

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰۳۹۶۴

دانشگاه پیام نور - کتابخانه مرکزی
پخش نشریات

شماره ثبت	۵۵
شماره همدک	۴۹۴
شماره رتبه	۸۵/۹/۴

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

گروه شیمی

تهیه الکترودهای یون گزین جهت اندازه گیری پتانسیومتری یونهای سالیسیلات و اگزالات

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه



مؤلف

فرحناز ایرانپور مبارکه

۱۳۸۴/۱۲/۱۰

اساتید راهنما

دکتر محمد مظلوم اردکانی

دکتر محمد حسین مشهدی زاده

اسفند ۱۳۸۴

۱۰۲۹۶۳



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

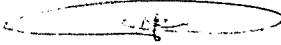



تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: تهیه الکترودهای یون گزین جهت اندازه گیری پتانسیومتری یونهای سالیسیلات و اگزالات که توسط خانم فرحناز ایرانپور مبارکه دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

نمره: ۱۹/۱۷ نوزده و هفت (م) درجه ارزشیابی: عالی

تاریخ دفاع: ۱۳۸۴/۱۲/۲۶

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضاء
دکتر محمد مظلوم اردکانی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر محمدحسین مشهدی زاده	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر عبدالمحمد عطاران	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محمد علی کریمی	استاد ممتحن	استادیار	
محمود پایه قدر	نماینده گروه آموزشی		



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

صورتجلسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: تهیه الکترودهای یون گزین جهت اندازه گیری پتانسیومتری یونهای سالیسیلات و اگزالات که توسط خانم فرحناز ایرانپور مبارکه دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۴/۱۲/۲۶

نمره: ۱۹/۱۷ نوزده و هفتم درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضاء
دکتر محمد مظلوم اردکانی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر محمد حسین مشهدی زاده	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر عبدالمحمد عطاران	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محمد علی کریمی	استاد ممتحن	استادیار	
محمود پایه قدر	نماینده گروه آموزشی		

با سپاس از پروردگار مهربان که مرا در تمامی لحظه های زندگی ام یاری نموده است.....

لازم میدانم تشکرات قلبی خود را حضور استاد ارجمندم جناب آقای دکتر محمد مظلوم که همواره با ارائه راهنماییهای سودمند و ایجاد علاقه و انگیزه مرا مورد لطف خویش قرار داده اند تقدیم دارم.

همچنین از:

استاد ارجمند آقای دکتر محمد حسین مشهدی زاده که بعنوان استاد مشاور این پایان نامه بذل عنایت فرمودند..... اساتید محترم آقایان دکتر محمد علی کریمی و دکتر عبدالمحمد عطاران که داوری این پایان نامه را بعهده داشتند.... کلیه اساتید بزرگواری که در تمام مدت تحصیل از دریای دانش آنها بهره مند شدم... تمامی عزیزان در دانشگاه پیام نور اردکان منجمله ریاست محترم دانشگاه آقای دکتر جواد محیطی و نیز مهندس رضا بهجتی تشکر می نمایم.

حضور و همراهی خاطره انگیز دوستان بسیار عزیزم خانمها: منصوره السادات عظیمی ، مهناز پسته ، فاطمه بنی فاطمه ، مهرزاد طلاکش و آقای حمزه امیریان موجب کمال سپاسگزاری است.

و اینک این کمترین با بوسه ای از عشق.....

تقدیم به:

دستان پر مهر پدر و مادر عزیزم که همواره با شمع وجود خویش روشنایی بخش زندگی ام هستند....

چکیده

در این پایان نامه جهت اندازه گیری پتانسیومتری آنیونهای سالیسیلات (Sal^-) و اگزالات ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) الکترودهای یون گزین غشایی مبتنی بر پلی وینیل کلرید (PVC) با استفاده از دو نوع یون دوست جدید به همراه نرم کننده و افزودنیهای یونی طراحی، ساخت و مورد بررسی قرار گرفتند. در الکترودهای یون گزین سالیسیلات از کمپلکس ۸۰ بیس (سالیسیل آلدیمیناتو - ۶۰۳ - دی اکسا اکتان مس (II) بعنوان حامل در ترکیب غشای مایع استفاده شد. الکترودهای یون گزین سالیسیلات پاسخ نرنستی در یک محدوده غلظتی 10^{-7} - 10^{-1} مولار با شیب $58/0$ میلی ولت بر هر دهه غلظت نشان داد و حد تشخیص اندازه گیری $2/0 \times 10^{-7}$ مولار بدست آمد. محدوده pH قابل کاربرد الکترودهای فوق $4-8$ می باشد. الکترودهای مذکور به خوبی جهت تجزیه دو نمونه قرص آسپیرین تجاری (استیل سالیسیلگ اسید) استفاده شد و نتایج رضایت بخشی حاصل گردید. الکترودهای یون گزین جدید اگزالات بر پایه کمپلکس جدید N_2N - بیس (سالیسیلیدن) - 202 - دی متیل پروپان - 301 - دی آمین نیکل (II) بعنوان حامل در غشای پلی وینیل کلرید ساخته شد.

این الکترودهای پاسخ نرنستی با شیب $28/7$ میلی ولت بر هر دهه غلظت در محدوده غلظتی 10^{-6} - 10^{-1} مولار نسبت به یون اگزالات نشان داد. حد تشخیص اندازه گیری $6/3 \times 10^{-7}$ مولار بدست آمد. الکترودهای مذکور از گزینش پذیری خوبی برای اگزالات نسبت به دیگر آنیونها برخوردار بود. محدوده pH قابل کاربرد الکترودهای فوق $7/2 - 3/2$ می باشد. این الکترودهای غشایی بطور موفقیت آمیزی به عنوان یک الکترودهای شناساگر برای تعیین اگزالات نمونه های آب بکار رفت.

