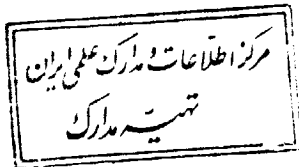


۱۳۷۴ / ۳ / ۱۳



دانشگاه تربیت معلم تهران

دانشکده علوم

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

موضوع:

تعیین ضرایب گزینش پذیری و ضریب جمله

لگاریتمی برای الکتروود غشایی

استاد راهنما: آقای دکتر غلامحسین نفیسی

استاد مشاور: آقای دکتر سید واقف حسین

نگارش:

جواد بیدگلی

بهمن ۱۳۷۳

سپاسگزاری:

- کارهای عملی این پایان نامه در آزمایشگاه دوره کارشناسی ارشد گروه آموزشی شیمی دانشگاه تربیت معلم تهران و تحت نظر جناب آقای دکتر غلامحسین نفیسی و با راهنمایی آقای دکتر واقف حسین انجام گرفته است. بر خود لازم میدانم که از زحمات بی دریغ این اساتید و نیز مدیر محترم گروه آقای دکتر شکروی که در به ثمر رساندن این پروژه مرایاری کرده اند سپاسگزاری نمایم.

- سپاس من تقدیم به آقایان دکتر نوجوان ، دکتر بیرقی و خانم دکتر چالوسی که با بذل محبت و صرف وقت دآوری این رساله را بعهدہ گرفته اند.

- از پرسنل گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم و پرسنل پژوهشکده الکترونیک پژوهشگاه علوم و تکنولوژی دفاعی که هر یک بنحوی مرا در انجام کارهایم یاری کرده اند تشکر و قدردانی می نمایم.

تقدیم به :

پدر و مادرم آنانکه در راه تربیت و تحصیل
من سختیها و رنجهای زیادی کشیده اند و در
تمامی مراحل زندگی دعای خیرشان بدرقه
راهم بوده است.

تقدیم به :

همسر مهربانم که در طول زندگی همواره
یار و مشوق من بوده و مرا در راه رسیدن
به کمال که هدف آفرینش می باشد همراهی
می کند.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

صفحه	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	پیشگفتار
	بخش اول: اصول نظری
	فصل اول: پیدایش پتانسیل الکترودی-روابط ترمودینامیکی
۲	۱-۱-۱) ماهیت اختلاف پتانسیل در دو طرف مرز فازها-سینیک پتانسیل الکترو
۵	۲-۱-۱) ترمودینامیک پتانسیل الکترودی-رابطه نرنست
۶	۳-۱-۱) الکترودهایی با غشاء یون گزین - الکتروده شیشه
۸	۴-۱-۱) تعریف و دسته‌بندی الکترودهای یون گزین (I.S.E) بر طبق IUPAC
۹	۵-۱-۱) مکانیزم مبادله و خصوصیات غشاء در الکترودهای غشائی حالت جامد از نوع Ag_2S/MS
۱۱	۶-۱-۱) دامنه استفاده از نمکهای نقره جهت ساخت غشاء حالت جامد
۱۲	۷-۱-۱) مدار معادل برای الکترودهای غشائی
	فصل دوم: گزینش پذیری در الکترودهای غشائی
۱۴	۱-۲-۱) بدست آوردن معادله برای سیستمهای دوجزئی
۱۶	۲-۲-۱) مفهوم ضریب گزینش پذیری و ضریب جمله لگاریتمی معادله نرنست
۱۷	۳-۲-۱) اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری K_{ij}^{pot}
۱۹	۴-۲-۱) شناسائی مزاحمها برای الکتروده غشائی بر اساس سولفید
۲۰	۵-۲-۱) تفسیر نظری ضرایب گزینش پذیری
	فصل سوم: کلیاتی در مورد کاربردهای آنالیتکی سلکتوردها
۲۲	۱-۳-۱) روش مستقیم

