

٨٧١/١٠١٦٢٣
٨٧١/٢١

"بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ"

١٠٧٩١٧



دانشگاه کربلا

دانشکده علوم

گروه شیمی

گرایش تجزیه

الکتروپلیمریزاسیون ۴-نیترو او ۲-دی آمینو بنزن و امکان ساخت

الکترودهای یون گزین از آن

کتابخانه دانشگاه کربلا
کتابخانه مرکزی
کتابخانه تخصصی شیمی

از:

نرجس عاشوری

۱۴۸۷ / ۱۰ / ۵

استاد راهنما:

دکتر علیرضا علی اکبر



شهریور ۸۷

۱۰۷۹۸۷

با نهایت تشکر از :

جناب آقای دکتر علی اکبر که راهنمایی این پایان نامه را برعهده داشتند و در این مدت همواره از راهنمایی ها و حمایتشان بهره مند شدم .

با سپاس از :

اساتید محترم جناب آقای دکتر انصاری و جناب آقای دکتر زنجانچی که دآوری این پایان نامه را برعهده داشتند.
جناب آقای دکتر محمد خواه نماینده تحصیلات تکمیلی.

و با قدردانی از:

همسر عزیزم که همواره همراه و پشتیبان من هستند.
ودوستان خوبم آقای عاشورنیا و خانم شریفیان و برادر عزیزم آقای ایوب عاشوری.

فهرست عناوین

صفحه	عنوان
۵	چکیده فارسی
۵	چکیده انگلیسی
بخش اول : مقدمه و تئوری	
۱	مقدمه
۲	۱-۱-انواع الکترودهای یون گزین
۲	۱-۱-۱- غشاهای حالت جامد
۵	۲-۱-۱- غشاهای مایع
۶	۱-۲-۱-۱- غشاهای مایع حاوی لیگاندهای باردار
۷	۱-۲-۲-۱-۱- غشاهای مایع حاوی حاملهای خنثی
۸	۲-۱- پلیمرهای هادی
۹	۳-۱- پتانسیل غشا
۱۰	۴-۱- اندازه گیری پتانسیل غشا
۱۰	۱-۴-۱- پتانسیل غشا در غیاب پتانسیل نفوذی داخلی
۱۰	۱-۴-۱-۱- غشا حالت جامد
۱۲	۱-۴-۱-۲- غشاهای نیمه تراوا
۱۳	۱-۴-۲- پتانسیل اتصال مایع
۱۵	۱-۴-۳- پتانسیل غشا در حضور پتانسیل نفوذی داخلی
۱۵	۱-۴-۳-۱- غشاهای حالت جامد تبادل گر یون
۱۶	۱-۴-۳-۲- غشاهای مایع با حامل های خنثی
۱۷	۱-۴-۳-۳- غشاهای مایع حاوی لیگاند های حل شده در آن
۲۰	۵-۱- گزینش پذیری
۲۱	۱-۵-۱- مزاحمت و گزینش پذیری در غشاهای حالت جامد
۲۲	۱-۵-۲- مزاحمت و گزینش پذیری در غشاهای مایع حاوی حاملهای خنثی
۲۳	۱-۵-۳- مزاحمت ها و گزینش پذیری در غشاهای حاوی لیگاند های باردار

- ۲۴ ----- ۱-۶-۶- تعیین ضرایب گزینش پذیری
- ۲۴ ----- ۱-۶-۱- روش محلول مجزا
- ۲۵ ----- ۱-۶-۲- روش مزاحم ثابت
- ۲۶ ----- ۱-۶-۳- روش یون اولیه ثابت
- ۲۶ ----- ۱-۶-۴- روش دو محلولی
- ۲۶ ----- ۱-۶-۵- روش انطباق پتانسیل
- ۲۷ ----- ۱-۷-۷- حلالها در فرایند الکتروشیمیایی
- ۲۷ ----- ۱-۷-۱- فعالیت پروتون
- ۲۸ ----- ۱-۷-۲- گستره پتانسیل اعمالی
- ۲۸ ----- ۱-۷-۳- ثابت دی الکتریک
- ۲۸ ----- ۱-۷-۴- قدرت حلالیت