در طراحی و ساخت دو الکترودهای فوق مواردی نظیر مقدار یون دوست، ماهیت نرم کننده (حلال غشا)، نسبت نرم کننده به پلی وینیل کلرید و مخصوصاً ماهیت افزودنیهای استفاده شده مورد مطالعه قرار گرفتند.

فهرست مطالب

۱	فصل اول: مقدمه ، تئوری و تاریخچه
۱-۱	مقدمه
۱	۲-۱ الکتروشیمی تجزیه ای
۱	۱-۲-۱ روش های مرزی
۲	۲-۲-۱ روش های توده ای
۲	۳-۱ پتانسیومتری
۳	۱-۳-۱ الکترودهای مرجع
۳	۲-۳-۱ الکترودهای شناساگر
۳	۴-۱ الکترودهای یون گزین
۴	۱-۴-۱ طبقه بندی الکترودهای یون گزین غشایی
۴	۱-۱-۴-۱ الکترودهای غشای شیشه ای
۴	۲-۱-۴-۱ الکترودهای حالت جامد
۵	۳-۱-۴-۱ الکترودهای ترکیبی
۵	۴-۱-۴-۱ الکترودهای یون گزین غشایی مایع
۵	۲-۴-۱ خواص عمومی غشاهای یون گزین
۶	۳-۴-۱ تاریخچه الکترودهای یون گزین
۷	۴-۴-۱ اجزاء اصلی و سازنده غشاهای حسگر در الکترودهای یون گزین
۷	۱-۴-۴-۱ بافت پلیمری غشا
۹	۲-۴-۴-۱ یون دوست (حامل یونی)
۱۲	۳-۴-۴-۱ حلال غشا (نرم کننده)
۱۴	۴-۴-۴-۱ افزودنی های یونی
۱۶	۵-۴-۱ ویژگیهای الکترودهای یون گزین
۱۶	۱-۵-۴-۱ مکانیسم پاسخ دهی
۱۹	۲-۵-۴-۱ گزینش پذیری
۲۱	۱-۲-۵-۴-۱ فرمول بندی جدید گزینش پذیری
۲۲	۲-۲-۵-۴-۱ روش های تعیین گزینش پذیری
۲۲	الف) روش محلولهای جداگانه (SSM)

- ب) روش مخلوط یون ها در محلول (MSM) ۲۴
- ۱) روش غلظت ثابت یون مزاحم (FIM) ۲۴
- ۲) روش غلظت ثابت یون اصلی (FPM) ۲۵
- ج) روش همسان شدن پتانسیل (MPM) ۲۶
- ۱-۴-۵-۳ حد تشخیص و گستره اندازه گیری ۲۷
- ۴-۵-۴-۴ زمان پاسخ ۲۹
- ۵-۱ مسیرهای جدید در طراحی الکترودهای یون گزین ۳۱
- ۶-۱ سالیسیلات ۳۱
- ۱-۶-۱ مرور کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری سالیسیلات با استفاده از الکترودهای یون گزین ۳۲
- ۷-۱ آگزالات ۳۳
- ۱-۷-۱ مرور کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری آگزالات با استفاده از الکترودهای یون گزین ۳۴
- فصل دوم: روشهای تجربی و آزمایشگاهی ۳۵
- ۲-۱ مواد لازم و معرفهای شیمیایی ۳۵
- ۱-۱-۲ مواد لازم و معرفهای شیمیایی جهت ساخت و بررسی عملکرد الکترودهای یون گزین سالیسیلات ۳۵
- ۱-۱-۲-۱ سنتز یون دوست [Cu(SADDO)] ۳۵
- الف) سنتز بازشیف ۳۵
- ب) سنتز [Cu(SADDO)] ۳۵
- ۲-۱-۲ مواد لازم و معرفهای شیمیایی جهت ساخت و بررسی عملکرد الکترودیون گزین آگزالات ۳۶
- ۱-۲-۱-۲ سنتز یون دوست ۳۶
- الف) سنتز $H_2[SalpnMe_2]$ ۳۶
- ب) سنتز $[Ni(SalpnMe_2)]$ ۳۶
- ۲-۲ دستگاهوری ۳۷
- ۳-۲ طراحی و ساخت الکترودها ۳۷
- ۱-۳-۲ طراحی و ساخت الکترودهای یون گزین سالیسیلات ۳۷
- ۲-۳-۲ طراحی و ساخت الکترودیون گزین آگزالات ۳۷
- ۴-۲ اندازه گیری پتانسیل ۳۷
- ۱-۴-۲ اندازه گیری پتانسیل الکترودهای یون گزین سالیسیلات ۳۷
- ۲-۴-۲ اندازه گیری پتانسیل الکترودهای یون گزین آگزالات ۳۸
- ۵-۲ تهیه محلولهای مورد نیاز جهت بررسی عملکرد الکترودهای یون گزین سالیسیلات ۳۸
- ۶-۲ آماده سازی نمونه های دارویی ۳۸
- ۷-۲ بررسی اثر pH الکترودهای یون گزین سالیسیلات ۳۹

