



استفاده از خصلت فلئورسانس مشتق رنگزای پیریلیومی جهت طراحی حسگر نوری سولفات گزین

طاهره پورصابری^{۱*}، سید کامران ترکستانی^۱، مرتضی رضاپور^۲، مصطفی حسنی سعدی^۱
۱- استادیار، گروه تجزیه و ارزیابی مواد، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵.
۲- استادیار، واحد مالکیت فکری، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۳۷-۱۴۶۶۵.
تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۱/۵/۱۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۳/۲۰

چکیده

مواد فلئورسانس جزء معرف‌هایی هستند که در حسگرها کاربردهای فراوانی یافته‌اند. با توجه به اهمیت تعیین آنیون سولفات در نمونه‌های زیست محیطی، شیمیایی، دارویی و خوراکی، در این تحقیق از خاصیت فلئورسانس ماده رنگزای ۲-۶ دی فنیل پیریلیوم تترافلئوروبورات جهت طراحی و ساخت حسگر نوری سولفات گزین استفاده شد. نتایج نشان داد که شدت فلئورسانس ماده رنگزا در اثر افزایش یون سولفات کاهش می‌یابد. به طوری که این کاهش متناسب با غلظت یون سولفات می‌باشد. عوامل مؤثر بر اندازه‌گیری شرایط بهینه از حسگر جهت اندازه‌گیری یون سولفات در دارو به طور موفقیت‌آمیزی استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: حسگر نوری، یون سولفات، ۲-۶ دی فنیل پیریلیوم تترافلئوروبورات، سالبوتامول.

Design of a Sulfate Selective Optode Based on the Fluorescence Characteristics of the Pyrylium Derivative Dye

T. Poursaaberi^{*1}, K. Torkestani¹, M. Rezapour², M. Hassanisadi¹

¹ Analytical Chemistry Research Group, Research Institute of Petroleum Industry, P.O.Box: 14665-137, Tehran, Iran

² Department of Intellectual Property, Research Institute of Petroleum Industry, P.O.Box: 14665-137, Tehran, Iran

Received: 07-02-2012

Accepted: 05-08-2012

Available online: 10-06-2013

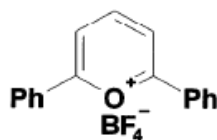
Abstract

Fluorescent materials are some kind of reagents with vast applications in sensors. Considering the importance of the determination of sulfate ion in environmental, chemical, pharmaceuticals and food samples, in this research we used the fluorescence properties of 2,6-diphenyl-pyrylium tetrafluoroborate (DPF) for the design and construction of an optical sensor for the determination of SO_4^{2-} ions. The results showed that the fluorescence intensity of DPF quenched upon the addition of sulfate ions, which was proportional to the sulfate concentration. Effective parameters were optimized and under optimal conditions the proposed optode was successfully applied to the determination of sulfate content in a drug sample. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 47-52 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Optical sensor, Sulfate ion, 2,6-diphenyl-pyrylium tetrafluoroborate, Salbutamol sulfate.

۱- مقدمه

فلوئورسانس DPF، برای نخستین بار حسگر نوری سولفات گزینی طراحی شد که تحت شرایط بهینه آزمایش به طور موفقیت‌آمیز قادر به شناسایی و اندازه‌گیری یون سولفات در نمونه‌های مختلف مانند داروها می‌باشد. این حسگر زمان پاسخدهی سریع داشته و این پاسخ از تکرارپذیری بالایی برخوردار است.



شکل ۱: ساختار ماده رنگزای DPF.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کلیه معرفها و مواد شیمیایی استفاده شده از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند. ماده رنگزای DPF به روش مرجع [۱۷] سنتز و خلص‌سازی شد.

