

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (تجزیه)

الکترودهای انتخابگر گرافیت و سیمی پوشانده شده جدید برای اندازه‌گیری داروی

فنیل‌افرین و یون اکسالات

توسط

سروش عبدی فر

استاد راهنما

دکتر احمد سلیمان پور

بهمن ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (تجزیه)

الکترودهای انتخابگر گرافیت و سیمی پوشانده شده جدید برای

اندازه‌گیری داروی فنیل‌افرین و یون اکسالات

توسط

سروش عبدی فر

استاد راهنما

دکتر احمد سلیمان پور

بهمن ۱۳۸۹

به نام خدا

الکترودهای انتخابگر گرافیت و سیمی پوشانده شده جدید برای اندازه‌گیری داروی
فنیل‌افرین و یون اکسالات

به وسیله‌ی:

سروش عبدی فر

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش تجزیه)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر احمد سلیمان‌پور، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما)

دکتر مرتضی عتباتی، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور)

دکتر بهزاد آصفهانی، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور)

دکتر نیما قلعه، استادیار دانشکده فیزیک (نماینده تحصیلات تکمیلی)

بهمن ۱۳۸۹

به پاسته، عطرشار و کرمای امید بخش و بگوشتان بر مردترین روزگاران، بهترین پشتیبان است؛ به پاس
قابلیت بزرگشان که فریادرس و مستحکمردانی و ترس در پناهشان به شجاعت کویاید و به پاس مجربت های
در نشان که هرگز فروکش نزن کند

تقدیرم به

پدر و مادر عزیزم

و تقدیرم به

خواهر و برادر عزیزم

و آنان که دوستشان من دارم

رہاسک نزاری

رہتاش

موص خدارت کہ ہر تی او اول ارستگور بقول از او او باشد و آخرت، بلنگد بعد از او آخرا تہما میں ہاتھ، اش موص خدارت کہ خود را بہا شناسند و از نعتیہ نیابت کشای شب بلکہ ہام کرد و از درہای نانہ تہمای عدم بہ رو بہ تیش، برما کوشوں رتا یش کہ در طول عمر در شمار بندگان رتا یش نزار حق باشیم و از خاصانی کہ بہ مقام عہد و رضاء و فحش نوا بہت یافتند، کوی بہت بریم.

رہاس و قدر دانی فراوان خدرت پدر و مادر کرامت ام او لدین و صافین آم و نگران زندگم، آنان کہ امروزم را مدیون سال ہمہ و ایثارشان ہر ہم.

رہاس و قدر دانی فراوان از زحمات بنیخ و تلاش ہای بنوقہ استا و ہر ندم جناب آتقی دکتربلہ مالکی و ہر تہمای انجام این پروژہ بار ہما میں ہای رنخ کشای ایہ جانب ہودہ اند.

چکیده

الکترودهای انتخابگر گرافیت و سیمی پوشانده شده جدید برای اندازه‌گیری داروی

فنیل‌افرین و یون اکسالات

به وسیله‌ی:

سروش عبدی فر

تهیه الکترودهای غشایی گرافیت پوشانده شده جدید برای اندازه‌گیری داروی فنیل‌افرین مورد مطالعه قرار گرفته است. این الکترودها بر اساس استفاده از کمپلکس تجمع یون، کاتیون فنیل-افرین هیدروکلراید با آنیون تترافنیل‌بورات به عنوان مراکز تعویض یون در غشاء پلیمری ساخته شده است. این حسگر پاسخی سریع، پایدار و تکرارپذیر با شیب 59.0 ± 0.3 برای فنیل‌افرین هیدروکلراید در محدوده غلظتی $M \times 10^{-6}$ تا $M \times 10^{-2}$ و محدوده $pH = 3.5-8.0$ از خود نشان می‌دهد. الکترودهای پیشنهادی دارای زمان پاسخگویی سریع و حد تشخیص $M \times 10^{-6}$ می‌باشد. اندازه‌گیری فنیل‌افرین در قرص سرماخوردگی بزرگسالان، قطره استریل چشمی و نمونه سرم خون توسط این الکترودها انجام شده که نتایج بدست آمده بصورت خوبی با مقادیر واقعی مطابقت دارد.