- ۸-۲ روش اندازه گیری زمان پاسخ الکترودیون گزین سالیسیلات ۳۹
- ۹-۲ تعیین ضرائب گزینش پذیری الکترودیون گزین سالیسیلات ۳۹
- ۱۰-۲ تهیه محلولهای مورد نیاز جهت بررسی عملکرد الکترو دیون گزین اگزالات ۴۰
- ۱۱-۲ بررسی اثر pH الکترو دیون گزین اگزالات ۴۰
- ۱۲-۲ اندازه گیری زمان پاسخ الکترو دیون گزین اگزالات ۴۰
- ۱۳-۲ تعیین ضرائب گزینش پذیری الکترو دیون گزین اگزالات ۴۱
- فصل سوم: بحث و بررسی نتایج ۴۲
- ۱-۳ طراحی و ساخت الکترو دیون گزین سالیسیلات ۴۲
- ۱-۱-۳ بهینه سازی ترکیب اجزاء غشا ۴۴
- ۲-۱-۳ اثر محلول داخلی ۴۶
- ۳-۱-۳ منحنی پاسخ الکترو دیون ۴۷
- ۴-۱-۳ دقت و حد تشخیص ۴۷
- ۵-۱-۳ زمان پاسخ ۴۸
- ۶-۱-۳ اثر pH ۴۸
- ۷-۱-۳ طول عمر الکترو دیون ۴۹
- ۸-۱-۳ گزینش پذیری الکترو دیون ۵۰
- ۹-۱-۳ کاربرد تجزیه ای الکترو دیون ۵۱
- ۲-۳ طراحی و ساخت الکترو دیون گزین اگزالات ۵۳
- ۱-۲-۳ بهینه سازی ترکیب اجزاء غشا ۵۵
- ۲-۲-۳ اثر محلول پرکننده داخلی ۵۷
- ۳-۲-۳ منحنی پاسخ الکترو دیون ۵۸
- ۴-۲-۳ دقت و حد تشخیص ۵۸
- ۵-۲-۳ اثر pH ۵۹
- ۶-۲-۳ زمان پاسخ ۶۰
- ۷-۲-۳ طول عمر الکترو دیون ۶۰
- ۸-۲-۳ گزینش پذیری الکترو دیون ۶۱
- ۹-۲-۳ کاربردهای تجزیه ای ۶۲
- ۳-۳ نتیجه گیری ۶۳
- ۲-۳-۳ ارزیابی عملکرد و ویژگی های پاسخ دهی الکترو دیون گزین سالیسیلات ۶۴
- ۳-۳-۳ ارزیابی عملکرد و ویژگی های پاسخ دهی الکترو دیون گزین اگزالات ۶۵
- مراجع ۶۶

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) تقسیم بندی غشاهای یون گزین براساس نوع حامل (یون دوست)..... ۱
- شکل (۲-۱) مجموعه سلول الکتروشیمیایی و مداراندازه گیری با استفاده از الکتروود غشایی..... ۱۶
- شکل (۳-۱) اندازه گیری ضریب نیکولسکی بر اساس روش محلول مجزا بر اساس پیشنهاد آیوپاک..... ۲۲
- شکل (۴-۱) اندازه گیری ضریب نیکولسکی بر اساس روش مزاحمت ثابت بر اساس پیشنهاد آیوپاک..... ۲۴
- شکل (۵-۱) تعیین ثابت گزینش پذیری بر اساس روش پتانسیل هماهنگ..... ۲۶
- شکل (۶-۱) تعریف حد تشخیص پایین و حد تشخیص بالا الکتروود طبق تعریف آیوپاک..... ۲۶
- شکل (۱-۳) ساختار کمپلکس [Cu(SADOO)] استفاده شده به عنوان حامل در الکتروود یون گزین سالیسیلات..... ۴۲
- شکل (۲-۳) پاسخ الکتروود غشایی بدون افزودنی بر پایه حامل [Cu(SADOO)] در برابر آنیونهای مختلف..... ۴۳
- شکل (۳-۳) طیف جذبی UV_Vis برای محلول یون دوست [Cu(SADDO)] در تتراهیدروفوران و یون دوست همراه با یون سالیسیلات..... ۴۴
- شکل (۴-۳) اثر غلظت محلول داخلی بر پاسخ الکتروود یون گزین سالیسیلات..... ۴۶
- شکل (۵-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین سالیسیلات بر پایه [Cu(SADOO)] با ترکیب غشای بهینه..... ۴۷
- شکل (۶-۳) زمان پاسخ الکتروود یون گزین سالیسیلات بر پایه حامل [Cu(SADOO)] طی تغییر مرحله به مرحله غلظت..... ۴۸
- شکل (۷-۳) اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین سالیسیلات بر پایه حامل [Cu(SADOO)] با ترکیب غشای بهینه..... ۴۹
- شکل (۸-۳) ساختار کمپلکس [Ni(SalpnMe₂)] استفاده شده به عنوان حامل در الکتروود یون گزین اگزالات..... ۵۳
- شکل (۸-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود غشایی بدون افزودنی بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] در برابر آنیونهای مختلف..... ۵۴
- شکل (۹-۳) طیف جذبی UV_Vis برای محلول یون دوست [Ni(SalpnMe₂)] در تتراهیدروفوران و یون دوست همراه با یون اگزالات..... ۵۵
- شکل (۱۰-۳) اثر غلظت محلول داخلی روی پاسخ الکتروود یون گزین اگزالات بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] با ترکیب غشای بهینه..... ۵۷
- شکل (۱۱-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین اگزالات بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] با ترکیب غشای بهینه..... ۵۸
- شکل (۱۲-۳) اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین اگزالات بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] با ترکیب غشای بهینه..... ۵۹
- شکل (۱۳-۳) زمان پاسخ الکتروود یون گزین اگزالات بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] طی تغییر مرحله به مرحله غلظت..... ۶۰