۲-۲- روش کار

غشا اپتود فلوئورسانت پیشنهادی بر اساس وارد کردن ماده رنگزای DPF در بستر PVC که دارای حلال غشا و افزودنی یونی چربی‌دوست است تهیه می‌گردد. بدین منظور ۳ mg DPF، ۳۰ mg پودر PVC، ۵۰ mg o-نیتروفنیل اکتیل اتر (NPOE) و ۲ mg هگزادسیل تری متیل آمونیم برومید (HTAB) در ۲ ml تتراهیدروفوران (THF) حل گردید. حجم ۰٫۲ ml از این محلول پیت شد و بر روی صفحه کوارتزی به ابعاد ۵۰ × ۷ mm پخش شد. صفحه مذکور در دسیکاتور اشباع از THF قرار گرفت و سپس غشا در هوای آزاد خشک گردید.

تمام اندازه‌گیری‌های فلوئورسانس توسط طیف‌سنج لومینسانس پرقین - المرمدل LS ۵۰ B انجام شد. اندازه‌گیری‌های pH با دستگاه pH متر، مترم ۶۹۱ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ثابت‌های پایداری کمپلکس‌های مختلف DPF با آنیون‌ها

به منظور بررسی برهم‌کنش DPF با آنیون‌های مختلف، از مطالعات فلوئورسانس‌سنجی در محلول استونیتریل استفاده شد. شکل ۲ نمودار شدت فلوئورسانس برحسب نسبت مولی آنیون به DPF را نشان می‌دهد. افزایش یون سولفات به محلول DPF منجر به خاموشی فلوئورسانس DPF شده و کمپلکس پایدار ۱:۱ بین سولفات و DPF در محلول تشکیل می‌شود. نتایج ثابت تشکیل کمپلکس DPF و آنیون‌ها، نشان می‌دهد که DPF قوی‌ترین برهم‌کنش را با یون سولفات دارد (جدول ۱).

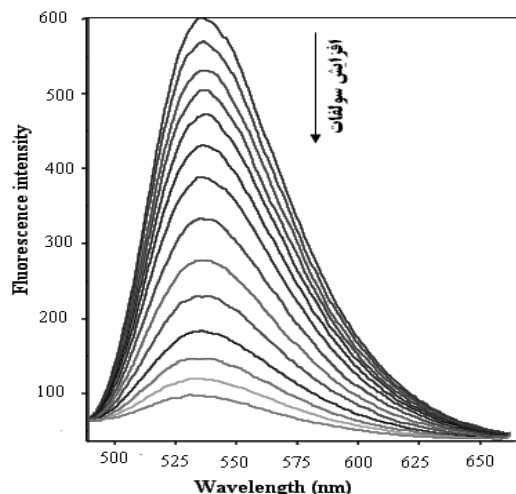
سولفات یکی از آنیون‌های با کاربرد وسیع است که تعیین آن در نمونه‌های زیست محیطی، شیمیایی، دارویی و خوراکی حائز اهمیت است [۱]. روش‌های موجود اندازه‌گیری سولفات مانند وزن‌سنجی، فلومتری، کدورت‌سنجی، کروماتوگرافی یونی معیابی نظیر طولانی بودن زمان آنالیز، عدم اطمینان به نتایج در غلظت‌های پایین، گزینش‌پذیری نامناسب و غیره دارند [۳-۱]. بنابراین مدت‌هاست که توجه محققان بر روی تهیه حسگرهای سولفات گزین متمرکز شده است. از سوی دیگر به علت خصلت چربی دوستی بالای سولفات، تعیین آن به روش پتانسیومتری مشکل است [۶-۴]؛ بنابراین استفاده از الکترودهای نوری (اپتودها) می‌تواند کارگشا باشد. نقطه کلیدی در این زمینه، طراحی پذیرنده‌های رنگزایی است که قادر به تمایز و تشکیل پیوند با آنالیت مورد نظر باشند؛ به طوری که خصلت نوری پذیرنده طی این فرآیند تغییر نماید. در این مسیر، حسگرهای فلوئورسانس به علت حساسیت و دقت بالایشان توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱۱-۷]. اساس کار این حسگرها بر مبنای خاموشی و یا افزایش شدت فلوئورسانس پذیرنده رنگزا قبل و بعد از برهم‌کنش با آنالیت است.