سه کمپلکس متفاوت شیف باز روی برای بررسی قابلیت آنها به عنوان حامل آنیون در الکترودها غشاء مایع سیسم پوشانده شده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. الکترودهای سیسم پوشانده شده اصلاح شده با کمپلکس شیف باز C_2 در شرایط بهینه، شیب نرنستین 29.0 ± 0.3 در محدوده خطی $M \times 10^{-7}$ تا $M \times 10^{-3}$ از یون اکسالات و حد آشکارسازی $M \times 10^{-7}$ را نشان می‌دهد. الکترودهای پیشنهادی دارای زمان پاسخگویی سریع (8 s)، تکرارپذیری مطلوب و طول عمر خوب (بیشتر از 2 ماه) می‌باشد. پاسخ پتانسیومتری الکترودها مذکور در محدوده $pH = 2.5-7.0$ مستقل از pH محلول آزمایشی است. الکترودهای انتخابگری خوبی برای یون اکسالات در مقایسه با بسیاری از آنیونهای معمول دیگر دارد. الکترودها تهیه شده در اندازه‌گیری یون اکسالات در آب معدنی و همچنین به عنوان شناساگر در تیتراسیون رسوبی بکار رفته است که نتایج بدست آمده رضایت بخش می‌باشد.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول - مقدمه.....	۲.....
۱-۱ مقدمه‌ای بر الکترودهای انتخابگر یون.....	۲.....
۲-۱ مزیت‌های الکترودهای انتخابگر یون.....	۴.....
۳-۱ اصول اندازه‌گیری پتانسیومتری.....	۵.....
۱-۳-۱ الکترودهای شاهد یا مرجع.....	۶.....
۱-۱-۳-۱ الکترو کالومل.....	۶.....
۲-۱-۳-۱ الکترو د نقره- کلرید نقره.....	۷.....
۲-۳-۱ الکترودهای شناساگر.....	۷.....
۴-۱ طبقه بندی الکترودهای غشایی.....	۷.....
۱-۴-۱ الکترو د با غشاء حالت جامد.....	۹.....
۱-۱-۴-۱ الکترو د با غشاء جامد همگن.....	۱۰.....
۱-۱-۴-۱ الکترو د با غشای تک کریستالی یا تک بلوری.....	۱۰.....
۲-۱-۴-۱ الکترو د با غشاء چند کریستالی فشرده.....	۱۰.....
۲-۱-۴-۱ الکترو د با غشاء جامد ناهمگن.....	۱۱.....
۱-۲-۴-۱ غشاء با بافت لاستیک سیلیکونی.....	۱۱.....
۲-۲-۴-۱ غشاء با بافت گرافیت یا کربن.....	۱۱.....
۲-۴-۱ الکترو د غشای پلیمری با اتصال جامد.....	۱۲.....
۳-۴-۱ الکترو د پوشانده شده.....	۱۳.....
۴-۴-۱ الکترودهای با غشاء شیشه.....	۱۴.....
۵-۴-۱ الکترودهای با غشاء حساس به گاز.....	۱۵.....
۶-۴-۱ الکترودهای آنزیمی.....	۱۶.....
۷-۴-۱ غشاهای مایع.....	۱۷.....
۱-۷-۴-۱ الکترودهای غشاء مایع بر اساس تبادلگرهای آلی یونی.....	۱۸.....
۲-۷-۴-۱ الکترودهای غشاء مایع بر اساس حامل‌های بدون بار.....	۱۹.....
۵-۱ اجزاء تشکیل دهنده غشاء.....	۲۰.....

.....	۱-۵-۱ حامل یون.....
۲۳.....	۲-۵-۱ بافت پلیمری.....
۲۴.....	۳-۵-۱ پلاستی سایزر یا حلال غشاء.....
۲۵.....	۴-۵-۱ افزودنی یونی.....
۲۷.....	۶-۱ مکانیسم پاسخ دهی.....
.....	۷-۱-۲۹ گزینش پذیری.....
(.....) $1N-E30$ -۷-۱-۱ روش نیکولسکی- آیزنمن)
۳۱.....	۲-۷-۱ گزینش پذیری جدید.....
..... $132-7-3$ روش های تعیین ضریب گزینش
..... $32(SSM)$ -۷-۳-۱ روش های محلول مجزا
..... $33(FIM)$ -۷-۳-۲ روش یون مزاحم ثابت
..... $34(FPM)$ -۷-۳-۳ روش یون اصلی ثابت
(.....) $35(MSM)$ -۷-۳-۴ روش محلول مختلط)
..... $35(MPM)$ -۷-۳-۵ روش پتانسیل همنا شده
۳۷.....	۸-۱ حد تشخیص.....
۳۹.....	۹-۱ محدوده‌ی اندازه گیری.....
۴۰.....	۱۰-۱ زمان پاسخ دهی.....
..... 42 pH -۱۱ اثر
۴۲.....	۱۲-۱ طول عمر غشاء.....

