



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران مرکزی

دانشکده علوم پایه ، گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc)

گرایش: شیمی تجزیه

عنوان:

اندازه گیری داروی اندانسترون با استفاده از حسگر پتانسیومتری

استاد راهنما:

دکتر عاطفه تمدن

استاد مشاور:

دکتر هایده باقری صادقی

پژوهشگر:

محمد سعید خضروی

تابستان ۱۳۹۱

فهرست مطالب

	عنوان	صفحه
۱	چکیده	
۲	فصل اول: مقدمه‌ای بر الکترودهای پتانسیومتری	
۳	۱-۱- مقدمه	
۴	۲-۱- تجزیه الکتروشیمیایی	
۴	۳-۱- اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری	
۵	۴-۱- الکترودهای شناساگر در پتانسیومتری	
۶	۱-۴-۱- الکترودهای شناساگر فلزی	
۶	۲-۴-۱- الکترودهای شناساگر غشایی	
۶	۳-۴-۱- ترانزیستورهای اثر میدان یون‌گزين	
۷	۵-۱- تاریخچه الکترودهای یون‌گزين	
۹	۶-۱- طبقه‌بندی الکترودهای یون‌گزين غشایی	
۱۰	۱-۶-۱- الکترودهای با غشای شیشه	
۱۰	۱-۱-۶-۱- الکترودهای شیشه حساس به یون هیدرونیوم	
۱۲	۲-۱-۶-۱- الکترودهای شیشه حساس به سایر کاتیون‌ها	
۱۳	۲-۶-۱- الکترودهای با غشایی مبادله‌کننده مایع	
۱۵	۱-۲-۶-۱- الکترودهای تعویض یونی	
۱۸	۲-۲-۶-۱- الکترودهای با حامل خنثی	
۱۸	۳-۶-۱- الکترودهای با غشاء حالت جامد	
۲۱	۴-۶-۱- الکترودهای با غشای حساس به گازها	

۲۴	۱-۶-۵-الکترودهای آنزیمی
۲۷	فصل دوم: ویژگی های الکترودیون گزین
۲۸	۱-۲- مکانیسم پاسخ دهی
۳۲	۱-۱-۲- مدل سینتیکی
۳۳	۲-۱-۲- مدل پتانسیل مرزفازی
۳۳	۲-۲- حد تشخیص
۳۵	۳-۲- گسترده اندازه گیری
۳۷	۴-۲- گزینش پذیری و تعیین ضرایب آن
۳۷	۱-۴-۲- روش آیزمنن - نیکولسکی
۳۹	۲-۴-۲- روشهای جدید گزینش پذیری
۴۱	۳-۴-۲- روش های مجزا
۴۱	۱-۳-۴-۲- روش محلول مجزا $(a_i = a_j)$ (SSM)
۴۲	۲-۳-۴-۲- روش محلول مجزا $E_i = E_j$ (SSM)
۴۲	۴-۴-۲- روش های محلول مختلط
۴۲	۱-۴-۴-۲- روش مزاحم ثابت (FIM)
۴۳	۲-۴-۴-۲- روش یون اصلی ثابت (FPM)
۴۴	۳-۴-۴-۲- روش پتانسیل همتا شده (MPM)
۴۶	۵-۲- زمان پاسخ دهی
۵۰	۶-۲- محدوده pH الکتروود
۵۱	۷-۲- طول عمر غشا

۵۱	۸-۲- اجزاء تشکیل دهنده الکترو دیون گزین
۵۲	۸-۲-۱- حامل یون یا یونوفور
۵۵	۸-۲-۱-۱- یونوفورهای کاتیون گزین
۵۷	۸-۲-۱-۲- یونوفورهای آنیون گزین
۵۸	۸-۲-۲- حلال غشای پلاستی سائزر
۶۳	۸-۲-۳- افزودنی های یونی
۶۶	۸-۲-۴- ماتریس پلیمری
۶۸	۹-۲- مروری بر الکترو دیون گزین
۷۳	فصل سوم: داروی اندانسترون
۷۴	۳-۱- مقدمه
۸۰	۳-۲- موارد مصرف
۸۰	۳-۳- مکانیسم اثر
۸۰	۳-۴- فارماکوکینیتیک
۸۱	۳-۵- موارد منع مصرف
۸۱	۳-۶- عوارض جانبی
۸۱	۳-۷- تداخل دارویی
۸۲	۳-۸- مقدار مصرف
۸۳	۳-۹- اشکال دارویی
۸۴	۳-۱۰- روشهای موجود
۸۵	فصل چهارم: قسمت تجربی
۸۶	۴-۱- قسمت تجربی
۸۶	۴-۱-۱- معرفیها
۸۶	۴-۱-۲- وسایل مورد استفاده
۸۷	۴-۱-۳- تهیه ترکیب زوج یون
۸۷	۴-۱-۴- تهیه غشاء الکتروود
۸۸	۴-۱-۵- اندازه گیری نیروهای الکترو موتوری
۸۹	۴-۱-۶- دست یابی به شرایط بهینه و بحث در مورد آنها