صفحه	فهرست مطالب
۲۵	۱-۲-۲) رسم منحنی کالیبراسیون
۲۵	۱-۲-۲) تهیه بافرهای فلزی
۲۷	۱-۲-۴) روش غیر مستقیم
	فصل چهارم: ساخت سلکترودها
۲۹	۱-۴-۱) روشهای تهیه مواد غشاء بر اساس Ag_2S/pbs
۳۰	۱-۴-۲) روشهای ساخت غشاء
۳۲	۱-۴-۳) نصب غشاء
۳۲	۱-۴-۴) ابعاد الکتروده
	بخش دوم: کارهای عملی
	فصل پنجم: ساخت سلکتروده سرب
۳۳	۲-۵-۱) تهیه مواد فعال Ag_2S/pbs
۳۴	۲-۵-۲) تهیه قرص پرس شده
۳۶	۲-۵-۳) مشخصات مورد نیاز برای قرص پرس شده و راه رسیدن به آنها
۳۷	۲-۵-۴) بحث و نتایج
۳۸	۲-۵-۵) پولیش و نصب غشاء
۳۸	۲-۵-۶) اندازه الکتروده
۳۸	۲-۵-۷) ساخت الکتروده نقره-نقره کلرید
۳۹	۲-۵-۸) اندازه گیری مقاومت غشاء
۴۰	۲-۵-۹) اجزاء سلکتروده سرب

فهرست مطالب

صفحه

فصل ششم:

۴۱	۱۱-۶-۲ رسم منحنی کالیبراسیون در محلولهای بافری نشده-طرز عمل
۴۲	۱۲-۶-۲ اثر گذشت زمان بر پاسخدهی الکتروود
۴۲	۱۳-۶-۲ اندازه گیری ضریب گزینش پذیری سلکتروود ساخته شده
۴۲	۱۴-۶-۲ اثر PH روی پاسخدهی سلکتروود سرب
۴۴	۱۵-۶-۲ بکارگیری سلکتروود سرب در تیتراسیونها-روش غیر مستقیم
۵۴	۱۶-۶-۲ بحث و نتیجه گیری
۵۹	مراجع
۶۱	دفترچه راهنمای سلکتروود سرب

چکیده :

به منظور ارزیابی ضریب گزینش پذیری الکترودهای غشائی حالت جامد یک سلکتروود سرب ساخته می شود و در این راستا ابتدا مواد فعال غشاء سلکتروود که Ag_2S و PbS می باشد با رسوب گیری از مخلوط محلولهای نیترات نقره 0.056 مولار و نیترات سرب 0.012 مولار توسط Na_2S تهیه می شود. اساس رسوب گیری به روش ریش نیترو^(I) انجام می گیرد. پس از جدا کردن و شستشو، رسوب خشک شده و تحت فشار 9000 کیلو پاسکال بر سانتیمتر مربع و دمای 145 سانتیگراد توسط سل مخصوص تهیه قرص در دستگاه اسپکتروسکوپی IR بصورت دیسک درآورده می شود و در انتهای تیوب شیشه ای جا سازی می گردد و از آن الکترودی در اندازه الکترودهای تجارتي ساخته می شود. پس از پولیش کردن سطح غشاء و ویژگیهای الکترو شیمیایی الکتروود مانند پایداری، رنج پاسخدهی، اثر PH و ویژگیهای الکترو آنالیتیکی آن بررسی می گردد. که با نتایج حاصله توسط دیگر متخصصین مقایسه می گردد. الکتروود در گستره PPb از $10^{-1/2}$ تا $10^{-4/6}$ پاسخ نرنستی دارد و در نهایت ضریب گزینش پذیری در محیطهای دارای کادمیم (II)، مس (II)، نقره (I)، جیوه (II) و آهن (II) ارزیابی می گردد، که در کلیه موارد نتایج رضایت بخش است.