۴۳..... فصل دوم - مواد و روش‌ها.....

۴۴.....	۱-۲ مواد مورد استفاده.....
۴۵.....	۲-۲ تهیه حامل‌های یون.....
۴۵.....	۱-۲-۲ تهیه مبادله کننده یون جهت الکتروود انتخابگر فنیل‌افرین.....
۴۶.....	۲-۲-۲ تهیه کمپلکس‌های شیف باز جهت الکتروود انتخابگر اکسالات.....
۴۷.....	۳-۲ تهیه الکتروودها.....
۴۷.....	۱-۳-۲ الکتروود غشایی پوشانده شده گرافیت انتخابگر فنیل‌افرین.....
۴۸.....	۲-۳-۲ الکتروود انتخابگر سیم پوشانده شده برای یون اگزالات.....
۴۸.....	۴-۲ دستگاه‌ها.....
..... $emf49$ -۲-۵ اندازه گیری
..... $pH49$ -۲-۶ تنظیم
۴۹.....	۷-۲ تعیین ضریب انتخابگری.....

۵۰..... فصل سوم - بحث و نتیجه‌گیری.....

۵۱..... بخش اول.....

۵۱	۱-۳ الکتروود انتخابگر فنیل‌اِفرین.....
۵۱	۱-۱-۳ مقدمه.....
۵۳	۲-۱-۳ مطالعات پتانسیومتری اولیه.....
۵۴	۳-۱-۳ بهینه کردن اجزاء غشاء.....
۵۴	۱-۳-۱-۳ بهینه کردن مبادله کننده.....
۵۵	۲-۳-۱-۳ بهینه کردن نرم‌کننده.....
۵۵	۳-۳-۱-۳ بهینه کردن افزودنی یونی.....
۵۸	۴-۱-۳ مشخصات پاسخ پتانسیلی الکتروود غشایی گرافیت پوشانده شده.....
pH۶۱ ۵-۱-۳ تاثیر
۶۱	۶-۱-۳ محاسبه ضرایب انتخابگری.....
۶۴	۷-۱-۳ تاثیر حلال‌های غیر آبی بر عملکرد الکتروود انتخابگر فنیل‌اِفرین.....
	- سایکلودکستین بر عملکرد الکتروود..... α و β ۸-۱-۳ بررسی تاثیر
۷۰	۹-۱-۳ کاربرد تجزیه‌ای.....
۷۲	۱۰-۱-۳ نتیجه‌گیری.....
۷۴	بخش دوم
۷۴	۲-۳ الکتروود انتخابگر یون اکسالات.....
۷۴	۱-۲-۳ مروری بر الکتروودهای آنیونی.....
۷۵	۲-۲-۳ الکتروود غشای مایع برای یون اکسالات.....
۷۷	۳-۲-۳ مطالعات پتانسیومتری اولیه.....
۸۰	۴-۲-۳ بهینه کردن اجزاء غشاء.....
۸۱	۱-۴-۲-۳ بهینه کردن حامل یون.....
۸۲	۲-۴-۲-۳ بهینه کردن نرم‌کننده.....
۸۲	۳-۴-۲-۳ بهینه کردن نانو گرافیت.....
۸۳	۴-۴-۲-۳ بهینه کردن افزودنی یونی.....
۸۵	۵-۲-۳ مشخصات پاسخ پتانسیلی الکتروود سیمی پوشانده شده.....
pH۸۹ ۶-۲-۳ روی پاسخ پتانسیلی الکتروود سیم پوشانده شده
۸۹	۷-۲-۳ محاسبه ضرایب انتخابگری.....
۹۲	۸-۲-۳ کاربرد تجزیه‌ای.....
۹۴	۹-۲-۳ نتیجه‌گیری.....
۹۵	مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه.....
جدول (۱-۱-۳) درصد و ترکیب اجزاء غشاء الکتروُد غشایی پوشانده شده گرافیت.....۵۷	
جدول (۲-۱-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروُد انتخابگر فنیل‌اِفرین در محلول PE باغلظت M^{-3} $1/0 \times 10$	
مدت	به
۳ ساعت.....۵۹	
جدول (۳-۱-۳) پاسخ پتانسیلی متناوب الکتروُد در محلول‌های M^{-3} و $1/0 \times 10^{-3} M^{-4}$ $1/0 \times 10$۶۰	
جدول (۴-۱-۳) شیب منحنی کالیبراسیون الکتروُد گرافیت پوشانده شده در زمان‌های آماده- سازی	
متفاوت.....۶۰	
جدول (۵-۱-۳) ضرایب انتخابگری برای الکتروُد انتخابگر غشای پوشانده شده‌ی گرافیت فنیل اِفرین.....۶۲	
جدول (۶-۱-۳) ضرایب انتخابگری و مشخصات پاسخ پتانسیلی الکتروُد‌های مختلف انتخابگر فنیل	
اِفرین.....۶۳	
جدول (۷-۱-۳) مقایسه حد تشخیص الکتروُد گرافیت پوشانده شده با سایر روش‌های اندازه- گیری	
گزارش شده‌ی	دارو.....۶۴
جدول (۸-۱-۳) تاثیر حلال‌های غیرآبی بر عملکرد الکتروُد انتخابگر فنیل- اِفرین.....۶۵	
جدول (۹-۱-۳) نتایج حاصل از اندازه‌گیری فنیل‌اِفرین در قرص سرماخوردگی و قطره استریل	
چشمی.....۷۱	
جدول (۱۰-۱-۳) نتایج حاصل از باز یافت داروی فنیل‌اِفرین هیدروکلراید در سرم خون.....۷۲	