بخش ۲- بررسی های آزمایشگاهی

- ۲۹ ----- ۲- مقدمه
- ۲۹ ----- ۱-۲- دستگاههای و مواد مورد استفاده
- ۳۰ ----- ۲-۲- بررسی و سنتز پلیمر ۴- نیترو او ۲- دی آمینو بنزن بر روی الکتروود فیلم طلا
- ۳۲ ----- ۲-۳- بررسی و سنتز پلی ۴- نیترو او ۲- دی آمینو بنزن بر روی الکتروود گرافیتی
- ۳۴ ----- ۲-۴- سنتز پلیمر ۴- نیترو او ۲- دی آمینو بنزن از طریق پتانسیل کنترل شده الکتروود کار
- ۳۵ ----- ۲-۵- بررسی طیف DRS پلیمر سنتز شده از طریق CV
- ۳۷ ----- ۲-۶- بررسی طیف IR پلیمر سنتز شده در روی الکتروود فیلم طلا
- ۴۰ ----- ۲-۷- بررسی CV پلیمر سنتز شده در روی الکتروود فیلم طلا
- ۴۱ ----- ۲-۸- سنتز پلیمر ۴- نیترو او ۲- دی آمینو بنزن از طریق شیمیایی
- ۴۳ ----- ۲-۹- بررسی هدایت پلیمر سنتز شده از طریق CV
- ۴۳ ----- ۲-۱۰- بررسی امکان استفاده از پلیمر ۴- نیترو او ۲- دی آمینو بنزن در تیتراسیون هدایت سنجی
- ۴۵ ----- ۲-۱۱- استفاده از پلیمر ۴- نیترو او ۲- دی آمینو بنزن بعنوان الکتروود شناساگر pH
- ۴۹ ----- ۲-۱۲- بررسی تیتراسیون اسید قوی با باز قوی با استفاده از پلیمر NDAB-۴

۴۹	۱۳-۲- بررسی بستگی pH به پتانسیل (معادله نرنست)
۵۱	۱۴-۲- بررسی رفتار الکتروود ساخته شده نسبت به pH در حضور اسید اولئیک
۵۱	۱۵-۲- پاسخ الکتروود نسبت به یون K^+ و Na^+
۵۲	۱۶-۲- بررسی حساسیت الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به یون نقره
۵۴	۱۷-۲- بررسی تیتراسیونها کمپلکسومتری با نمک EDTA
۵۵	۱۸-۲- تیتراسیون اسید و باز در محیط اتانولی
	بخش ۳- بحث و نتیجه گیری
۵۸	۱-۳- بحث و نتیجه گیری
۶۳	۲-۳- پیشنهاد برای کار های آینده
۶۴	مراجع

فهرست جدول ها

صفحه

جدول

- جدول ۱-۲- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به pH در مقابل کالومل----- ۵۰
- جدول ۲-۲- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB غوطه ور شده در اولئیک اسید نسبت به pH در مقابل کالول----- ۵۱
- جدول ۳-۲- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به pNa در مقابل کالومل----- ۵۲
- جدول ۴-۲- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به pK در مقابل کالومل----- ۵۲
- جدول ۵-۲- پاسخ الکتروود نسبت به تغییرات یون نقره----- ۵۳
- جدول ۶-۲- تغییرات پتانسیل الکتروود نسبت به غلظتهای مختلف تیوسیانات----- ۵۳
- جدول ۷-۲- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به pH----- ۵۷

فهرست شکل ها

شکل	صفحه
شکل ۱-۱ - ساختمان سیلیکاتی خالص	۳
شکل ۲-۱ - ساختمان سیلیکاتی همراه با حضور Al_2O_3	۳
شکل ۳-۱ - ساختمان الکترودهای غشا مایع (a) غشا تشکیل شده از یک تبادلگر یونی حل شده در یک ماتریس خنثی (b) غشا تشکیل شده از یک تبادلگر یونی ثابت شده بر زوی توپی متخلخل . a ، الکترودهای نقره- نقره کلرید - b ، لوله PVC - c ، غشا - d ، محلول استاندارد داخلی - e ، حفره غشا - f ، حلقه O و g ، مایع تبادلگر یونی آلی	۵
شکل ۴-۱ - ساختار ماکرو تترولیدها	۷
شکل ۵-۱ - ساختار والینو مایسین	۷
شکل ۶-۱ - ساختمان پلیمرهای هادی، (پلی پیرول) $X=NH$ و (پلی تیوفن) $X=S$ و (پلی فوران) $X=O$	۸
شکل ۷-۱ - تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش محلول های مجزا	۲۴
شکل ۸-۱ - تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش مزاحم ثابت	۲۵
شکل ۹-۱ - تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش انطباق پتانسیل	۲۷
شکل ۱-۲ - ولتاموگرام DPP از ۴-NDAB در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار بر روی الکترودهای DME ، غلظت گونه $6/5 \times 10^{-3}$ ، ارتفاع پالس ۵۰ mV ، زمان پالس ۵۰۰ میکرو ثانیه و با فواصل ۰/۰۴ ثانیه	۳۰
شکل ۲-۲ - ولتاموگرام چرخه ای (CV) از ۴-NDAB پس از ۴۰ چرخه در محیط سولفوریک اسید بغلظت ۰/۵ مولار بر روی الکترودهای طلا، غلظت نمونه مانند شکل ۱-۲ است ، سرعت روبش ۵۰ mV/s	۳۱
شکل ۳-۲ - ولتاموگرام چرخه ای ارتودی آمینو بنزن در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار بر روی الکترودهای طلا ، سرعت روبش ۵۰ mV/s	۳۲
شکل ۴-۲ - ولتاموگرام چرخه ای (CV) از ۴-NDAB در روی الکترودهای گرافیت پیرولیتیکی در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار (۴۰ روبش ، سرعت روبش ۵۰ mV/s)	۳۳
شکل ۵-۲ - مقایسه طیف باز تابش انتشاری (DRS) پلیمرهای حاصله از طریق سنتز در پتانسیل الکترودهای کار کنترل شده و CV (تعداد چرخه ها ۴۰ دور ، غلظت منومر $6/5 \times 10^{-3}$ مولار در محیط H_2SO_4 به غلظت ۰/۵ مولار)	۳۴