پیشگفتار :

پایان نامه حاضر در مورد ارزیابی ضریب گزینش پذیری یکی از الکترودهای حالت جامد یون گزین تهیه شده و شامل دو بخش نظری و عملی می باشد. در بخش نظری، مختصری در مورد پیدایش پتانسیل الکترودی و بحث در مورد اصول و تئوریهای گزینش پذیری، مثال بافرها و تهیه مواد فعال در ساخت سلکتروود آورده شده است.

بخش عملی شامل کارهایی است که توسط محقق در آزمایشگاه انجام گرفته است. در این بخش کارهای مربوط به تهیه مواد فعال، ساخت الکتروود، آماده سازی الکتروود و تهیه الکتروود مرجع نقره - نقره کلرید آورده شده است و پس از آن آزمایشهای مربوط به ارزیابی الکتروشیمیایی و الکتروآنالیتیکی سلکتروود سرب توضیح داده شده است. و در آخر ضریب گزینش پذیری الکتروود نسبت به یونهای Fe^{+2} و Ag^+ ، Hg^{+2} ، Cu^{+2} ، Cd^{+2} تعیین شده است که در هر مورد جداول و نمودار داده ها در پایان آورده شده است.

فصل اول: پیدایش پتانسیل الکترودی-روابط ترمودینامیکی

۱-۱-۱- ماهیت اختلاف پتانسیل در دو طرف مرز فازها

(سینتیک پتانسیل الکترودی)

اختلاف پتانسیل بین دو طرف سطح جدائی فازها، بوسیله عوامل مختلفی تولید می‌شود که یکی از علل آن مبادله بار می‌باشد. وقتی دو فاز با یکدیگر تماس حاصل می‌کنند، بارها در یک جهت شروع به رخنه کردن در سطح جدائی می‌کنند و این امر باعث می‌شود که اضافه باری با علامت معین در یک طرف سطح جدائی و کاهش همان نوع بار در طرف دیگر پدیدار شود. چنین مبادله ناهماهنگی باعث تشکیل لایه مضاعف الکتریکی می‌شود. و اختلاف پتانسیلی بوجود می‌آورد. این موضوع بر سینتیک مبادله بار اثر می‌گذارد و به هم تراز کردن سرعت انتقال ذرات باردار در دو جهت کمک می‌کند. چون اختلاف پتانسیل افزایش پیدا می‌کند لحظه‌ای فرا می‌رسد که بعد از آن انتقال بیشتر ذرات باردار از یک فاز به فاز دیگر عملی نشده و سرعت در دو جهت برابر می‌شود. این مقدار اختلاف پتانسیل با تعادل بین فازها مطابقت دارد که در آن پتانسیل‌های شیمیایی ذرات باردار، در هر دو فاز برابر می‌باشند. یونهای مثبت و منفی و نیز الکترونها می‌توانند در مبادله بین دو فاز شرکت کنند. و چون این ذرات از یک فاز به فاز دیگر می‌روند پس مسئول ظاهر شدن اختلاف پتانسیلی هستند که با ماهیت فازهای مجاور مربوط می‌شود. برای سطح جدائی فلز خلاء یا دو فلز مختلف معمولاً الکترونها نقش چنین ذراتی را بهمه دارند. در مورد سطح جدائی فلز و محلول نمک آن کاتیونهای فلزی در مبادله شرکت می‌کنند. اختلاف پتانسیل در دو طرف سطح جدائی شیشه و محلول یا بین رزین یونی و محلول از مبادله‌ای ناشی می‌شود که بین دو نوع یون با بار یکسان صورت می‌گیرد.