جدول (۱-۲-۳) درصد و ترکیب اجزای غشاء الکتروود سیمی پوشانده شده انتخابگر یون اکسالات.....۸۵

جدول (۲-۲-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود انتخابگر یون اکسالات در محلول با غلظت M^{-3} و $1/0 \times 10$

به مدت ۳ ساعت.....۸۷

جدول (۳-۲-۳) پاسخ پتانسیلی متناوب الکتروود اکسالات در محلول های M^{-3} و $1/0 \times 10$ و M^{-4}

..... $1/0 \times 10$ ۸۸

جدول (۴-۲-۳) شیب منحنی کالیبراسیون الکتروود گرافیت پوشانده شده در زمان های آماده سازی

متفاوت.....۸۸

جدول (۵-۲-۳) ضرایب انتخابگری برای الکتروود سیم پوشانده شده اکسالات ساخته شده براساس کمپلکس شیف باز روی C_2

..... ۹۰

جدول (۶-۲-۳) ضرایب انتخابگری و مشخصات پاسخ پتانسیلی الکتروود های مختلف انتخابگر

اکسالات..... ۹۱

جدول (۷-۲-۳) مقایسه حد تشخیص الکتروود سیمی پوشانده شده اکسالات با سایر روش های اندازه گیری اکسالات گزارش شده-

..... ۹۲

جدول (۸-۲-۳) نوع و غلظت یون های موجود در آب های معدنی..... ۹۳

جدول (۹-۲-۳) نتایج حاصل از اندازه گیری اکسالات در آب های معدنی مختلف..... ۹۳

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه
شکل (۱-۱) نمایش سل پتانسیومتری برای اندازه‌گیری توسط الکترودهای انتخابگر یون.....	۶
شکل (۲-۱) الکترودهای غشای پلیمری با اتصال جامد.....	۱۳
شکل (۳-۱) شماتیک الکترودهای سیمی پوشانده شده.....	۱۴
شکل (۴-۱) نمایش تعادل بین نمونه، غشاء انتخابگر یون و محلول داخلی.....	۱۸
شکل (۵-۱) دیاگرام مکانیسم پاسخ برای ISE غشاء مایع.....	۱۹
شکل (۶-۱) تعیین ضریب گزینش پذیری به روش یون مزاحم ثابت (FIM).....	۳۴
شکل (۷-۱) محاسبه ضرایب گزینش پذیری به روش یون اصلی ثابت (FPM).....	۳۵
شکل (۸-۱) حد تشخیص برای یک الکترودهای یون‌گزین مطابق توصیه IUPAC.....	۳۸
شکل (۱-۲) ساختار داروی فنیل‌افرین برای ساخت الکترودهای انتخابگر فنیل-افرین.....	۴۵
شکل (۲-۲) ساختار کمپلکس شیف باز برای ساخت الکترودهای یون اکسالات.....	۴۵
شکل (۱-۱-۳) ساختار داروی فنیل-افرین.....	۵۱
شکل (۲-۱-۳) پاسخ پتانسیومتری الکترودهای ساخته شده با درصد‌های مختلف حامل-یون.....	۵۵
شکل (۳-۱-۳) پاسخ پتانسیومتری الکترودهای ساخته شده با نرم‌کننده‌های مختلف.....	۵۶
شکل (۴-۱-۳) پاسخ پتانسیومتری الکترودهای ساخته شده با درصد‌های مختلف افزودنی یونی.....	۵۶