- شکل ۶-۲- طیف باز تابش انتشاری فیلم پلی آنیلین پس از سنتز در پتانسیل الکتروود کار کنترل شده روی گرافیت (جهت مقایسه)----- ۳۵
- شکل ۷-۲- DRS پلیمر تهیه شده در روی الکتروود فیلم طلا با ۴۰ چرخه و ۸۰ چرخه----- ۳۶
- شکل ۸-۲- ساختار پلی آنیلین----- ۳۶
- شکل ۹-۲- ساختار پلیمر ۴- نیترو ۱و۲-دی آمینو بنزن----- ۳۷
- شکل ۱۰-۲- ساختار پلیمر ۱و۲-آمینو بنزن----- ۳۷
- شکل ۱۱-۲- طیف IR الکتروود فیلم طلا در روی پلی آمید----- ۳۸
- شکل ۱۲-۲- بررسی طیف IR پلیمر سنتز شده بر روی الکتروود فیلم طلا از طریق CV (تعداد چرخه ها ۴۰ دور- غلظت منومر $6/5 \times 10^{-3}$ مولار در محیط H_2SO_4 ۰/۵ مولار)----- ۳۹
- شکل ۱۳-۲- بررسی طیف IR پلیمر سنتز شده بر روی الکتروود فیلم طلا از طریق CV (تعداد چرخه ها ۸۰ دور- غلظت منومر $6/5 \times 10^{-3}$ مولار در محیط H_2SO_4 ۰/۵ مولار)----- ۳۹
- شکل ۱۴-۲- ولتاموگرام چرخه ای (CV) پلیمر سنتز شده در روی الکتروود فیلم طلا ، (سرعت روبش ۵۰ mV/sec و الکتروولیت ۰/۵ M سولفوریک اسید)----- ۴۰
- شکل ۱۵-۲- طیف IR ترکیب ۴- نیترو ۱و۲- دی آمینو بنزن----- ۴۱
- شکل ۱۶-۲- طیف IR پلیمر تهیه شده از طریق شیمیایی توسط آمونیم پرسولفات----- ۴۲
- شکل ۱۷-۲- طیف IR پلیمر تهیه شده از طریق شیمیایی توسط پتاسیم بی کرومات----- ۴۲
- شکل ۱۸-۲- تغییرات مقاومت پلیمر حاصله بر حسب پتانسیل الکتروود کار. (● ۴۰ چرخه - ▲ ۸۰ چرخه)----- ۴۳
- شکل ۱۹-۲- منحنی تیتراسیون کلریدریک اسید ۰/۱ مولار با سود ۰/۱ مولار ■ الکتروود پلاتین ، ♦ الکتروود فیلم طلا ، ▲ با الکتروود فیلم پلیمری----- ۴۴
- شکل ۲۰-۲- منحنی های تیتراسیون اسید ضعیف ۰/۱ مولار با سود ۰/۱ مولار بر روی سه الکتروود پلاتینی ■ ، فیلم طلا ♦ و فیلم پلیمری ▲----- ۴۵
- شکل ۲۱-۲- منحنی تیتراسیون سدیم کربنات با HCl در روی الکتروود پلیمری با سنتز در ۲۰ چرخه----- ۴۶
- شکل ۲۲-۲- منحنی تیتراسیون سدیم کربنات با HCl . پلیمر تهیه شده با ۴۰ چرخه (شرایط تیتراسیون در متن آورده شده است).----- ۴۷