در میان پذیرنده‌های سنتزی مورد استفاده در ساخت حسگرها- بویژه حسگرهای الکتروشیمیایی- ترکیبات پیریلیومی جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند. گنجعلی و همکارانش در سال ۲۰۰۲ از مشتق ۴- (۴- بروموفنیل)-۲-دی فنیل پیریلیوم پرکلرات برای ساخت حسگر پتانسیومتری سولفات گزین با حد تشخیص $8,0 \times 10^{-7}$ مولار استفاده کردند [۱۲]. دو سال بعد با مشتق ۱ و ۳-تری فنیل پیریلیوم پرکلرات، حسگر پتانسیومتری سولفات گزین دیگری را طراحی کردند که با حد تشخیص $4,0 \times 10^{-6}$ مولار عمل می‌کرد [۱۳]. در همان سال این گروه با استفاده از مشتق دی فنیل پیریلیوم و ساخت حسگر سولفات گزین دیگری توانستند این یون را با حد تشخیص $3,0 \times 10^{-6}$ اندازه‌گیری نمایند [۱۴]. علاوه بر یون سولفات از مشتقات پیریلیومی برای اندازه‌گیری سایر یون‌ها نیز استفاده شده است؛ به عنوان مثال جیمنز^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۳ برای تعیین یون سولفید از یک مشتق پیریلیوم- تیوپیریلیومی استفاده کردند [۱۵].

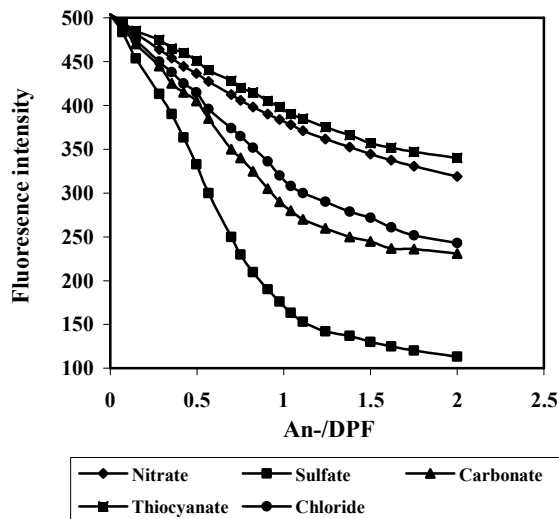
اگرچه مشخص شده مشتقات پیریلیومی خصلت فلوئورسانس شدیدی دارند [۱۶] اما تاکنون هیچ حسگر نوری از این دسته ترکیبات برای یون سولفات گزارش نشده است. لذا در این کار امکان استفاده از ۲ و ۶-دی فنیل پیریلیوم تترافلوروپورات DPF (شکل ۱) به عنوان پذیرنده فلوئورسانس مناسب جهت ساخت حسگر نوری سولفات گزین بررسی و با استفاده از توانایی یون سولفات در خاموش کردن شدت

1- Optical Electrodes: Optodes

2- Jiménez



شکل ۳: طیف نشری اپتود سولفات گزین در حضور غلظت‌های مختلف یون سولفات.



شکل ۴: نمودار شدت فلئورسانس بر حسب نسبت مولی آنیون به DPF.