دومین علتی که باعث اختلاف پتانسیل می شود، نامتعادل بودن انتقال ذرات با بار مخالف از یک فاز به فاز دیگر است، که باعث پتانسیل نفوذی می شود. عامل سوم در پیدایش اختلاف پتانسیل تمایل ذرات بی بار قطبی برای جذب جهت دار به نزدیکی مرز بین دو فاز است. در جذب جهت دار یکی از دو سر مولکول قطبی، مقابل سطح جدائی و سر دیگر در فازی قرار می گیرد که مولکول به آن تعلق دارد. نظریات مختلفی در مورد پیدایش اختلاف پتانسیل آمده است که ما بطور مختصر به نظریه لانژ و تنوری پیزاروسکی و ایزگاریشو [1] اشاره می کنیم. بر طبق نظریه لانژ پتانسیل کالوانی بین دو فاز α و β حاصل جمع سه پتانسیل است.

$$g_{\alpha\beta} = g_q + g_s + g_{dip}$$

که در آن:

g_q : مربوط به انتقال ذرات باردار از یک فاز به فاز دیگر

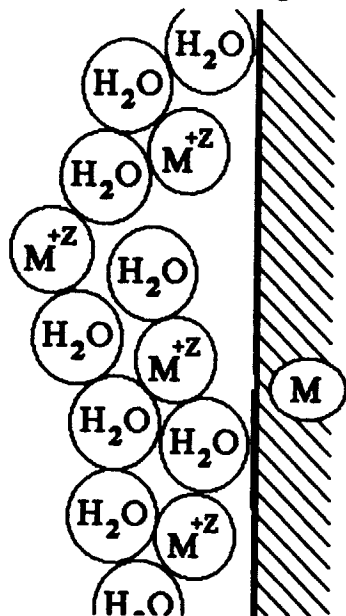
g_s : پتانسیل ناشی از جذب سطحی مخصوص یونها

g_{dip} : پتانسیل دو قطبی است که از جذب جهت دار مولکولهای قطبی در

مرز فازها نتیجه می شود بر طبق نظریه ایزگاریشو همانطوریکه در شکل (1)

دیده می شود. پتانسیل الکتروود به قدرت پیوند یون در فلز و انرژی نیدراتاسیون

یون نیز مربوط می شود. شکل (1)



$$M = M^{Z+} + Ze \quad (1)$$

$$M^{Z+} + xL = ML_x^{Z+} \quad (2)$$

$$M + xL = ML_x^{Z+} + Ze$$

مدل ایزگاریشو برای سطح جدایی
محلول فلز به هنگام تشکیل
اختلاف پتانسیل

این نظریه مکانیزم پیدایش پتانسیل الکترودی را بر اساس سولواتاسیون می‌داند. و می‌گوید در سطحی از فلز که مقابل محلول قرار می‌گیرد. هم یونهای فلزی و هم مولکولهای آب جذب شده را می‌توان پیدا کرد. یونهای فلزی می‌توانند از محلول آبی وارد فاز فلزی شوند [رابطه (۲)] و پوشش نیدراتاسیون را از دست بدهند و جای خود را در شبکه بلورین اشغال نمایند. همزمان مولکولهای آب (و یا حلال دیگر) که به راههای مختلف در سطح جدائی جذب و جهت‌دار می‌شوند. می‌توانند با یونهای موجود در فلز وارد عمل شوند. [رابطه (۱)] و آنها را در بعضی شرایط از شبکه خارج نمایند. بنابراین پتانسیل الکترودی به قدرت پیوند یون در فلز و انرژی نیدراتاسیون یون مربوط می‌شود. درستی این نظریه زمانی به اثبات می‌رسد. که پتانسیل الکترودی از حلالی به حلال دیگر تغییر نماید. و آزمایشات نشان می‌دهد که پتانسیل الکترودی از حلالی به حلال دیگر تغییر می‌نماید.

۱-۱-۲ ترمودینامیک پتانسیل الکترودی-رابطه نرنست

واکنش شیمیایی که در یک سلول الکترودی شیمیایی صورت می‌گیرد را

می‌توان بصورت زیر نوشت:



که A, B, C, D علامت واکنشگرها و a, b, c, d تعداد استکیومتری آنها

می‌باشند.