- شکل ۲-۲۳- منحنی تیتراسیون سدیم کربنات با HCl . پلیمر تهیه شده با ۸۰ چرخه (شرایط تیتراسیون در متن آورده شده است)----- ۴۷
- شکل ۲-۲۴- منحنی تیتراسیون استیک اسید ۰/۱ مولار با NaOH ۰/۰۸۸۸ مولار پلیمر تهیه شده با ۲۰ چرخه----- ۴۸
- شکل ۲-۲۵- منحنی تیتراسیون استیک اسید ۰/۱ مولار با NaOH ۰/۰۸۸۸ مولار پلیمر تهیه شده با ۴۰ چرخه----- ۴۸
- شکل ۲-۲۶- منحنی تیتراسیون استیک اسید ۰/۱ مولار با NaOH ۰/۰۸۸۸ مولار . پلیمر تهیه شده با ۸۰ چرخه----- ۴۸
- شکل ۲-۲۷- منحنی تیتراسیون ۰/۱۱ مولار HCL و ۰/۱۱۸۴ مولار NaOH با الکتروود شناساگر پلیمر ۴-NDAB----- ۴۹
- شکل ۲-۲۸- بستگی پتانسیل الکتروود به pH در محیطهای بافری (♦ ۲۰ چرخه ، ▲ ۴۰ چرخه ، ■ ۸۰ چرخه)----- ۵۰
- شکل ۲-۲۹- منحنی تیتراسیون یون نقره با تیوسیانات در بافر استاتی pH=۴/۶ ، الکتروود پلیمر ۴-NDAB بعنوان الکتروود شناساگر----- ۵۲
- شکل ۲-۳۰- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به غلظتهای مختلف تیوسیانات نسبت به الکتروود کالومل----- ۵۳
- شکل ۲-۳۱- تیتراسیون ۵ میلی لیتر Hg^{2+} ۰/۰۰۱ مولار با EDTA ۰/۰۰۱ مولار در محیطهای بافری استات pH=۴ و ۳----- ۵۴
- شکل ۲-۳۲- منحنی تیتراسیون ۵ میلی لیتر Hg^{2+} بغلظت ۰/۰۰۱ مولار با تیوسیانات ۰/۰۰۱ مولار همراه با الکتروود شناساگر پلیمری ۴-NDAB و کالومل بعنوان الکتروود مرجع----- ۵۵
- شکل ۲-۳۳- منحنی تیتراسیون فتالیک اسید ۰/۱ مولار با KOH ۰/۱ مولار بر روی الکتروود پلیمری ۴-NDAB (۲۰ چرخه)----- ۵۶
- شکل ۲-۳۴- تغییرات پتانسیل الکتروود پلیمری ۴-NDAB نسبت به pH----- ۵۷

الکتروپلیمریزاسیون ۴-نیترو ۱و ۲-دی آمینو بنزن و امکان ساخت الکترودهای یون گزین از آن

نرجس عاشوری

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی ترکیب ۴-نیترو ۱و ۲-دی آمینو بنزن در محیط سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و در حضور $10^{-3} \times 6/5$ مولار منومر در گستره پتانسیل ۰/۲- تا ۱+ میلی ولت از طریق CV بر روی الکترودهای لایه نازک طلا و کربن پیرولیتیکی مورد بررسی قرار گرفت. نحوه پلیمریزاسیون و ویژگیهای ساختاری پلیمر، به کمک تکنیکهای IR، DRS و ولتامتری چرخه ای بررسی شد. پلیمر حاصله به دلیل داشتن گروههای آمینی و ایمینی قادر به پاسخ دهی خطی نسبت به تغییرات pH با شیب غیر نرستینی می باشد.

لایه نازکی از این پلیمر در روی الکترودهای فیلم طلا، در انواع تیتراسیون های اسید - باز ، رسوبی و هدایت سنجی و در محیطهای آبی و اتانولی مورد بررسی قرار گرفت . بطوریکه بررسی ها نشان داد الکترودهای تهیه شده به یون تیوسیانات حساس است.

حساسیت پلیمر نسبت به یونهای Na^+ ، K^+ ، Ag^+ و Hg^{+2} تحقیق شد و نتایج بیانگر اینست که پلیمر ، نسبت به این یونها حساس نیست.

واژه های کلیدی: الکتروپلیمریزاسیون ۴-نیترو ۱و ۲-دی آمینو بنزن ، الکترودهای انتخابگر ، ولتامتری چرخه ای.

بخش اول

مقدمه و تئوری

۱- مقدمه

الکترودهای یون گزین^۱، حسگرهای^۲ الکتروشیمیایی هستند که به فعالیت برخی از یونها بطور انتخابی پاسخ می دهند. البته با توجه به اینکه هیچ الکترودی وجود ندارد که تنها به یک یون خاص پاسخ دهد در نتیجه برای نام گذاری این الکترودها از عبارت انتخابگر (selective) بجای واژه ویژه (specific) استفاده شده است.

نرنست [۱] و پلانک [۲] با بررسی تئوری پتانسیل غشا الکترودهای انتخابگر، مفاهیم پتانسیل نفوذی و پتانسیلهای مختلف سطوح تماس مایع - مایع را معرفی کردند و پس از چند سال cremer [۳] دریافت که بعضی از الکترودهای شیشه ای به یون هیدروژن پاسخ می دهند. در سال ۱۹۶۷ Ross [۴] غشاهای مایع را برای الکترودهای یون گزین کلسیم معرفی کرد و پس از مدتی الکترودهای یون گزین فلورید با غشا حالت جامد توسط Ross همکارانش [۵] کشف شد. تحقیقات بر روی الکترودهای انتخابگر نیز همچنان ادامه دارد.

در قسمت اول این پایان نامه سعی شد تا در مورد انواع الکترودهای یون گزین، ضرایب گزینش پذیری، پتانسیل غشا و غیره مورد بررسی قرار گیرد.