شکل (۳-۱-۵) منحنی کالیبراسیون برای الکتروود غشایی پوشانده شده گرافیت با PETPB.....۵۸

شکل (۳-۱-۶) زمان پاسخ‌دهی برای الکتروود انتخابگر فنیل-اِفرین.....۵۹

شکل (۳-۱-۷) تاثیر pH بر پاسخ الکتروود انتخابگر فنیل-اِفرین در دو غلظت متفاوت.....۶۱

شکل (۳-۱-۸) تاثیر حلالهای غیر آبی (V/V) ۱۰٪ بر پاسخ پتانسیلی الکتروود انتخابگر فنیل-اِفرین.....۶۶

شکل (۳-۱-۹) تاثیر حلالهای غیر آبی (V/V) ۲۰٪ بر پاسخ پتانسیلی الکتروود انتخابگر فنیل-اِفرین.....۶۶

شکل (۳-۱-۱۰) تاثیر حلالهای غیر آبی (V/V) ۳۰٪ بر پاسخ پتانسیلی الکتروود انتخابگر فنیل-اِفرین.....۶۷

شکل (۳-۱-۱۱) پاسخ پتانسیلی الکتروود انتخابگر فنیل-اِفرین (۱) در غیاب و در حضور (۲) α و β -سایکلودکستین به غلظت M^{-۳} ۱/۰×۱۰.....۶۹

شکل (۳-۱-۱۲) منحنی $\frac{1}{v}$ در مقابل $\frac{1}{m_1}$ برای برهم‌کنش بین فنیل-اِفرین هیدروکلراید و α -سایکلودکستین.....۶۹

شکل (۳-۱-۱۳) منحنی $\frac{1}{v}$ در مقابل $\frac{1}{m_1}$ برای برهم‌کنش بین فنیل-اِفرین هیدروکلراید و β -سایکلودکستین.....۷۰

شکل (۳-۱-۱۴) منحنی مشتق اول و تیتراسیون ۲۰ میلی لیتر فنیل-اِفرین هیدروکلراید با $1/0 \times 10^{-3}$ M تترافنیل‌بورات $M^{-۲}$۷۱

شکل (۳-۲-۱) کمپلکس‌های شیف باز روی استفاده شده در تهیه الکتروود انتخابگر اکسالات.....۷۷

شکل (۳-۲-۲) پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای غشای مایع با کمپلکس‌های شیف باز (۸/۲٪) یون به اکسالات.....۷۸

شکل (۳-۲-۳) پاسخ پتانسیومتری الکتروود غشای مایع با کمپلکس شیف باز (۰.۲/۸) به آنیون- های

مختلف.....۷۹

شکل (۴-۲-۳) طیف UV/Vis محلول $1/0 \times 10^{-4}$ M کمپلکس شیف باز روی در حلال

استونیتریل.....۸۰

شکل (۵-۲-۳) پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای ساخته شده با درصدهای مختلف حامل یون

C₂.....۸۱

شکل (۶-۲-۳) پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای ساخته شده با نرم کننده های

مختلف.....۸۲

شکل (۷-۲-۳) پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای ساخته شده با درصدهای مختلف نانو

گرافیت.....۸۳

شکل (۸-۲-۳) پاسخ پتانسیومتری الکتروودهای ساخته شده با درصدهای مختلف افزودنی

یونی.....۸۴

شکل (۹-۲-۳) منحنی کالیبراسیون برای الکتروود سیمی پوشانده شده با کمپلکس شیف باز

روی.....۸۶

شکل (۱۰-۲-۳) منحنی زمان پاسخ دهی برای الکتروود انتخابگر یون اکسالات در محدوده

غلظتی

$1/0 \times 10^{-5}$ M تا $1/0 \times 10^{-3}$ M

.....۱/۰×۱۰^{-۵}.....۸۷

شکل (۱۱-۲-۳) تاثیر pH بر پاسخ الکتروود انتخابگر اکسالات در دو

غلظت.....۸۹

شکل (۱۲-۲-۳) تیتراسیون ۲۰ ml محلول اکسالات ($1/0 \times 10^{-3}$ M) با محلول کلرید کلسیم