برای این رابطه تعادلی می‌توان نوشت:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2)$$

/ ۶ /

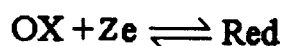
اما سیستم‌های الکتروشیمیایی در حالت نزدیک به بازگشتی عمل می‌کنند.

$\Delta G = -W_{\max}$ و اما کار آنها الکتریکی است $w = ZFE$ پس $\Delta G = -ZFE$ و اگر در رابطه (۲) مقدار معادل قرار دهیم.

$$-ZFE = -ZFE^{\circ} + RT \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

این رابطه برای نیمه سل و واکنش آن نیز بکار می‌رود. معادله واکنش

الکترودی را می‌توان چنین نوشت:



اگر رابطه e.m.f سلول را برای این واکنش نیمه سل بکار ببریم خواهیم

داشت.

$$E_{\text{ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{ox/Red}} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{ox}}}$$

این رابطه را معادله نرنست گویند.

- رابطه نرنست را می‌توان بر اساس استدلال نرنست در مورد چگونگی

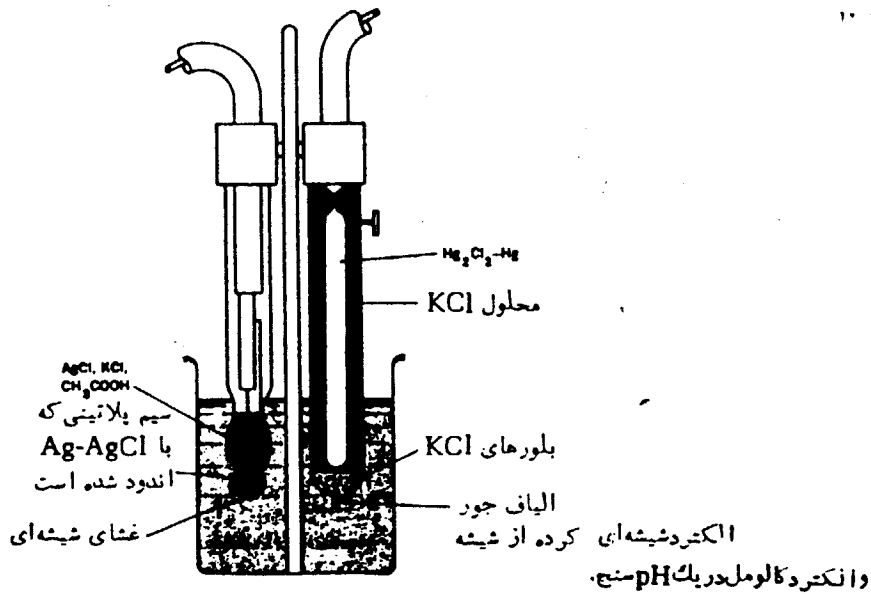
پیدایش پتانسیل الکترودی بدست آورد.

۱-۱-۲- الکترودهای با غشاء یون گزین-الکترودهای شیشه

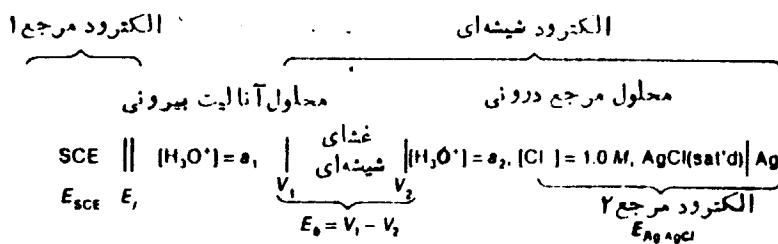
تاکنون الکترودهای زیادی با غشاء یون گزین شناخته شده‌اند و الکترودهای

شیشه که یکی از رایجترین وسایل الکتروشیمیایی برای تعیین PH محلولهاست،

از جمله الکترودهای یون گزین است. مجموعه الکترودهای یک سلول که برای تعیین PH بکار می‌رود و حاوی الکتروده شیشه معمولی است در شکل (۲) نشان داده شده است و معرفی آن با علائم شیمیایی بصورت شکل (۲) است.