۱ -Ion Selective Electrodes-

۲-Sensors

۱-۱- انواع الکترودهای یون گزین

ساختار الکترودهای یون گزین به خواص شیمیایی - فیزیکی گونه های الکترو اکتیو و همچنین به هدفی که الکتروود برای آن ساخته می شود بستگی دارد [۶]. بر حسب خواص فیزیکی موادی که غشا الکتروود را تشکیل می دهد دسته بندی می شود. برای دسته بندی کردن غشاها باید به نکاتی همچون جامد یا مایع بودن ، حضور یا غیاب مواد نفوذی در غشا و نوع لیگاند توجه کرد . با توجه به نکات فوق غشاها را به دو گروه اصلی تقسیم می کنند [۷].

۱-۱-۱- غشاهای حالت جامد^۱

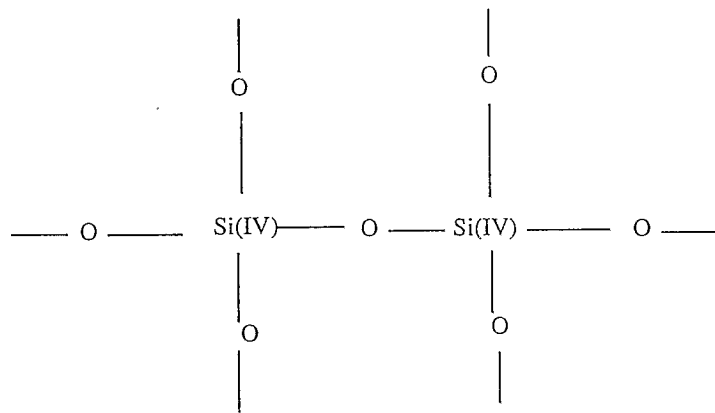
غشاهای حالت جامد به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم می شوند. بطوریکه غشاهای همگن بشکل قرص از مواد جامد تهیه می شوند و در صورتیکه غشاهای ناهمگن از آمیخته شدن ماده جامد با یک ماتریس پلیمری مثل PVC ، پلی اتیلن و کائوچو سیلیکونی تهیه می شود ، بندرت غشاهای حالت جامد همگن از یک نوع ماده تشکیل می شوند. اغلب دیده شده که چند نوع ترکیب در ساختار این الکترودها بکار می رود . مانند $Ag_2S - CdS$ ، $AgCl - Ag_2S$ و ...

در ساختار الکترودها گاهی محلول داخلی را با یک قطعه فلزی که مستقیماً با غشا تماس دارد جایگزین می کنند. بطور مثال بسیاری از غشاهای محتوی نقره سولفید از فشرده شدن یک سیم نقره بر روی قرص و یا توسط یک چسب حاوی پودر نقره ساخته می شوند. به چنین الکترودهایی، الکترودهای تمام حالت جامد گویند. این نوع الکترودها برای کارهای عملی بسیار مفید ولی در مورد مباحث ترمودینامیکی این الکترودها اختلاف نظر وجود دارد چرا که هدایت الکتریکی غشا نسبت به هدایت الکتریکی در سیم های فلزی بسیار کمتر است [۸ و ۹]. در چنین مواردی اختلاف پتانسیل در حد فاصل غشا - سیم فلزی برقرار می شود. مقادیر E^0 وابستگی بسیار زیادی به ترکیب درصد فاز غشا دارد که باید در این اتصالها به مقادیر استوکیومتری و همچنین غیر استوکیومتری ترکیبات توجه شود . بطور مثال در کنار CuS ، CuS_2 ، $Cu_{\frac{1}{86}}S$ ، $Cu_{\frac{1}{98}}S$ هم می تواند در رسوب سولفید وجود داشته باشد [۱۰ و ۱۱].

الکترودهای حالت جامد به ۵ گروه اصلی تقسیم می شوند:

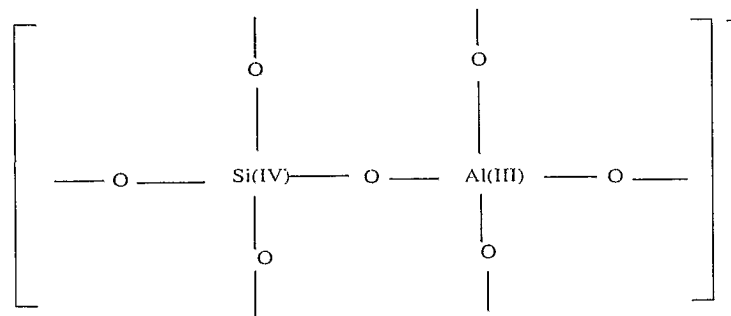
الف) غشا شیشه

شیشه مایعی فوق سرد، که بصورت اکسید معرفی می شود. هر چند که بسیاری از اکسیدها، سولفیدها، سلنیدها، هالیدها را می توان بصورت شیشه در آورد. اساساً برای تشکیل شیشه ها حضور اکسید کاتیونهای ۳ ظرفیتی یا بیشتر مانند SiO_2 ، P_2O_5 ، B_2O_3 و غیره ضروری می باشد که این اکسیدها بصورت شبکه های سه بعدی می باشند بطوریکه اتم مرکزی توسط ۳ اتم اکسیژن یا بیشتر احاطه می شود.