M

.....۰/۱.....۹۴

فصل اول - مقدمه

۱-۱- مقدمه‌ای بر الکترودهای انتخابگر یون

نیازهای جدید و پیشرفت انواع روش‌های تجزیه ای برای اندازه‌گیری گونه‌های مختلف در نمونه‌های پیچیده منجر شد که بسیاری از محققین تکنیک‌های پتانسیومتری جدیدی از قبیل الکترودهای انتخابگر یون (ISE)^۱ را مطرح سازند. این الکترودها در واقع یک سری ابزار تجزیه-ای نسبتاً ارزان قیمت و ساده هستند که عموماً بصورت سنسور معرفی می‌شوند. این سنسورهای پتانسیومتری، ابزار اصلی در کاربردهای الکتروشیمیایی هستند که نیروی محرکه الکتریکی^۲ (emf) را تحت شدت جریان صفر نمایش می‌دهند. در این روش‌ها که پتانسیومتری مستقیم خوانده می‌شود، emf بصورت مناسب از طریق فعالیت یک یون که می‌تواند بطور انتخابی در حضور یون‌های دیگر گزینش شود به دست می‌آید. دست یافتن به انتخابگری کافی برای اندازه‌گیری یک یون در حضور یون‌های دیگر نکته اساسی اندازه‌گیری توسط ISEs می‌باشد [۱]. انتخابگری ذاتی این الکترودها به برهمکنش خیلی زیاد بین مواد تشکیل دهنده غشاء و یون اصلی نسبت داده می‌شود.

الکترودهای انتخابگر یون سنسورهایی هستند که فعالیت یک یون خاص را در محلول توسط پتانسیومتر تبدیل به سیگنال پتانسیل الکتریکی می‌کنند. ولتاژ به طور تئوری به لگاریتم فعالیت یونی بستگی دارد که منطبق بر معادله نرنست^۳ است. الکتروود شیشه یکی از قدیمی‌ترین و معروفترین الکترودهای غشائی است. امتیاز ساخت اولین الکتروود شیشه حساس به یون هیدروژن در سال ۱۹۰۶ به کرامر^۴ داده شد که با مشاهده ایجاد یک اختلاف پتانسیل بزرگ در دو طرف غشای شیشه‌ای در تماس با محلول‌هایی با اختلاف اسیدیته‌ی بالا، این الکتروود را ابداع نمود [۲].

هر الکتروود انتخابگر یون براساس نوع غشایی که دارد وقتی در محیط آبی قرار می‌گیرد، بسته به میزان حضور یون مورد نظر و یون مزاحم، تغییری در پتانسیل ایجاد می‌کند که اساس

1- Ion selective electrodes
2- Electromotive force
3- Nernst equation
4- Cremer

ایجاد این پتانسیل در ISE ها واکنش های اکسایش و کاهش نیست، بلکه پتانسیل اتصالی است که در اثر برهمکنش یون با غشاء در دو سطح غشاء ایجاد می‌گردد. در صورتیکه فعالیت یون در سطح داخلی غشاء ثابت باشد، پتانسیل ایجاد شده مستقیماً با فعالیت گونه مورد اندازه‌گیری در محلول متناسب است.

الکترودهای انتخابگر یون در آنالیزهای پزشکی به صورت روتین برای تعیین الکترولیت‌های خون که از نظر تجاری قابل مقایسه با الکتروده شیشه هستند مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله‌ی این کاربردها می‌توان تعیین الکترولیت‌های مهم خون نظیر K^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، H^+ و Cl^- برای آگاهی از بیماری‌های مختلف را نام برد. اهمیت این الکترودها بیشتر به خاطر این است که می‌توانند جایگزین مناسبی جهت اندازه‌گیری در محیط‌های مختلف برای روش‌های پیشرفته‌ی پرهزینه و وقت‌گیر آنالیزی نظیر اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، کروماتوگرافی گاز-مایع (GLC)، اسپکتروسکوپی جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-Mass)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و ... در بافت‌های مختلف باشند.