بنابراین با فرض اینکه تعادل بین SO_4^{2-} موجود در محلول آبی و $(S)_{aq}$ و DPF موجود در فاز غشا $(D)_{org}$ منجر به تشکیل کمپلکس S_2D_d گردد، همانند سایر حسگرهای نوری فلئورسانس [۱۸]، یون سولفات با استفاده از غشا نوری پیشنهادی براساس رابطه ۱ اندازه‌گیری می‌شود:

$$\frac{\alpha^d}{(1-\alpha)} = \frac{1}{\alpha K [D_t]_{(org)}^{d-1} [S]_{(aq)}^s} \quad (1)$$

در این رابطه s ، d نسبت سولفات و DPF در کمپلکس، K ثابت تعادل واکنش و α شدت نسبی فلئورسانس می‌باشد که از طریق تیتراژ کردن DPF با یون SO_4^{2-} و اندازه‌گیری شدت فلئورسانس حسگر نوری (FI) طبق رابطه ۲ تعیین می‌شود:

$$\alpha = \frac{FI - FI_0}{FI_1 - FI_0} \quad (2)$$

در این رابطه FI_0 و FI_1 به ترتیب شدت‌های فلئورسانس حسگر نوری در $\alpha = 0$ (زمانی که DPF کمپلکس نداشته) و $\alpha = 1$ (زمانی که DPF کاملاً کمپلکس شده) می‌باشند.

۳-۳- بررسی تاثیر ترکیب غشا اپتود

ترکیب غشا تأثیر زیادی بر پاسخ‌دهی و محدوده غلظتی حسگرهای نوری دارد [۱۹]. از آنجاکه مشخص شده در حسگرهای یونی با غشای PVC حاوی حلال، معمولاً زمانی بهترین پاسخ حاصل می‌شود که نسبت حلال غشا به PVC حدود ۲ باشد [۲۰]. در این تحقیق، ده غشا PVC که در آنها نسبت حلال غشا به PVC تقریباً یکسان بود ولی نوع یا مقدار سایر اجزاء فرق می‌کرد تهیه گردید (جدول ۲). نتایج حاصله

جدول ۱: ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های مختلف آنیونی با DPF.

log K_f	آنیون
۵,۵	سولفات
۳,۵	کربنات
۳,۱	کلرید
۲,۳	نیترات
۲,۱	تیوسیانات

۳-۲- سازوکار پاسخ‌دهی حسگر نوری

اساس کار بر این مبناست که طی برهم‌کنش ماده رنگزا با سولفات، تغییری در شدت فلئورسانس حاصل گردد. طیف نشری اپتود در بافر استات با $pH = 5.5$ و طی افزایش غلظت‌های مختلف از سولفات در شکل ۳ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در اثر افزایش غلظت سولفات، شدت فلئورسانس DPF خاموش می‌گردد. این مسأله عمدتاً می‌تواند مربوط به برهم‌کنش الکترواستاتیکی مناسب یون SO_4^{2-} با مرکز اکسونیومی ماده رنگزا باشد، به علاوه پیوند انتقال بار^۱ آنیون سولفات با دو گروه فنیل مجاور نیز در این امر مؤثر است [۱۲].

1- charge-transfer bonding

را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود:
 - حضور حلال غشا منجر به بهتر شدن خواص فیزیکی و تحرک بیشتر اجزای غشا می‌شود [۲۱]. طبیعت حلال غشا تأثیر قابل توجهی بر محدوده اندازه‌گیری و گزینش‌پذیری حسگرهای دارای غشا پلیمری حاوی حلال دارد [۲۲]. لذا تأثیر حلال‌های مختلف مانند NPOE، بوتیل استات (BA) و دی بوتیل فتالات (DBP) بررسی شد. همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود استفاده از NPOE به عنوان حلال غشا منجر به وسیع‌تر شدن محدوده اندازه‌گیری حسگر نوری می‌شود.
 - حضور ۳٪ DPF در غشا باعث بهترین پاسخ نوری حسگر سولفات گزین شده است.