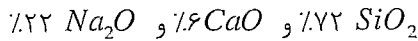
شکل ۱-۱ - ساختمان سیلیکاتی خالص

تعداد اتمهای اکسیژن از روی ظرفیت کنوردیناسیونی کاتیون تعیین می شود که با جایگزین کردن کاتیونهایی با درجه اکسایش پایین تر می توان در شبکه سه بعدی مکانهایی با بار منفی ایجاد نمود

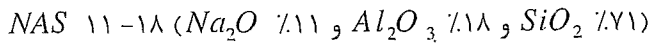
شکل ۱-۲- ساختمان سیلیکاتی همراه با حضور Al_2O_3

استفاده از اکسیدکننده‌های قلیایی و یا قلیایی خاکی به جای Si در شبکه سه بعدی، موجب ایجاد مقره‌های منفی که انتخابگری بالایی نسبت به یون H^+ دارند، می‌شود [۱۲-۱۴]

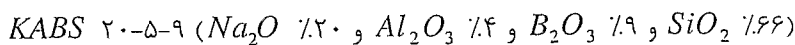
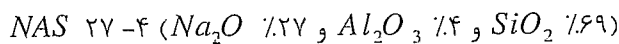
اولین الکترودهای شیشه‌ای بعنوان الکترودها pH متر با ترکیب درصد زیر ساخته شده است.



در الکتروده حساس به سدیم از Al_2O_3 استفاده می‌شود.



ترکیب الکتروده شیشه حساس به پتاسیم عبارتند از:



نکته قابل توجه اینست که تمام الکترودهای حساس به فلزات قلیایی به یونهای نقره و هیدروژن هم پاسخ می‌دهند بعنوان مثال برای الکتروده ۱۱-۱۸ NAS، $K_{Na,II}^{Pot} \sim 10^2$ و $K_{Na,Ag}^{Pot} \sim 5 \times 10^2$ بنابراین، این الکتروده باید

در pH بالای ۷ استفاده شوند.

ب) غشاهای حاوی تبادلگر یونی جامد

این نوع الکترودها در فرایند جداسازی آزمایشگاهی و صنعتی بسیار مفید هستند. همچنین در بسیاری از غشاهای بیوشیمیایی عملکرد بالایی از خود نشان داده‌اند [۱۵ و ۱۶]. مهمترین کاری که در این زمینه صورت گرفته است توسط Ijsseling و Vandalen [۱۷] انجام شده که از این نوع الکترودها به عنوان شناساگر در تعیین نقطه پایانی در تیتراسیون‌های پتانسیومتری استفاده کرده‌اند.

ج) غشاهای تک کریستالی^۱

مثالهایی از این نوع می‌توان به لانتانیم (III) فلورید [۱۸]، مس (I) سولفید [۱۹] و مس سلنید [۲۰] اشاره

کرد.

د) غشاهای چند کریستالی^۱

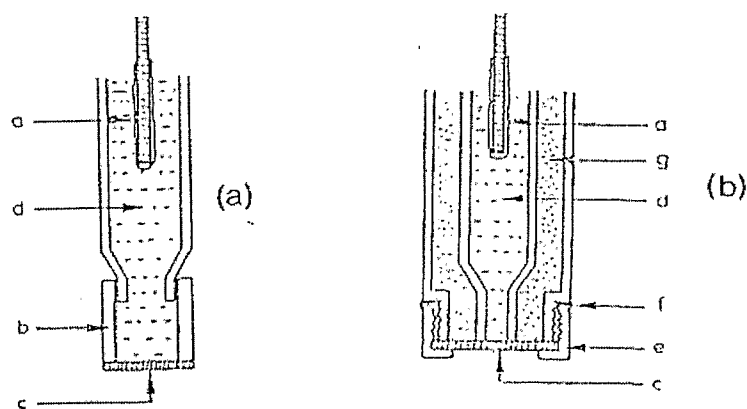
قدیمیترین کار در این زمینه استفاده از باریم سولفات بعنوان غشا می باشد. بعنوان نمونه های دیگر می توان به غشاهای نقره هالید اشاره نمود [۲۱ و ۲۲].

ه) غشاهای تشکیل شده از مخلوط چند کریستال^۲

مثالهایی در این زمینه غشاهایی از جنس مس سولفید - نقره سولفید [۲۳]، کادمیم سولفید - نقره سولفید است [۲۴].

۱-۱-۲ - غشاهای مایع

تفاوت عمده این الکترودها با الکترودهای حالت جامد در تعداد یا نوع مقرهای تبادلگر یونی آنها می باشد بطوریکه در الکترودهای غشا مایع این مقرها متحرک و در حالیکه الکترودهای جامد مقرهای ثابت دارند. به همین علت به عنوان الکترودهای غشا مایع معروف می باشند. این غشاها درحقیقت از انحلال تبادلگرهای یونی در یک حلال آلی نامحلول در آب ساخته شده اند که این محلولها را بر روی صافی پلاستیکی، شیشه ای و یا سرامیکی ساکن می کردند در حالیکه امروزه تبادلگر یونی در ماتریس خنثی مثل PVC، پلی اتیلن یا لاستیک سیلیکونی^۳ حل می شوند.