فهرست جداول

جدول (۱-۳) بهینه سازی اجزاء غشا الکترودهای یون گزین سالیسیلات بر پایه حامل [Cu(SADDO)] ۴۵

جدول (۲-۳) ضرائب گزینش پذیری آنیونهای مزاحم برای الکتروود یون گزین سالیسیلات بر پایه حامل [Cu(SADDO)] با استفاده از روش محلولهای مجزا (SSM) و روش مزاحمت ثابت (FIM) ۵۰

جدول (۳-۳) اندازه گیری سالیسیلات در نمونه های داروئی شرکت پارس دارو ۵۱

جدول (۴-۳) بهینه سازی اجزاء غشا الکترودهای یون گزین آگزالات بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] ۵۶

جدول (۵-۳) ضرائب گزینش پذیری آنیونهای مزاحم برای الکتروود یون گزین آگزالات بر پایه حامل [Ni(SalpnMe₂)] با استفاده از روش پتانسیل هماهنگ ۶۱

جدول (۶-۳) تعیین مقدار آگزالات در نمونه های آب بوسیله الکتروود یون گزین آگزالات ۶۲

جدول (۷-۳) تعیین غلظت آگزالات در نمونه های حقیقی حاوی آنیونهای مختلف ۶۳

جدول (۸-۳) مقایسه ویژگی های پاسخ دهی الکتروود یون گزین سالیسیلات با کارهای انجام شده قبلی ۶۵

جدول (۹-۳) مقایسه ویژگی های پاسخ دهی الکتروود یون گزین آگزالات با کارهای انجام شده قبلی ۶۵

فصل اول

مقدمه، تئوری و تاریخچه

۱-۱ مقدمه

یکی از شاخه های شیمی تجزیه الکتروشیمی است که برای مقاصد تجزیه ای از اندازه گیریهای الکتریکی استفاده می کند. چنین استفاده ای از اندازه گیریهای الکتریکی برای اهداف تجزیه ای گسترده وسیعی از کاربردها را بوجود آورده که بررسی های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه های زیست پزشکی را در بر می گیرد. رشد الکتروشیمی تجزیه ای در سالهای اخیر به عنوان شاخه ای با دو ویژگی بنیادی و کاربردی از شیمی تجزیه در مقایسه با اکثر شاخه های آن بسیار سریع و چشمگیر بوده است، بطوریکه این امر از یک سو به ماهیت تلفیق پذیری الکتروشیمی تجزیه با دیگر رشته های علوم و فناوری مانند زیست شناسی و پزشکی و الکترونیک مربوط می شود و از سوی دیگر از ویژگی های کاربردی شیوه های مبتنی بر الکتروشیمی تجزیه، نظیر دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، برگزیدگی، سرعت عمل و کم هزینه بودن در مقایسه با برخی روش ها نشأت می گیرد.

۲-۱ الکتروشیمی تجزیه ای

در واقع الکتروشیمی تجزیه ای گروهی از روشهای تجزیه ای کمی را در بر می گیرد که براساس خواص الکتریکی محلول از آنالیت می باشد که این محلول باید بخشی از یک سلول الکتروشیمیایی را تشکیل دهد. بطور کلی انواع روشهای الکترو تجزیه ای را می توان به دو نوع روش تقسیم کرد [۱]:

۱-۲-۱ روش های مرزی^۱

روشهای مرزی براساس پدیده هایی هستند که حد فاصل بین سطح الکتروود و لایه نازکی از محلول مجاور این سطح رخ می دهد.

^۱Interfacial

۱-۲-۲ روش های توده ای^۱

روش های توده ای براساس پدیده هایی هستند که در توده محلول رخ می دهد. روش های مرزی خود براساس اینکه سلولهای الکتروشیمیایی در حضور یا در غیاب جریان عمل کنند به روش های ایستا^۲ (جریان صفر) و روش های پویا^۳ (جریان غیر صفر) تقسیم می شوند. روشهای ایستا شامل اندازه گیری های پتانسیومتری است که به خاطر گزینش پذیری^۴ و سرعتشان از اهمیت خاصی برخوردارند. در روشهای پویا جریان ها در سلولهای الکتروشیمیایی نقش حیاتی را بازی می کنند. این روشها بر دو نوع، که شامل روشهای جریان ثابت و روشهای با پتانسیل کنترل شده می باشند، تقسیم شده که هر کدام از اینها شامل موارد دیگری بوده که در این بحث به آنها اشاره ای نمی شود. اما از میان روشهای فوق دو نوع اساسی از اندازه گیریهای الکتروشیمیایی تجزیه ای شامل روشهای پتانسیومتری و پتانسیوستایی است. هر دو نوع حداقل احتیاج به دو الکتروود (هادی) و یک نمونه در تماس با الکتروودها (الکتروولیت) دارند که سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهند.

بنابراین سطح الکتروود محل ارتباط یک هادی یونی و یک هادی الکترونی است. یکی از این دو الکتروود به ماده مورد اندازه گیری جواب می دهد و بنابراین به نام الکتروود شناساگر^۵ (الکتروود کار^۶) نامیده می شود و الکتروود دوم که الکتروود مرجع است دارای پتانسیل ثابت است (پتانسیل آن مستقل از خواص محلول است).