برتری و مزیت الکترودهای انتخابگر یون نسبت به بسیاری از روش‌های دیگر عبارتند از عدم تخریب نمونه و یا تخریب بسیار کم [۳]، آشکارسازی آسان [۴] و همچنین، برخلاف بسیاری از روش‌های پیشرفته اندازه‌گیری از قبیل اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، کروماتوگرافی گاز-مایع (GLC)، اسپکتروسکوپی جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-Mass)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و ...، نیاز به ابزارآلات پیچیده و گران‌قیمت و آموزش‌های خاصی ندارند، از دقت و حساسیت بالایی برخوردار بوده و دارای توانایی اندازه‌گیری انتخابی یون‌ها در مقادیر کم نمونه می‌باشند [۵]. پیشرفت و کاربرد الکتروده انتخابگر یون به دلیل دقت، سرعت، غیرمخرب بودن و هزینه کم روش‌های تجزیه‌ای بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بعضی از روش‌های ساده‌تر تجزیه‌ای مانند UV-Vis، ولتامتری، طیف‌سنجی جذب اتمی و ... که برای تعیین غلظت‌های کم عناصر به کار می‌روند نیز ممکن است که وقت‌گیر بوده و گاه‌گاه برای آزمایشات روتین تجزیه‌ای گران‌قیمت باشند [۶].

فعالیت‌های پژوهشی جدید به پیشرفت‌های مهیجی در زمینه ISE منجر شده است که از نتایج آن بهبود تشخیص بین یون‌های مختلف (ضریب انتخابگری) به فاکتوری در حدود 10^6 تا

۱۰^{۱۰} [۷]، شناسایی سیستم‌های حامل یون جدید، و معرفی غشاءهای جدید پاسخگو به گونه‌های چند یونی مهم (مانند هپارین) یا خنثی (نظیر سورفکتانت‌ها) می‌باشد [۸].

۲-۱- مزیت‌های الکترودهای انتخابگر یون

الکترودهای انتخابگر یون دارای مزایای فراوانی می‌باشند که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱) مزیت این الکترودها، ارزان بودن و کاربرد ساده آنها می‌باشد و در گستره وسیعی از غلظت‌ها مثلاً از ۱ تا 10^{-10} مولار با گزینش‌پذیری نسبتاً بالا به خوبی کار می‌کنند [۱,۳] که این مهمترین مزیت آنهاست.

۲) اغلب این الکترودها که با بدنه لاستیکی هستند و همه الکترودهای حالت‌های جامد یا پرشده از ژل، خیلی محکم و بادوام هستند و برای هر دو زمینه آزمایشگاهی و محیطی مناسب هستند.

۳) این الکترودها برای کاربردهای دارویی و بیولوژیکی نیز سودمندند زیرا فعالیت یون‌ها را مستقیماً اندازه می‌گیرند. همچنین می‌توان آنها را در ابعاد بسیار کوچک ساخت تا برای اندازه‌گیری‌های درون‌رگی^۱ مناسب باشند [۹,۱۰].

۴) در محلول‌های نسبتاً رقیق و جایی که یون‌های مزاحم در دسرساز نباشند می‌توان خیلی سریع و آسان از الکترودهای انتخابگر یون برای اندازه‌گیری یون مورد نظر استفاده کرد. مثلاً می‌توان این الکترودها را مستقیماً درون آب رودخانه یا دریاچه وارد کرد.

۵) الکترودهای انتخابگر یون جزء یکی از چند روشی است که با آن می‌توان انواع متفاوت گونه‌های آنیونی، کاتیونی و مولکولی را اندازه‌گیری نمود [۱۱].

۶) الکترودهای انتخابگر یون می‌توانند در محلولهای آبی در گستره وسیع دمایی به کار روند. غشاهای کریستالی در محدوده 0°C تا 80°C و غشاهای پلاستیکی از 0°C تا 50°C می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

۷) از این الکترودها در تیتراسیون‌های پتانسیومتری با کارایی بالایی می‌توان استفاده کرد زیرا برای نمایش پیوسته تغییرات غلظت بسیار مناسب و با ارزش می‌باشند.