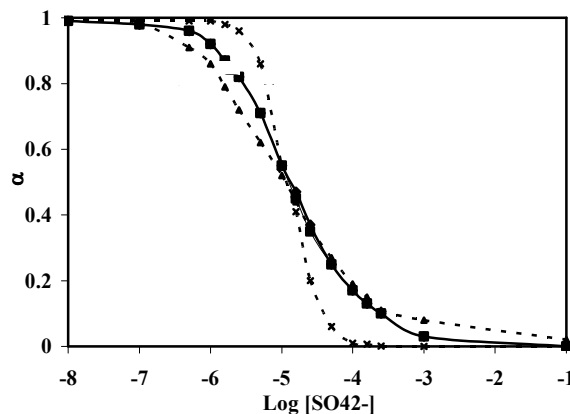
از آنجا که در اپتودهای غشائی توده‌ای، غشا باید در تعادل ترمودینامیک با نمونه باشد، انتقال جرم آنالیت به داخل غشا لازم است. بنابر این در حسگر مذکور که DPF به عنوان ماده رنگزا عمل می‌کند حضور یک افزودنی چربی‌دوست مانند HTAB تعادل تبادل یون را تسهیل می‌نماید. مشخص شده که عدم حضور HTAB نه تنها بر محدوده غلظتی حسگر اثر دارد، بلکه باعث طولانی شدن زمان پاسخ‌دهی و کاهش انتخاب‌پذیری می‌شود [۲۳].

۳-۴- اثر pH

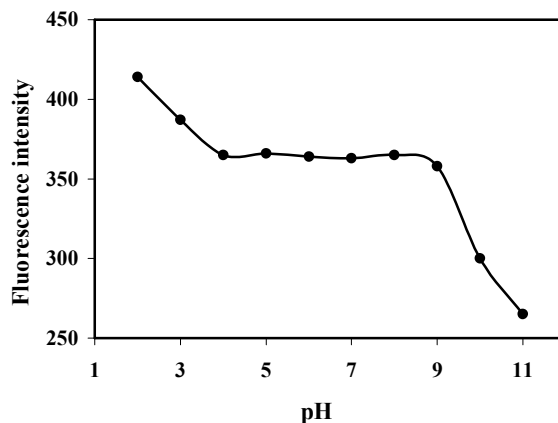
شکل ۴ اثر pH بر پاسخ فلئورسانس حسگر نوری سولفات گزین را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود شدت فلئورسانس اپتود با افزایش pH محلول از ۲٫۰ تا ۴٫۰ کاهش می‌یابد، در ناحیه ۹٫۰-۴٫۰ pH تقریباً ثابت است و در مقادیر $pH > 9.0$ مجدداً کاهش می‌یابد. رفتار مشاهده شده در محیط‌های اسیدی می‌تواند مربوط به پروتون‌دار شدن یون سولفات و تشکیل HSO_4^- باشد که منجر به کاهش غلظت یون SO_4^{2-} آزاد در محلول باشد. در مقابل کاهش پاسخ نوری حسگر در $pH > 9.0$ می‌تواند مربوط به پاسخ هم‌زمان غشا به OH^- و SO_4^{2-} و یا تورم جزئی فیلم پلیمری تحت شرایط محلول قلیائی باشد. در آزمایشات بعدی، محلول با pH ۵٫۵ که توسط بافر استات $0.01 M$ تنظیم شده بود استفاده گردید.

جدول ۲: بهینه‌سازی ترکیب غشاء.

گستره اندازه‌گیری (M)	ترکیب در صد			شماره غشاء
	DPF	مکان یونی (HTAB)	حلال غشاء	
-	-	-	۷۰، NPOE	۱
$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-6}$	۱	-	۶۹، NPOE	۲
$5.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-6}$	۲	-	۶۸، NPOE	۳
$1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-6}$	۳	-	۶۷، NPOE	۴
$5.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-6}$	۴	-	۶۶، NPOE	۵
$1.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-5}$	۳	-	۶۷، BA	۶
$1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-5}$	۳	-	۶۷، DBP	۷
$1.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-6}$	۳	۱	۶۶، NPOE	۸
$1.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-6}$	۳	۲	۶۵، NPOE	۹
$5.0 \times 10^{-3} - 1.0 \times 10^{-6}$	۳	۳	۶۴، NPOE	۱۰



