ خـالـصـ شـكـريـ وـ تـقـدـيرـيـ لـلـسـيدـ الـأـسـتـاذـ الـدـكـتوـرـ / سـعـدـ السـيـدـ مـحـمـدـ حـسـنـ، أـسـتـاذـ الـكـيـمـيـاءـ التـحـلـيلـيـةـ، قـسـمـ الـكـيـمـيـاءـ كـلـيـةـ الـعـلـومـ، جـامـعـةـ عـيـنـ شـمـسـ، لـأـشـرـافـهـ الـطـيـبـ وـ نـصـائـةـ الـثـمـيـنةـ.

وـ يـمـتـدـ شـكـريـ لـأـسـتـاذـيـ وـ زـمـلـائـيـ بـقـسـمـ الـكـيـمـيـاءـ الـعـضـوـيـةـ التـطـبـيـقـيـةـ، المـرـكـزـ الـقـومـيـ للـبـحـوثـ، لـتـعـاـونـهـمـ وـ مـسـاعـدـتـيـ بـطـرـقـ مـخـتـلـفـةـ، وـ أـيـضاـ أـشـكـرـ كـلـ أـعـضـاءـ قـسـمـ الـكـيـمـيـاءـ بـكـلـيـةـ الـعـلـومـ، جـامـعـةـ عـيـنـ شـمـسـ.

عبداللطيف عباس أحمد

ملخص الرسالة

إن الهدف الرئيسي لهذه الرسالة هو تصنيع نموذج أولى لحساس كهروكميائيا يمكنه التقدير السريع والحساس لبعض المركبات والأنيونات الهامة صناعياً وبيئياً. لقد تم تصنيع قطب أيوني انتقائي لتقدير حمض الليبويك في المركبات الدوائية الثنوتاسيدي و الثنوتوكس المستخدم بفاعلية عالية كمضاد للأكسدة وأحد المضادات للزهايمر من خلال تحضير مركب ايون مزدوج وهو مركب الليبوات-زثبيك. 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-زثب) و ٦١.٨ % نسبة المادة المدننة (مزدوج أوكتينيل الفثالات) و ٣٠.٩ % نسبة البولي فينيل كلوريد له أفضل أداء والذي يتميز بميل نرنستي ٢٩.٤ مللى فولت على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{11} إلى 10^{12} 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 محلول المائي و في الأشكال الدوائية التي يتواجد بها المركب من أفراد و كبسولات أعطت نسبة عائد عالية جداً 99.0 ± 0.61 % وهي تقارن جيداً بنسبة عائد الطريقة المعتمدة.

كما تم تصنيع قطب أيوني انتقائي لتقدير أيون البيركلورات الذي يعد من الملوثات ويتواجد المواد المؤكسد لوقود الصواريخ والألعاب النارية وأعواد النقاب. ويعتمد القطب على سلك من الذهب المغطى بأغشية البولي ايثيلين داي أووكسي ثيوفين كعشاء بوليميري موصل للكهرباء ثم بعد ذلك يعطى ببوليمر أكريلات بدون مادة مدننة و يحتوي على ايونوفور الكوبالت فثالوسيانين المرتبط كيميائياً بالبولي أكريلاميد (المادة الحساسة كهروكميائياً) و أيضاً ستييل تراي ميثيل أمونيوم بروميد كمادة تزيد من كفاءة القطب. وقد تمت دراسة تأثير نسبة المادة الحساسة وتأثير الألس الهيدرجيني وتأثير بعض الأضافات الكاتيونية و انتقائية القطب. و وجد ان القطب يتميز بميل نرنستي -٣.٦٢ ملي فولت لكل معشار من تركيز البيركلورات على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{11} إلى 10^{12} مولر ويصل أقل تركيز يمكن تقديره إلى 10^{9} مولر. و يتميز بعد وجود تداخل مع أنيونات أخرى. بينما الأيونوفور الحر يعاني من ميل فوق نرنستي -٩.٧٩ 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 انتقائي لتقدير أيون الكبريتيد و الذي يعد من الملوثات الخطيرة الموجودة في البيئة. ويعتمد القطب على سلك من الذهب المغطى بأغشية البولي ايثيلين داي أووكسي ثيوفين كعشاء بوليميري موصل للكهرباء ثم بعد ذلك يعطى ببوليمر أكريلات بدون مادة مدننة و يحتوي على ايونوفور متراكب عنصر السيريريك الرباعي المرتبط كيميائياً بالبولي أكريلاميد. و وجد ان القطب يتميز بميل نرنستي -٢.٤٩ ملي فولت لكل معشار من تركيز الكبريتيد على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{11} إلى 10^{12} مولر ويصل أقل تركيز يمكن تقديره إلى 10^{9} مولر. كما أنه يتميز بقياس أيون الكبريتيد في الوسط القلوي عند أس هيدروجيني ١٣ بثابتية عالية. وقد تم تطبيق القطب بكفاءة عالية في تقدير أيون الكبريتيد في عينات من الصرف الصناعي الخاص بدباغة الجلد 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 أووكسي ثيفين كغشاء بوليمرى موصى للكهرباء ثم بعد ذلك يعطى ببوليمر أكريلات بدون مادة ملدنة و يحتوى على أيونوفور نحاس- فثالوسيانين المرتبط كيميائياً ببوليمر الأكريلات. وقد تمت دراسة تأثير نسبة المادة الحساسة و تأثير الأس الهيدرجيني وتأثير بعض الأضافات الكاتيونية و انتقائية القطب. و وجد ان القطب يتميز بميل نرنسنی -٢٩.٨٥ ملي فولت لكل معشار من تركيز الفوسفات الثنائي القاعدية على مستوى نطاق التركيز العياري من 10^{-4} إلى 10^{-2} مولر وبصل أقل تركيز يمكن تقديره الى 10^{-9} مولر.