شکل ۱-۳ - ساختمان الکترودهای غشا مایع (a) غشا تشکیل شده از یک تبادلگر یونی حل شده در یک ماتریس خنثی (b) غشا تشکیل شده از یک تبادلگر یونی ثابت شده بر روی تویی متخلخل. a، الکترودهای نقره-نقره کلرید - b، لوله PVC - c، غشا - d، محلول استاندارد داخلی - e، حفره غشا - f، حلقه O و g، مایع تبادلگر یونی آلی.

۲- Poly Crystals Membranes

۳- Mixed Crystal Membranes

۴- Silicon rubber

ترکیب درصد غشاهای مایع، حدود ۳۳٪ جنس غشا را PVC و یا هر ماده پلیمری دیگر، ۱/۵٪ ماده الکترو اکتیو و حدود ۶۵٪ نرم کننده^۱ نظیر ارتو نیترو فنیل اکتیل اتر (O-NPOE) بعنوان حلال غشا می باشد و حدود ۵٪ از ترکیب افزایشی^۲ جهت افزایش هدایت غشا و از طرفی به دلیل داشتن آنیونهای حجیم و چربی دوست باعث کاهش مزاحمت آنیونها می شود. حلالهای بکار رفته برای حل کردن تبادلگرهای یونی باید دارای مشخصات زیر باشد.

- حلالیت کم در محلول نمونه های آبی
 - داشتن ویسکوزیته بالا به منظور جلوگیری از هدر رفتن شدید آن در زمان عبور در امتداد غشا
 - فشار بخار پایین به جهت حد اقل هدر رفت در هنگام تبخیر حلال
- از نقطه نظر مواد الکترو اکتیو بکار رفته در این نوع غشاها، به دو گروه اصلی می توان اشاره نمود: غشاهای مایع حاوی لیگاندهای باردار (LISE) و غشاهای مایع حاوی حاملهای خنثی.

۱-۲-۱-۱- غشاهای مایع حاوی لیگاندهای باردار

اگر چه مشخصات کلی LISE به نوع حلال [۲۵]، نرم کننده و ماتریس پلیمری بکار رفته در آن بستگی دارد ولی مهمترین فاکتور در این غشاها انتخاب ماده الکترو اکتیو می باشد. متداولترین موادی که در ساخت غشاها بکار می رود عبارتند از:

الف- استرهای فسفریک اسید مانند دی آلکیل فسفات و دی - n - اکتیل فنیل فسفات برای یونهای M^{2+} مثل $[Ca^{2+}, Zn^{2+}]$ [۲۶].

ب- تریس نیکل II نیترات [۲۷]، نمکهای آمونیوم نوع چهارم مانند تریس دودسیل هگزا دسیل آمونیوم نیترات [۲۸]، ۱۰ و ۱- فنانترولین نیترات برای یونهای نیترات و پرکلرات.

ج) نیکل II فنانترولین برای فلوروبورات [۲۹].

د) دی متیل دی استتاریل برای یون Cl^- [۳۰].

اگر چه تعداد زیادی از سیستمهای تبادل یونی در دسترس می باشند و همچنین تقریباً می توان برای هر کاتیون یا آنیونی یک الکتروود یون گزین ساخت، اما تعداد کمی از این سیستمها رفتار رضایت بخشی از خود نشان می دهند. مخصوصاً در مورد ضرایب گزینش پذیری که اعداد بدست آمده از اعداد واقعی بیشتر می باشد. به همین

۱- Plasticizer

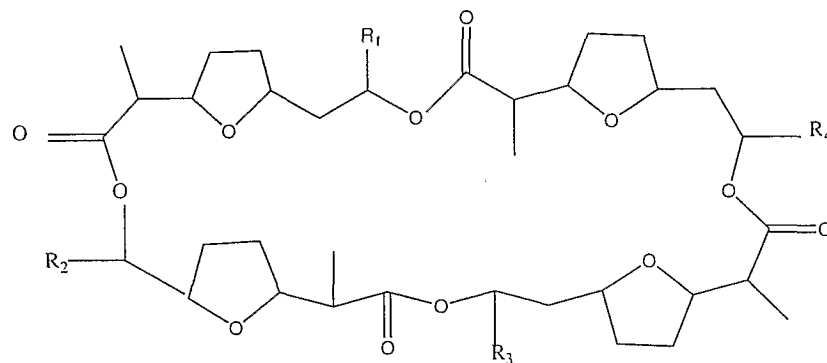
۲- Additive

جهت در حال حاضر الکترودهای تجارتي اندکی در دسترس می باشد. و مهمترین این الکترودها الکترودها کلسیم، نیترات، پرکلرات، فلوروبورات و الکترودها کلرید می باشد.