شکل ۵: شدت نسبی فلوروسانس برحسب لگاریتم غلظت سولفات. برازش سه منحنی با مقادیر مختلف s:d و K بر اساس رابطه ۱ صورت گرفته است:
 (A) $\log K = 3.51 \pm 0.2$ و $s:d = 1:1$ (B) $\log K = 6.53 \pm 0.4$ و $s:d = 1:2$ (C) $\log K = 8.10 \pm 0.7$ و $s:d = 2:1$



شکل ۴: اثر pH محلول بر پاسخ نوری حسگر سولفات گزین در حضور غلظت 1.0×10^{-4} M یون سولفات.

۳-۵- محدوده اندازه‌گیری، ثابت تعادل و حد تشخیص

پاسخ نوری حسگر سولفات گزین در غلظت‌های مختلف یون سولفات تحت شرایط بهینه به دست آمد که در شکل ۵ به صورت نقاط توپر رسم شده است. سه منحنی براساس رابطه ۱ با نسبت‌های مختلف s:d محاسبه گشته‌اند. همان‌طور که مشخص است منحنی با نسبت استوکیومتری ۱:۱ و $\log K = 3.51 \pm 0.2$ بهترین برازش را با نتایج تجربی دارد. از این منحنی به عنوان منحنی کالیبراسیون جهت تعیین غلظت سولفات در محدوده 1×10^{-6} - 1.0×10^{-3} M با حد تشخیص 5.0×10^{-7} M استفاده گردید.

۳-۶- زمان پاسخ‌دهی

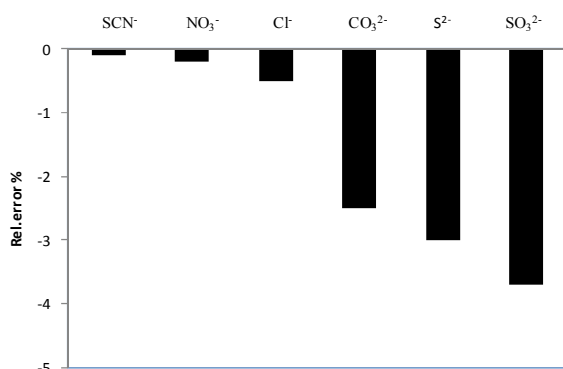
زمان پاسخ‌دهی دینامیکی یکی از مهم‌ترین ویژگی در حسگرهای یون گزین غشایی است. در این تحقیق تعیین مقدار زمان نشان داد که زمان‌های پاسخ‌دهی که در آن تعادل بین غشا و آنالیت برقرار شده و سیگنال فلوروسانس ثابتی به دست می‌آید پس از تغییر غلظت مرحله‌ای از 1.0×10^{-3} M تا 1.0×10^{-6} M حدود ۵۰ ثانیه است.

۳-۷- تکرارپذیری و تکثیرپذیری

به منظور ارزیابی تکرارپذیری، از یک حسگر طی روزهای متوالی استفاده و ۱۰ اندازه‌گیری در یک محلول حاوی 1.0×10^{-4} M سولفات صورت پذیرفت. ضریب تغییرات پاسخ حسگر $1.50 \pm$ به دست آمد. تکثیرپذیری به این صورت بررسی شد که پنج غشا از یک مخلوط تهیه و میزان سولفات محلول 1.0×10^{-4} M سه بار اندازه‌گیری شد. ضریب تغییرات بین غشاها $2.1 \pm$ به دست آمد.