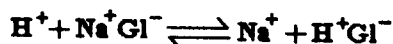
شکل (۲)



ندودار شمای یک سلول شیشه/کالومل برای اندازه گیری pH

شکل (۲)

وقتی این الکتروود وارد محلول دارای یون H^+ شود. واکنش مبادله‌ای زیر در آن انجام می‌شود.



جامد محلول جامد محلول

که در آن GI^- نماینده محل پیوند کاتیون در شیشه است.

پتانسیل الکتروود شیشه از رابطه $E = E^0 + \frac{RT}{F} \log \frac{a_{H^+}}{a_{Na^+}}$ بدست می‌آید.

۱-۱-۱) تعریف و دسته‌بندی الکتروودهای یون گزین (I.S.E) بر طبق

IUPAC

تعریف: اصطلاح الکتروود یون گزین (I.S.E)^(۱) برای گستره‌ای از الکتروودهای غشائی بکار می‌رود که بطور انتخابی به یک (یا چند) گونه یونی در حضور یونهای دیگر پاسخ انتخابی می‌دهد.

کمیته IUPAC از نظر دسته‌بندی الکتروودهای یون گزین (I.S.E) را به

دو نوع زیر تقسیم می‌کند [11]

۱) الکتروودهای نوع اول^(۲)

۱- الکتروودهای کریستالی

الف- با غشاء همگن^(۳) - مثل تک بلور LaF_3 یا مخلوط پلی کریستالها

مانند Ag_2S/pbs و Ag_2S/AgI و ...

ب- با غشاء ناهمگن^(۴) موقعیکه مواد فعال با یک زمینه^(۵) بی اثر مخلوط

شده باشند. مانند AgI که با پلی اتیلن یا لاستیک سیلیکن مخلوط شده است.

1- Ion - Selective Electrode

2- Primary Electrodes

3- Homogeneous membrane

4- Heterogeneous membrane

5- Matrix

۲- الکترودهای غیر کریستالی

مانند شیشه‌های متخلخل، فیلترهای خلل و فرج‌دار، پلی‌وینیل کلراید (PVC) و غیره که ممکن است با نگهدارنده یا بدون نگهدارنده ساخته شده باشند.

الف- با زمینه^(۱) سخت مانند الکتروشیشه متخلخل پاسخ دهنده به Na^+
ب- الکترودها با حامل‌های متحرک که ممکن است بار مثبت، منفی یا خنثی داشته باشند مانند کاتیون‌های آمینهای چهارتایی، آنیون تترا فنیل بورات و والینومایسین.

(II) - الکترودهای حساس شده^(۲)

الف- الکترودهای حساس به گاز، مثل الکترودهای حساس به CO_2
ب- الکترودها با بستر آنزیمی مثل الکترودهای اوره-اوره‌آز

۱-۱-۵ مکانیزم مبادله و خصوصیات غشاء در الکترودهای غشائی حالت

جامداز نوع $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MS}$

خاصیت غشاء‌های ساخته شده از $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MS}$ آن است که وقتی در محلول الکترولیت حاوی یون مناسب گذارده می‌شود، فرآیند مبادله یون در فاز مرزی آنها انجام می‌گیرد و این فرآیند سرعت به تعادل می‌رسد. جزئیات دقیق این فرآیندها برای مواد گوناگون مختلف است. و این فرآیندها می‌تواند یونی، الکترونی یا ترکیبی از آنها باشد. که آنها به نوع مواد بکار رفته مربوط می‌شود.

- نمکهای مناسب برای تهیه غشاءها باید دارای ویژگی زیر باشند یکی آن که حلالیت کمتر از 10^{-6} مولار داشته باشند. دیگر آنکه دارای هدایت الکتریکی باشند.

بحث ما بر روی نمکهای کم محلول $\text{Ag}_2\text{S}/\text{MS}$ است که مشخصه‌های