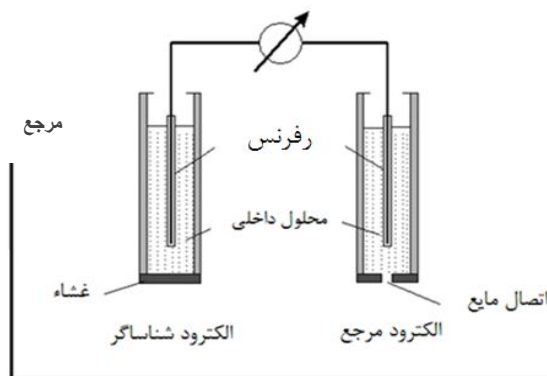
1- In-vivo

۸) با کاربرد مناسب، کالیبراسیون مکرر و آگاهی از محدودیت‌ها، این الکترودها می‌توانند به صحت و دقتی بسیار بالا برای برخی از عناصر برسند. بنابراین بطور مطلوب با تکنیک‌های تجزیه‌ای دیگر که نیاز به دستگاه‌های گران قیمت دارند قابل مقایسه می‌باشند.

۱-۳- اصول اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری

پتانسیومتری یک روش کلاسیک است که ریشه در زمان‌های پیش از قرن حاضر دارد. با این حال، گسترش سریع الکترودهای انتخابگر جدید و اجزاء الکترونیکی بسیار حساس و پایدار در طول چندین سال گذشته، گستره‌ی کاربردی تجزیه‌ای اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری را به طرز عجیبی توسعه بخشیده است [۱۵-۱۲]. در پتانسیومتری، اطلاعات در مورد ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکترودها ظاهر می‌شود، بدست می‌آید. بنابراین در روش‌های پتانسیومتری، حضور دو الکترودها ضروری است (شکل ۱-۱).

با توجه به اینکه یکی از الکترودها الکتروده مرجع^۱ یا شاهد و دیگری الکتروده شناساگر است^۲، بنابراین آشنایی با این الکترودها و انواع مختلف آن‌ها در ادامه آمده است. پتانسیل الکتروده مرجع ثابت و مستقل از ترکیب محلول آزمایشی است اما پتانسیل الکتروده شناساگر تابع ترکیب محلول است و از روی پتانسیل آن می‌توان غلظت (فعالیت) ترکیب آزمایشی و یا تغییرات آن را در جریان پیشرفت واکنش شیمیایی معین ساخت.



شکل (۱-۱) نمایش سل پتانسیومتری برای اندازه‌گیری توسط الکترودهای انتخابگر یون

۱-۳-۱- الکترودهای شاهد یا مرجع

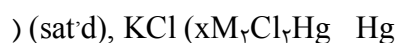
1- Reference electrode

2- Indicator electrode

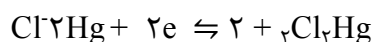
الکترودی که پتانسیل آن به علت ثابت بودن فعالیت انواع شیمیایی شرکت کننده در فرایند ایجاد پتانسیل در دمای معین همواره ثابت است و به غلظت محلول آزمایش بستگی ندارد الکتروود مرجع نامیده می‌شود. فرایند صورت گرفته در این الکتروودها کاملاً برگشت پذیر می‌باشد، بنابراین پتانسیل الکتروودهای مرجع، با عبور جریان کوچکی از آنها تغییر نمی‌کند. میزان پایداری پتانسیل هر الکتروود مرجع در قبال عبور جریان، معمولاً تابع غلظت گونه‌های به کار رفته در ساختار آن است و با افزایش غلظت گونه‌ها، پایداری در برابر قطبی شدن^۱ غلظتی نیز زیاد می‌شود. نمونه‌های متعددی از الکتروودهای مرجع وجود دارد که چند مورد متداول تر آن عبارتند از:

۱-۳-۱- الکتروود کالومل

الکتروود کالومل^۲ نیم‌پیلی با ساختمان زیر است:



که x در اینجا، غلظت مولار پتاسیم کلرید در محلول است. در تهیهی این الکتروود مرجع معمولاً سه غلظت از پتاسیم کلرید به کار می‌رود: ۰/۱ M، ۱ M و سیر شده (حدود ۴/۶ M). باید توجه داشت که، پتانسیل الکتروود کالومل تابع دما و فعالیت (غلظت) Cl⁻ می‌باشد. فرایند الکتروودی حاکم بر کارکرد این الکتروود عبارت است از:



۱-۳-۲- الکتروود نقره - کلرید نقره

این الکتروود به عنوان الکتروود مرجع درونی در تهیه الکتروودهای انتخابگر یون نیز به کار می‌رود. نیم‌پیلی با ساختمان زیر، الکتروود مرجع نقره - کلرید نقره را نمایش می‌دهد.



فرایند الکتروودی حاکم بر کارکرد این الکتروود عبارت است از:



1- Polarization
2- Calomel electrode