۳-۸- گزینش پذیری

گزینش‌پذیری غشا اپتود که نشان‌دهنده پاسخ حسگر به یون مورد نظر در مقایسه با سایر یون‌های موجود در محلول است، مهم‌ترین ویژگی یک اپتود یون گزین باشد. بنابراین اثر تعدادی از آنیون‌های متداول بر شدت فلوروسانس حسگر سولفات گزین بررسی شد (شکل ۶). آزمایشات به این طریق صورت گرفت که غلظت سولفات در 1.0×10^{-4} M تثبیت گردید و شدت فلوروسانس قبل (F_0) و بعد از افزایش ۱۰۰ برابری آنیون مزاحم به محلول سولفات (F) ثبت شد. خطای نسبی به صورت $RE\% = [(F - F_0) / F_0] \times 100$ و آستانه تحمل ± 5 تعریف گردید. همان‌طور که مشاهده می‌شود، خطای نسبی یون‌های مزاحم در محدوده تعریف شده قرار دارد و ترتیب مشاهده شده در اثر مزاحمت این آنیون‌ها به صورت $NO_3^- > Cl^- > CO_3^{2-} > S^{2-} > SO_3^{2-}$ می‌باشد.



شکل ۶: بررسی اثر مزاحمت آنیون‌های مختلف بر اندازه‌گیری یون سولفات با حسگر پیشنهادی.

۹-۳- کاربردهای تجزیه‌ای

از این حسگر جهت تعیین سالیوتامول سولفات که در درمان برونشیت کاربرد دارد، استفاده شد. ۲۰ میلی‌گرم از پودر سالیوتامول سولفات در آب حل شد و به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسید. میزان سولفات محلول حاصله توسط حسگر پیشنهادی با استفاده از منحنی کالیبراسیون محاسبه گردید. در صد وزنی یون سولفات 0.2 ± 66.8 به دست آمد که هم‌خوانی خوبی با در صد وزنی اعلام شده بر روی دارو 0.2 ± 67.0 دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق با استفاده از توانایی یون سولفات در خاموش کردن شدت فلوئورسانس ماده رنگزای ۲و۶-دی فنیل پیریلیوم تترافلوئوروپورات، برای نخستین بار حسگر نوری سولفات گزینی طراحی شد که تحت شرایط بهینه آزمایش به طور موفقیت‌آمیز قادر به شناسایی و اندازه‌گیری یون سولفات در نمونه‌های مختلف مانند داروها می‌باشد. حسگر پیشنهادی پاسخی سریع داشته و این پاسخ از تکرارپذیری بالایی برخوردار است.