۱-۳ پتانسیومتری

پتانسیومتری که اهمیت علمی بالایی دارد روشی ایستا (با جریان صفر) است که در آن اطلاعات لازم درباره ترکیب نمونه از اندازه گیریهای پتانسیل بوجود آمده در طول یک غشا^۷ حاصل می شود. پتانسیومتری یک روش تجزیه ای کلاسیک است که ریشه در زمانهای پیش از قرن حاضر دارد. با این حال گسترش سریع الکتروودهای انتخابی جدید و اجزاء الکترونیکی بسیار حساس و پایدار گستره کاربردهای تجزیه ای اندازه گیری پتانسیومتری را به طرز عجیبی توسعه بخشیده است. سرعتی که با آن این زمینه پیشرفت کرده است معیاری از نیاز شیمی دانان تجزیه ای به اندازه گیریهای پتانسیومتری به عنوان تجزیه های سریع، ارزان قیمت و صحیح است. تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیومتری مستقیم شامل یک الکتروود یون گزین^۸، یک الکتروود مرجع^۹ و یک وسیله برای سنجش پتانسیل (میلی ولت / pH متر که قادر به خواندن ۰/۲ میلی ولت یا کمتر است) می باشد. ولت سنج های معمولی را نمی توان بکار برد زیرا جریان های بسیار کوچکی مجاز به عبور از مدار هستند.

¹ Bulk² Static³ Dynamic⁴ Selectivity⁵ Indicator Electrode⁶ Working Electrode⁷ Membrane⁸ Ion Selective Electrode⁹ Reference Electrode

۱-۳-۱ الکترودهای مرجع

در بسیاری از کاربردهای پتانسیل سنجی، مطلوب آن است که پتانسیل نیم سلول یک الکتروده معلوم، ثابت و نسبت به ترکیب محلول مورد مطالعه غیر حساس باشد. الکترودی با این مشخصات را الکتروده مرجع می نامند. الکتروده مرجع ایده آل این مشخصات را دارد [۱]:

(۱) الکتروده باید برگشت پذیر باشد و از معادله نرنست^۱ پیروی کند.

(۲) الکتروده باید پتانسیلی نشان دهد که با زمان ثابت باقی بماند.

(۳) پتانسیل آن باید بعد از عبور جریان کوچکی از سلول به پتانسیل اولیه خود برگردد.

(۴) تغییر در دما نباید تاثیر زیادی در جواب آن داشته باشد.

(۵) الکتروده باید بصورت الکتروده قطبیده ایده آل عمل کند.

با اینکه هیچ الکتروده مرجعی کلیه این خواص ایده آل را ندارد معذک چندین الکتروده نسبتاً مناسب موجود است. از انواع الکترودهای مرجع می توان به الکتروده کالومل، الکتروده نقره کلرید / نقره، و الکتروده تالوکلرید / تالیم اشاره نمود.

۱-۳-۲ الکترودهای شناساگر

الکترودهای شناساگر را به دو دسته فلزی و غشایی تقسیم بندی می کنند.

الکترودهای فلزی را همچنین می توان به الکترودهای نوع اول، الکترودهای نوع دوم و الکترودهای اکسایشی - کاهشی دسته بندی کرد.

الکترودهای غشایی در دو دسته عمده قرار می گیرند. الکترودهایی که به گونه های یونی حساس اند و الکترودهایی که برای تعیین آنالیت های ملکولی بکار برده می شوند. الکترودهای اولی را اغلب یون گزین یا p - یون می نامند. اصطلاح p - یون از روشی مشتق شده است که داده های حاصل از این الکترودها معمولاً با آن گزارش می شوند (بصورت تابع p مانند pH ، pCa یا pNO_3).

از انواع مختلف الکترودهای شناساگر به تفصیل به بحث در مورد الکترودهای یون گزین پرداخته خواهد شد.

۱-۴ الکترودهای یون گزین

الکترودهای یون گزین، الکترودهای شناساگری هستند که می توانند بطور انتخابی فعالیت یک گونه ویژه یونی را اندازه بگیرند. در واقع الکترودهای یون گزین حسگرهای^۲ الکتروشیمیایی هستند که تعیین پتانسیومتر ی فعالیت یونهای معینی را در حضور دیگر یونها سبب می شوند. نمونه مورد آزمایش معمولاً یک محلول آبی است. پاسخ حسگرها برای گونه های باردار بوسیله غشاهای یون گزین فراهم می شود. یک غشا یک فاز با فضای محدود است که دو فاز دیگر را از هم جدا کرده و مقاومت را برای نفوذ گونه های دیگر نشان می دهد. [۲-۳]

¹ Equation Nernst

² Sensors

غشا می تواند از مواد متفاوتی مانند شیشه، بلورهای جامد، سرامیک یا پلیمر تهیه شود. گزینش پذیری غشا بوسیله دوپه کردن غشا با عوامل کمپلکس دهنده یون گزین مخصوصی حاصل می شود [۴].

تغییرات در فعالیت یون معینی در نمونه سبب تغییرات پتانسیل غشا شده که به عنوان پاسخ الکتروود یون گزین در برابر یک الکتروود مرجع اندازه گیری می شود. در درون الکتروود یون گزین محلول پر کننده ای که دارای یون مورد نظر با فعالیت ثابت است قرار دارد. ترکیب غشا طوری طراحی می شود تا پتانسیلی را که در اصل به یون مورد نظر وابسته است را از طریق فرآیندهای اتصال انتخابی مانند مبادله یون که در سطح تماس غشا - محلول رخ می دهد بوجود آورد.

رمز کار پیدا کردن غشایی است که بطور انتخابی به یونهای آزمایش متصل می شود و یونهای همسان^۱ را در طرف دیگر آزاد می کند [۵-۷]. بنابراین مواد غشایی واجد خواص تشخیص یونی متفاوت با هدف بهره مندی از گزینش پذیری بالا گسترش یافته اند. فنون ابتکاری زیادی برای تولید یک الکتروود غشایی وجود دارد که بطور گزینشی بتواند به گونه ای حساس باشد. روشهای مختلفی برای دسته بندی الکتروودهای یون گزین وجود دارد که یکی از آنها ساختار غشا می باشد.