۹۲	۲-۴- مطالعه خصوصیات الکتروود
۹۲	۱-۲-۴- منحنی کالیبراسیون و داده‌های آماری
۹۳	۲-۲-۴- حد تشخیص
۹۴	۳-۲-۴- زمان پاسخ‌دهی و طول عمر الکتروود
۹۵	۴-۲-۴- گزینش پذیری الکتروود
۹۸	۵-۲-۴- اثر PH بر پاسخ‌دهی الکتروود
۹۹	۶-۲-۴- اثر غلظت محلول داخلی
۱۰۰	۳-۴- کاربردهای تجزیه‌ای
۱۰۰	۱-۳-۴- اندازه‌گیری اندانسترون در نمونه قرص
۱۰۱	۲-۳-۴- اندازه‌گیری کمی اندانسترون در نمونه ادرار انسان
۱۰۲	۴-۴- دقت و صحت
۱۰۳	۵-۴- نتیجه‌گیری
۱۰۴	منابع

فهرست جدول ها

۱۶	جدول(۱-۱)ویژگی های تعدادی از مبادله کننده های مایع.
۲۳	جدول(۲-۱) تعادل های ممکن درالکترودهای غشایی حساس به گاز
۲۶	جدول(۳-۱) ویژگی های تعدادی از این الکترودهای انزیمی
۶۵	جدول(۱-۲) افزودنی های کاتیونی متداول
۶۵	جدول(۲-۲) افزودنی های انیونی متداول
۷۱	جدول(۳-۲) الکترودهای ساخته شده اخیر برای برخی از کاتیون های قلیایی - قلیایی خاکی و عناصر واسطه
۷۲	جدول(۴-۲) الکترودهای ساخته شده اخیر برای برخی داروها
۹۰	جدول(۱-۴) بهینه کردن اجزاء مختلف غشاء(ترکیب درصد بهینه)
۹۳	جدول(۲-۴) داده های بدست آمده به منظور رسم منحنی کالیبراسیون
۹۷	جدول(۳-۴) ضرایب انتخاب پذیری یونهای مختلف نسبت به غشاءالکتروود
۱۰۰	جدول(۴-۴) داده های بدست آمده از قرصهای به وسیله الکتروود غشایی اندانسترون هیدروکلراید
۱۰۱	جدول(۵-۴) داده های بدست آمده از نمونه ادرار به وسیله الکتروود غشایی اندانسترون هیدروکلراید

فهرست شکل ها

-
- شکل (۱-۱): الکتروود با غشا شیشه ۱۰
- شکل (۲-۱): الکتروود با غشاء مایع مبادله کنند ۱۴
- شکل (۳-۱) طرحی از الکترودهای با غشاء حالت جامد رارائه می نماید ۲۰
- (شکل ۱-۲) حد تشخیص بالا و پایین برای یک الکتروود یون گزین ۳۳
- شکل (۲-۲) گستره اندازه گیری یک الکتروود یون گزین ۳۷
- شکل (۳-۲) اندازه گیری ضریب گزینش پذیری به روش **SSM** ۴۱
- شکل (۴-۲) اندازه گیری ضریب گزینش پذیری به روش **FIM** . ۴۳
- شکل (۵-۲) تعیین ضریب گزینش پذیری به روش پتانسیل همتا شده **MPM**. ۴۵
- شکل (۶-۲) منحنی اندازه گیری زمان پاسخ دهی به روش پویا (دینامیک) ۴۸
- شکل (۱-۳) ساختار شیمیایی سروتونین ۷۶
- شکل (۲-۳) ساختار شیمیایی داروی اندانسترون ۸۰
- شکل (۱-۴) لوله پریکس مورد استفاده در الکتروود ۸۸
- شکل (۲-۴) منحنی کالیبراسیون الکتروود را نشان می دهد ۹۲
- شکل (۳-۴) زمان پاسخ دهی پویای الکتروود طی تغییرات مرحله به مرحله غلظت داروی اندانسترون ۹۴
- شکل (۴-۴) اثر تغییرات **pH** محلول آزمایشی روی پاسخ پتانسیل الکتروود یون گزین ۹۸
- شکل (۵-۴) اثر غلظت محلول داخلی ۹۹

چکیده :