۵- مراجع

1. W. J. Williams, Determination of anions: *Handbook, Chimia*, Moscow, 1982, 519.
2. L. Politi, R. Chiaraluce, V. Consalvi, N. Cerulli, R. Scandurra, Oxalate, phosphate and sulphate determination in serum and urine by ion chromatography. *Clin. Chim. Acta* 184(1989), 155-165.
3. J. W. O'Reilly, G. W. Dicoski, M. J. Shaw, P. R. Haddad, Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species. *Anal. Chim. Acta*. 432(2001), 165-192.
4. M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt, Potentiometric anion selective sensors. *Electroanalysis*. 11(1999), 1035-1048.
5. F. P. Schmidtchen, M. Berger, Artificial organic host molecules for anions. *Chem. Rev.* 97(1997), 1609-1646.
6. P. Bu'hlmann, E. Pretsch, E. Bakker, Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. Part 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chem. Rev.* 98(1998), 1593-1687.
7. P. Alaei, Sh. Rouhani, K. Gharanjig, Studying the Photophysical properties of 4-(2-Aminoethylene) amino-Nallyl-1,8-naphthalimide and its copolymer with methylmethacrylate as fluorescent pH sensors. *J. Color Sci. Technol.* 5(1390), 161-168.
8. B. V. Bojinov, N. I. Georgiev, P. Bosch, Design and synthesis of highly photostable yellow-green emitting 1,8-naphthalimides as fluorescent sensors for metal cations and protons. *J. Fluoresc.* 19(2009), 127-139.
9. M. Shamsipur, T. Poursaberi, M. Rezapour, M. Hassanisadi, F. Nourmohammadian, K. Alizadeh, A new chelation induced enhanced fluorescence-type optical sensor based on parared immobilized in a plasticized PVC membrane for selective determination of Zn(II) ions. *Sensors & Actuators: B*. 161(2012), 1080-1087.
10. S. Rouhani, S. Salimi, Optical pH Sensor Based on quinizarin for alkaline pH regions. *Prog. Color Colorants Coat.* 1(2008) 11-17.
11. M. Hosseini, Z. Vaezi, M. R. Ganjali, F. Faridbod, S. Dehghan Abkenara, K. Alizadeh, M. Salavati-Niasari, Fluorescence "turn-on" chemosensor for the selective detection of zinc ion based on Schiff-base derivative. *Spectrochimica Acta Part A*. 75(2010), 978-982.
12. M. R. Ganjali, L. Naji, T. Poursaberi, M. Taghizadeh, H. Pirelahi, M. Yousefi, A. Yeganeh-Faal, M. Shamsipur, Novel sulfate ion-selective polymeric membrane electrode based on a derivative of pyrilium perchlorate. *Talanta*. 58(2002), 359-366.
13. M. R. Ganjali, M. Ghorbani, A. Daftari, P. Norouzi, H. Pirelahi, H. Daryanavard Dargahani, Highly selective liquid membrane sensor based on 1,3,5-Triphenylpyrylium perchlorate for quick monitoring of sulfate ions. *Bull. Korean Chem. Soc.* 25(2004), 172-176.
14. M. R. Ganjali, V. Akbar, A. Daftari, P. Norouzi, H. Pirelahi, A. Mouradzadegan, Highly selective PVC-based membrane electrode based on 2,6-Diphenylpyrylium fluoroborate. *J. Chin. Chem. Soc.* 51(2004), 309-314.
15. D. Jiménez, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. V. Ros-Lis, A. Benito, J. Soto, A new chromo-chemodosimeter selective for sulfide anion. *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003), 9000-9001.
16. A. M. Bonch-Bruевич, E. N. Kaliteevskaya, T. K. Razumova, A. D. Roshal' and A. N. Tarnovskii, Absorption and fluorescent properties of pyrylium compounds: I. The nature of electronic transitions and structural rearrangement in the excited state. *Opt. Spectrosc.* 89(2000), 216-224.
17. Wizinger, Zur Kenntnis der Äthylenzofarbstoffe. *R. Helv. Chem. Acta*. 5(1956), 1330-1340.
18. M. Shamsipur, T. Poursaberi, A. R. Karami, M. Hosseini, A. Momeni, N. Alizadeh, M. Yousefi, M. R. Ganjali, Development of a new fluorimetric bulk optode membrane based on 2,5-thiophenylbis (5-tert-butyl-1,3-benzoxazole) for nickel (II) ions. *Anal. Chim. Acta*. 501(2004), 55-60.
19. T. Rosatzin, E. Bakker, K. Suzuki, W. Simon, Lipophilic and immobilized anionic additives in solvent polymeric membranes of cation-selective chemical sensors. *Anal. Chim. Acta*. 280(1993), 197-208.
20. R. H. Yang, K. M. Wang, D. Xiao, X. H. Yang, L. D. Zhang, A selective sensing membrane for the determination of tetracycline with heptakis (2,6-di-O-isobutyl)- α -cyclodextrin as the substrate. *Microchem. J.* 64(2000), 213-220.
21. R. H. Yang, K. M. Wang, D. Xiao, X. H. Yang, A host-guest optical sensor for aliphatic amines based on lipophilic cyclodextrin. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367(2000), 429-435.
22. P. Anker, E. Wieland, D. Ammann, R. E. Dohner, R. Asper, W. Simon, Neutral carrier based ion-selective electrode for the determination of total calcium in blood serum. *Anal. Chem.* 53(1981), 1970-1974.
23. M. R. Ganjali, J. Ravanshad, M. Hosseini, M. Salavati-Niasari, M. R. Pourjavid, M. R. Baezzat, Novel Dy(III) sensor based on a new bis-pyrrolidene schiff's base. *Electroanalysis*. 16(2004), 1771-1776.