۱-۴-۱ طبقه بندی الکتروودهای یون گزین غشایی

۱-۴-۱-۱ الکتروودهای غشای شیشه ای

از اوایل دهه ۱۹۳۰ مناسبترین روش برای تعیین pH اندازه گیری اختلاف پتانسیل دو طرف غشایی بوده است که محلول آنالیت را از یک محلول مرجع با قدرت اسیدی ثابت جدا می کند. این پدیده ابتدا در ۱۹۰۶ توسط کرمر^۲ [۸] تشخیص داده شد و سپس چند سال بعد توسط هابر^۳ [۹] بطور اصولی مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات سیستماتیک غشاهای شیشه ای حساس به pH سرانجام در اواخر دهه ۱۹۶۰ به ابداع و ساخت الکتروودهای غشایی برای یونهای مانند K^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} و F^- و NO_3^- منجر شد.

۱-۴-۱-۲ الکتروودهای حالت جامد^۴

غشا حالت جامد می تواند از تک بلورها، لایه های چند بلوری و یا مخلوط بلورها ساخته شود. الکتروود انتخابی یون فلئورید شامل یک بلور لانتانیم فلئورید و یک محلول الکتروولیت درونی (سدیم فلئورید (۰/۱ M) و پتاسیم کلرید (۰/۱ M) و سیسم (Ag/AgCl) درست شده است. بلور لانتانیم فلئورید با مقداری یورویم فلئورید آلوده شده تا محل های خالی حفره ای را در جایگاههای آنیونی بوجود آورد. چنین غشائی حالت گزینشی خود را از محدودیت حرکت تمام آنیونها به جز آنیون مورد نظر فلئورید بدست می آورد [۱]. یون اخیر به کمک

^۱ Co-Ions

^۲ Cremer

^۳ Haber

^۴ Solid State Electrodes

مهاجرت در سر تا سر شبکه بلور (با پرش از یک محل خالی به محل خالی دیگر) حرکت می کند و در نتیجه اختلاف پتانسیل مورد نظر را بوجود می آورد.

۳-۱-۴-۱ الکترودهای ترکیبی

الکترودهای حساس به گاز^۱ و آنهایی که براساس آنزیم کار می کنند، معمولاً یک طرح ترکیبی هستند که تلفیقی از یک الکتروود قرار دادی و نیز یک غشا اضافی جهت جدا کردن (یا تولید) گونه ای است که الکتروود آن را آشکار می کند. الکتروود حساس به گاز کربن دی اکسید شامل یک الکتروود شیشه ای معمولی pH است که توسط محلول الکتروولیت احاطه شده و بوسیله یک غشا نیمه تراوا از جنس کائوچو، تفلون یا پلی اتیلن محصور گردیده است. در داخل محلول الکتروولیت یک نوار نقره - نقره کلرید غوطه ور گردیده که به عنوان الکتروود مرجع عمل می کند. وقتی کربن دی اکسید به درون غشا نیمه تراوا نفوذ می کند موجب پایین آوردن pH در محفظه الکتروولیت می شود. پاسخ الکتروود شیشه نسبت به تغییر pH اندازه گیری می شود [۱۰].

تعداد بی شماری از الکترودهای ترکیبی ساخته شده است که از آنزیمها استفاده می کنند. اینها حاوی یک الکتروود قرار دادی پوشیده با آنزیم هستند که واکنش جسم مورد نظر را کاتالیز می کنند [۱۱].

۴-۱-۴-۱ الکترودهای یون گزین غشایی مایع

الکترودهای یون گزین غشایی مایع^۲ مبتنی بر مواد غیر قابل اختلاط با آب هستند که در درون غشای پلیمری جای داده شده اند. این الکترودها بطور گسترده برای اندازه گیریهای پتانسیومتری بکار می روند. غشاهای مایع دارای جایگاههای تبادل یونی متحرک می باشند. این گونه الکترودهای یون گزین بویژه به دلیل آنکه اندازه گیری مستقیم کاتیونهای چند ظرفیتی متعدد و نیز برخی آنیونها را ممکن می سازند، حائز اهمیتند [۱۲-۱۳].

الکترودهای یون گزین با غشا مایع برای آنیونها براساس ارتباط میهمانان آنیونی با مواد میزبانی نظیر متالوپروفرینها^۳ یا مشتقات ویتامین B_{۱۲}، ترکیبات الکیل قلع یا پلی آمین های درشت حلقه گسترش یافته اند.

۴-۱-۲ خواص عمومی غشاهای یون گزین

تمام غشاهای یون گزین خواص مشترکی دارند که به حساسیت و گزینش پذیری آنها نسبت به برخی کاتیونها و آنیونها منجر می شود. این خواص عبارتند از [۱]:

(۱) انحلال پذیری حداقل : یکی از خواص لازم یک محیط یون گزین این است که انحلال پذیری آنها در محلولهای آنالیت (معمولاً آبی) به صفر نزدیک باشد. بنابراین بسیاری از غشاها از ملکولها یا مجموعه های نظیر شیشه های سیلیسی یارزینهای پلیمری تشکیل می شود. ترکیبات معدنی یونی با انحلال پذیری پایین مانند نقره هالیدها را نیز می توان به غشاهایی تبدیل کرد.