۱-۲-۲-۱- غشاهای مایع حاوی حاملهای خنثی

استفاده از حاملهای خنثی اولین بار توسط Sterfance, Simon [۳۱] ارائه شد. بطوریکه از یک آنتی بیوتیک با حلقه های بزرگ که گزینش پذیری خوبی درمقابل یون پتاسیم از خود نشان می داد استفاده کردند. در ساخت این غشاها از چند گروه مواد استفاده می شود:

گروه اول: ماکروتترولیدها (macrotetrolides) مانند موناکتین، دی ناکتین، تری ناکتین که ۸ اتم اکسیژن در حلقه انعطاف پذیر خود دارند.



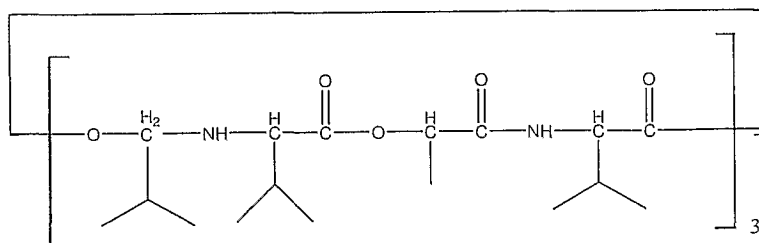
موناکتین: $R_1=R_2=R_3=CH_3$ و $R_4=C_2H_5$

دی ناکتین: $R_1=R_3=CH_3$ و $R_2=R_4=C_2H_5$

تری ناکتین: $R_1=CH_3$ و $R_2=R_3=R_4=C_2H_5$

شکل ۱-۴- ساختار ماکرو تترولیدها

گروه دوم: ترکیبات ماکروسیکلیک، یعنی ترکیباتی مانند Cyclic depsipetides (α -آمینو اسیدها و α -هیدروکسی اسیدهای آلیفاتیک که یک در میان در روی حلقه با هم پیوند داده اند) که می توان به والینو مایسین برای انتخابگری پتاسیم اشاره کرد.

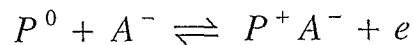


شکل ۱-۵- ساختار والینو مایسین

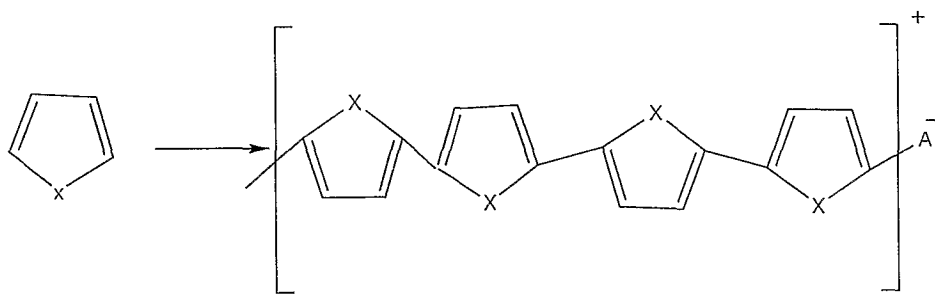
گروه سوم: اترهای تاجی شکل^۱ [۳۲] هستند که حفره هایی با اتمهای اکسیژن در مرکز آنها تشکیل می شود و میزان حساسیت نسبت به فلزات قلیایی به اندازه حلقه و تعداد اتمهای اکسیژن بستگی دارد.

۱-۲- پلیمرهای هادی [۳۳ و ۳۴]

پلیمرهای هادی الکترونی (مانند پلی پیرول، پلی تیوفن، و پلی آنیلین)، به دلیل توانایی آنها در تعویض برگشت پذیر بین حالت رسانای با بار مثبت و حالت خنثی (اصولاً عایق) و ورود و خروج گونه های یونی در حین اکسیداسیون و احیاء، بطور قابل ملاحظه ای مورد توجه قرار گرفته اند:



که در آن P^0 و P^+ و به ترتیب بیانگر فرم های کاهیده و اکسیده پلیمر و A^- آنیون دوپه کننده می باشد. یون اخیر، برای حفظ خنثائیت الکتریکی و موازنه بار مثبت استخوان بندی پلیمر بکار می رود. هدایت الکتریکی این پلیمرها از ساختمان الکترونی (یعنی جابجایی الکترونی غیر مستقر π) اسکلت پلیمری آنها نشأت می گیرد. تغییرات ردوکس در مرکز خاصی متمرکز نمی شود بلکه تا اندازه های در سرتاسر تعدادی از گرو ههای پلیمرهای هادی به حالت غیر متمرکز در می آیند. این پلیمرها به سادگی با استفاده از پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی از محلول منومر قابل تهیه هستند.



شکل ۱-۶- ساختمان پلیمرهای هادی، (پلی پیرول) $X=NH$ و (پلی تیوفن) $X=S$ و (پلی فوران) $X=O$.

غالباً اولین مرحله در فرایند الکتروپلیمریزاسیون، تشکیل یک رادیکال کاتیون از اکسیداسیون الکتروشیمیایی منومر می باشد. به دنبال این مرحله معمولاً فرایند دیمری شدن انجام می گیرد و به دنبال آن اکسیداسیون بیشتر و