وأخيراً لقد تم تطبيق القطبين الأنتقائيين لأيونات البيركلورات و الكبرتيد لتقدير خليط من هذه الأيونات باستخدام تقنية اللسان الإلكتروني و التي تعتمد على وجود مجموعة من الأقطاب الخاصة بتقدير أيون البيركلورات و أقطاب أخرى خاصة بتقدير أيون الكبرتيد و أقطاب أخرى تسمى أقطاب عامة لها القدرة على الأحساس بأيون البيركلورات و الكبرتيد 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>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>

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

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

2.9.1. <i>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).</i>	61
2.9.2. <i>Synthesis of sulfide ionophore</i>	65
2.9.2.1. <i>Preparation of the chelating compound:</i>	65
2.9.2.2. <i>Preparation of the cerric complex (Ionophore I)</i>	66
2.9.2.3. <i>Covalent attachment of ionophore (I) with polyacrylamide (PAA)- [II]</i>	66
2.9.3. <i>Copolymerization of n-butyl acrylate with -COOH groups</i>	68
2.9.3.1. <i>Cu-Pc-amide-PnBA</i>	68
2.9.3.2. <i>Attached Cu-Pc with poly n-butylnetha acrylate (PnBA)</i>	69
2.10. <i>The colorimetric method for conversion of sulfide ions into methylene blue:</i>	70
Chapter three	72
<i>Novel lipoate-selective membrane sensor for the flow injection determination of α-lipoic acid in an industrial pharmaceutical preparations and urine</i>	
3.1. <i>Introduction</i>	73
3.2. <i>Experimental</i>	75
3.2.1. <i>Reagents and materials</i>	75
3.2.2. <i>Apparatus</i>	76
3.2.3. <i>Membrane preparation and sensor construction</i>	76
3.2.4. <i>In situ- preparation of the ion-pair LA-Hg and LA-Cu:</i>	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

<i>Durable solid-contact perchlorate sensor with nanomolar detection limit based on covalently attached cobalt phthalocyanine ionophores</i>	
4.1. <i>Introduction</i>	97
4.2. <i>Experimental</i>	100
4.2.1. <i>Reagents and materials</i>	100
4.2.2. <i>Instrumentation</i>	100
4.2.3. <i>Synthesis of ionophores</i>	100
4.2.4. <i>Preparation of coated graphite electrodes (CGEs)</i>	100
4.2.5. <i>Preparation of solid-contact electrodes (SCGWEs)</i>	101
4.3. <i>Results and Discussions</i>	101
4.3.1. <i>Effect of ionophores type, plasticizer, and ionic sites on response slope and detection limit</i>	101
4.3.2. <i>Solid Contact Electrodes with Gold Contacts</i>	108
4.3.3. <i>Elimination of the super-Nernstian response</i>	112
4.3.4. <i>Effect of pH value</i>	112
4.3.5. <i>Potentiometric selectivities</i>	113
4.3.6. <i>Response time and life span</i>	116
4.3.7. <i>Optimization of the Parameters of FIA Method</i>	117
4.3.8. <i>Analytical Applications</i>	118
4.4. <i>Conclusions</i>	119
<i>Chapter five</i>	120
<i>A Durable Solid Contact Sensor for the Selective FIP determination of Sulfide ion in Environmental Samples</i>	
5.1. <i>Introduction</i>	121
5.2. <i>Experimental</i>	123
5.2.1. <i>Reagents and materials:</i>	123
5.2.1.1. <i>Sulfide anti-oxidant buffer (SAOB)</i>	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-butylmethacrylate (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

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