^۱ Gas Sensing

^۲ Liquid Membrane Ion Selective Electrodes

^۳ Mettaoporphyrines

۲) رسانایی الکتریکی : یک غشا باید مقداری رسانایی الکتریکی از خود نشان دهد، ولو اینکه مقدار آن ناچیز باشد. این رسانایی معمولاً شکل مهاجرت یونها را به خود می گیرد.

۳) واکنش پذیری گزینش با آنالیت : غشا یا بعضی از گونه های موجود در درون زمینه غشا باید قادر باشند که با یون آنالیت بطور گزینشی متصل شوند.

۱-۴-۳ تاریخچه الکترودهای یون گزین

امروزه الکترودهای یون گزین عنوان یک ابزار تجزیه ای سودمند و مفید با استقبال فراوانی روبرو شده اند تا آن جا که اکثر آزمایش ها در بسیاری از آزمایشگاهها و بخصوص آزمایشگاههای دارویی و پزشکی، شیمیایی و زیست محیطی بوسیله این الکترودها انجام می شود. بررسی های انجام شده در طی سالهای ۱۹۹۱ بر روی اندازه گیریهای یون های سدیم و پتاسیم در بیش از ۶۰۴۱ آزمایشگاه نشان داده که در ۹۶٪ موارد از الکترودهای یون گزین و تنها در ۴٪ موارد از طیف سنجی نشر اتمی^۱ استفاده شده است [۱۵-۱۴].

آیزاک کلتوف^۲ و اچ . ال . ساندرز^۳ اولین الکترودهای دیسکی نقره ای را در ۱۹۳۷ ساختند [۱۶]. از لحاظ تاریخچه ای انطباق تصادفی از چندین پیشرفت مستقل طی سالهای ۱۹۶۰ پیشرفت سریعی را برای الکترودهای یون گزین در برداشته است. الکترودهای یون گزین فلئوئورید و کلسیم در اواسط سالهای ۱۹۶۰ ابداع شدند که آغاز زمینه جدیدی در تجزیه به روش پتانسیومتری بوده است. در اوایل سالهای ۱۹۶۰ ارنو پانگور^۴ اولین مقاله خود را روی الکترودهای مبتنی برنقره یدید چاپ کرد. او همچنین باعث شد تا پدیده جدایی بار روی رسوب هالید نقره در طی مطالعه مکانیسم شناساگرهای جذبی درک شود. وی ابتدا غشاهای پارافین را مورد استفاده قرار داد و روی فرایندهای مبادله یون مرز فازی که بر اساس تئوری نیکولسکی^۵ مربوط به غشاهای شیشه ای بود، تأکید داشت [۱۷]. مفاهیم طب و فیزیولوژی همچنین محرکی برای توسعه الکترودهای یون گزین بود.

در ۱۹۶۴ سیریل^۶، مور^۷ و برتون سی پرسمن^۸ مشاهده کردند که آنتی بیوتیکهای درشت حلقه خستی نفوذ را در میتوکندری القا می کنند که این موضوع منجر به ابداع الکترودهای مبتنی بر حامل خستی^۹ شد [۲۰-۱۸].

ویلهلم سیمون^{۱۰} یک شیمیست معدنی برجسته در زوریخ شیره قارچهای سمی را که حاوی دپسی پتیدهای والینومایسین بودند را در غشاهای مبادله گریونی مایع بکار برد، گرچه پاسخ آهسته بود ولی الکترودی بود که می توانست K^+ را در حضور Na^+ به میزان ۵۰۰۰ برابر اضافه تر از K^+ اندازه بگیرد.

¹ Atomic Emission Spectroscopy

² Izaac Kolthoff

³ H. L. Sanders

⁴ Erno Pungor

⁵ Nikolskii

⁶ Cyril

⁷ Moore

⁸ Berton C. Pressman

⁹ Neutral carrier

¹⁰ Wilhelm Simon

کار قانونمند و مشهود در گروه تحقیقی سیمون و دیگران در طراحی یون دوست های جدید با گزینش پذیری بالا و حسگرهای غشائی مایع بر پایه یون دوستها به ابداع موفق ترین گروه از الکترودهای یون گزین منجر شد [۲۱-۲۲].

ایده ترکیب کردن همه اجزاء غشا داخل زمینه ای از پلی وینیل کلرید^۱ و کنترل مقدار محلها یا جایگاههای یونی^۲ از کار رنه بلوچ^۳ و آدام شاتکی^۴ و اچ . ا . شاروف^۵ در ۱۹۶۷ سرچشمه می گیرد. مهمترین روش برای ترکیب، خشک کردن و نصب غشاهای حسگر پلی وینیل کلرید توسط جی . دی ران توماس^۶ و گیلیم . جی . مودی^۷ در ۱۹۷۰ ابداع شد [۲۳].

۱-۴-۴ اجزاء اصلی و سازنده غشاهای حسگر در الکترودهای یون گزین

در یک الکتروود یون گزین و یا حسگرشیمیایی پتانسیومتر، یک غشا^۱ یا سطح حساس به عنوان یک نیم سلول و الکتروود مرجع بی اثر نیم سلول دیگر می باشد. اندازه گیرها در شرایط جریان صفر انجام شده و از روی پتانسیل ایجاد شده غلظت یا فعالیت یون مورد نظر محاسبه می شود. از غشاهای مایع بطور وسیعی در تهیه الکترودهای یون گزین با گزینش پذیری بالا برای آنیون ها و کاتیونها استفاده می شود. از آنجایی که الکترودهای بحث شده در این پایان نامه براساس غشاهای مایع می باشد، اساس بحث در ارتباط با اجزاء غشا و ویژگیهای الکتروود یون گزین نیز مبتنی بر غشاهای مایع می باشد.

توانایی تشخیص یون در این گونه غشاها نه تنها تابع ماهیت عنصر شناساگر داخل غشا بلکه به ترکیب کامل غشا شامل حلال غشا، ماهیت و نوع دیگر اجزاء غشا ارتباط دارد. اجزاء اصلی تشکیل دهنده غشا حساس به ترتیب مورد بررسی قرار می گیرند.

۱-۴-۴-۱ بافت پلیمری غشا

غشای پلیمری فرصتی بی نظیر را برای بدست آوردن تنوعی از الکترودهای یون گزین برای یونهای مخصوص بوسیله دوپه کردن با یون دوست ها، بدست می دهد. بافت زمینه پلیمری غشا پایداری مکانیکی را فراهم می آورد [۲۴].

لاستیکهای سیلیکونی^۸ [۲۵]، تعدادی از متاکریلاتها^۹ [۲۶] و پلی اورتانها^{۱۰} [۲۷] به عنوان بافت های پلیمری این نیاز را فراهم می آورند. در حالیکه رایج ترین پلیمر استفاده شده پلی وینیل کلرید باید پلاستیکی

^۱ Poly Vinyl Chloride

^۲ Ionic Sites

^۳ Rene Bloch

^۴ Adam Shatkay

^۵ H. A. Sharoff

^۶ J. D. Ron Thomas

^۷ Gwylm J. Moody

^۸ Silicon Rubber

^۹ Methacrylates

^{۱۰} Polyurethanes

شود. نسبت‌های وزنی پلیمر به نرم کننده (پلاستیک کننده) بکار رفته در ترکیب غشاهای الکترودهای یون گزین ۲:۱ می باشد. پلیمرها به عنوان زمینه غشایی یکنواخت ابتدا در استفاده از حامل‌های باردار مطرح شدند [۲۸-۲۹]. در عمل بطور رایج پلی وینیل کلرید ۳۳٪ و ۶۶٪ نرم کننده (نسبت‌ها وزنی است) و از ۱٪ یون دوست استفاده می شود [۳۰].

اولین الکترودهای غشاهای یون گزین مبتنی بر حامل‌های ختنی با والینوماسین در لاستیک‌های سیلیکونی یا پلی وینیل کلرید، ولی بدون افزودن محلهای یونی چربی دوست تهیه می شدند [۳۱-۳۲]. در آن زمان در نظر گرفته می شد که پلیمر فقط زمینه بی اثری را برای خواص فیزیکی نظیر پایداری مکانیکی و کشسانی فراهم می آورد.

امروزه بخوبی ثابت شده است که الکترودهای یون گزین در آن زمان تنها یک پاسخ نرنستی را که متعلق به حضور ناخالصیهای آنیونی موجود در پلی وینیل کلرید بوده است را از خود نشان می دادند [۳۳-۳۵]. ثابت شده است که غشاهایی که هیچ مقداری از محلهای یونی ندارند، به هیچ وجه پاسخ الکترودی از خود نشان نمی دهند [۳۶-۳۷]. وقتی غشاهای با پلی وینیل کلرید و ارتونیتروفنیل اکتیل اتر^۱ تجاری قابل دسترس تهیه می شدند، نشان داده شد که این غشاها حاوی $1.6 \pm 6.3\%$ میلی مول بر کیلوگرم ناخالصیهای آنیونی هستند. این قدری کمتر از غلظت معمولی استفاده شده برای یون دوست و افزودنی یونی است. گرچه ماهیت ناخالصیها در پلی وینیل کلرید تجاری کاملاً روشن نشده، ولی حدس زده شد که برخی از آنها ترکیباتی هستند که حاوی گروههای سولفات، استات یا سولفونات می باشند [۳۴].

البته ممکن است نوع و غلظت ناخالصیها، عمدتاً بسته به منشأ پلی وینیل کلرید فرق کند و با پلیمرهای دیگر خیلی متفاوت باشد. برای مثال غشاهای ساخته شده با پلی اورتان تجاری تکوفکلس^۲ دارای $0.06 \pm 0.44\%$ میلی مول بر کیلوگرم ناخالصیهای کاتیونی یعنی نمک‌هایی با کاتیونهای چربی دوست می باشد [۳۸]. فیدلر^۳ و روزیکا^۴ نشان دادند که علاوه بر داشتن شرط پایداری لازم برای پلیمر، مهمترین عامل آن است که دمای انتقال شیشه ای^۵ آن بایستی زیر دمای اتاق باشد [۲۴].

در غیر این صورت با پلی وینیل کلریدهای با وزن ملکولی بالا ($T_g = 80$) استفاده از نرم کننده ها ضروری می باشد. بطوریکه نرم کننده ها T_g پایین دارند. غشاهای مبتنی بر پلیمر هائی با T_g با دمای شیشه ای کم از قبیل پلی اورتانهای نرم، لاستیکهای سیلیکونی، پلی وینیلیدن کلرید و پلی سیلوکسانها^۶ می توانند بدون نرم کننده استفاده شوند [۳۱، ۳۹].

بدین ترتیب از مشکل نشت نرم کننده از غشا اجتناب شده ولی همزمان امکان اصلاح و بهبود گزینش پذیری با تغییر نرم کننده از دست می رود. اگرچه پلیمرها تنها یک اثر جزئی روی عملکرد الکترودهای غشایی

¹ Orto-Nitro Phenyl Octyl Ether

² Tecoflex

³ Fiedler

⁴ Ruzicka

⁵ Glass Transition Temperature

⁶ Polysiloxanes