الکترودهای یون گزین به خاطر سادگی و دقت و سرعت اندازه گیری آن نسبت به روشهای تجزیه دیگر نقش مهمی در آنالیزهای دارویی دارد. در این تحقیق، طراحی حسگر غشایی PVC بر پایه زوج یون اندانسترون - تترافنیل بورات برای اندازه گیری اندانسترون هیدروکلراید ارائه شده است. این حسگر پاسخ نرنستی باشیب $58/15 \text{ mV}$ در محدوده غلظتی اندانسترون هیدروکلراید $M \cdot 10^{-5}$ - 10^{-1} ، - محدوده pH 4-8، حد تشخیص پایین $M \cdot 10^{-6}$ و زمان پاسخ دهی سریع (10 S) از خود نشان می دهد. به علاوه این الکتروده می تواند برای حداقل چهار هفته بدون تغییر در حساسیت، مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به داده های ضریب گزینش پذیری پتانسومتری، تداخل قابل ملاحظه ای میان اندانسترون و تعدادی از داروها و یونهای معدنی مورد بررسی، مشاهده نمی شود. حسگر غشایی برای اندازه گیری اندانسترون در قرصها و نمونه های ادرار انسانی بطور موفقیت آمیز بکار رفت و نتایج ریکاوری بسیار خوبی حاصل شد .

فصل اول:

مقدمه‌ای بر الکترودهای پتانسیومتری

۱-۱- مقدمه

نقش شیمی تجزیه در تعیین غلظت گونه‌ها و شناسایی آن در نمونه‌های شیمیایی، بالینی، کشاورزی، زیست محیطی و صنعتی بسیار حایز اهمیت است و عملکرد آن در اندازه‌گیری مواد موجود در سیستم‌های بیولوژیکی به خصوص بدن انسان بخوبی روشن است. در همین راستا، نیاز به تجهیزات و وسایل ضروری برای اندازه‌گیری مواد باعث شده است که پیشرفتهای شگرفی در زمینه تکنولوژی ساخت ابزارها و وسایل اندازه‌گیری و همچنین روشهای تجزیه‌ای حاصل شود و این پیشرفتها و تلاشها برای اصلاح روشها و وسایل موجود و ابداع شیوه‌ها و وسایل نوین ادامه دارد.

بیشتر روشهای قدیمی در تجزیه مواد یا وقت گیر و پر هزینه هستند و یا از دقت و حساسیت کمی برخوردارند، به همین خاطر بسیاری از آنها امروزه منسوخ شده و جای خود را به شیوه‌های مدرن دستگاه داده اند که علاوه بر صرفه جویی در وقت و هزینه، دقت و حساسیت بسیار بالایی نیز دارند. از آنجا که تجزیه یک گونه خاص در نمونه‌ای با بافت پیچیده بسیار مشکل است، طی دهه‌های اخیر کارهای زیادی برای ابداع روشها و وسایل مورد نیاز جهت رفع این مشکل انجام شده است. از جمله این روشها می‌توان از کروماتوگرافی گازی^۱، کروماتوگرافی مایع یا کارایی بالا، جذب نشر و فلورسانس اتمی، اسپکترومتری جرمی و الکترودهای یون‌گزین^۲ (ISE) نام برد.

در سالهای اخیر استفاده از این الکترودها بدلیل سادگی، ارزانی، انتخاب پذیری، حساسیت و دقت زیادشان نسبت به سایر روشها و وسایل اندازه‌گیری بکاررفته در شیمی تجزیه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱-۲].

^۱- Gas chromatography

^۲- Ion selective electrode

۱-۲- تجزیه الکتروشیمیایی

روشهای الکتروشیمی تجزیه ای، تأثیر متقابل شیمی و الکتریسته، یعنی اندازه گیری کمیت های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می شوند. چنین استفاده ای از اندازه گیری های الکتریکی برای اهداف تجزیه ای، کاربردهای وسیعی را به وجود می آورد که بررسی های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه های زیست پزشکی را دربر می گیرد.

برای اجرای تمام روش های الکتروشیمیایی تشکیل پیل با استفاده از محلول آزمایشی و دو الکتروود ضروری است. بسته به نوع روش های بکار رفته، شکل و جنس الکتروودها، متفاوت خواهد بود. در اغلب موارد یکی از دو الکتروود بکار رفته در ساختمان پیل را الکتروود مرجع^۱ تشکیل می دهد که دارای پتانسیلی ثابت و مستقل از ترکیب آزمایشی است. الکتروود دیگر، الکتروود شناساگر^۲ نامیده می شود که پتانسیل آن تابع ترکیب محیط است. غلظت (فعالیت) ترکیب آزمایشی و یا تغییرات آن در جریان پیشرفت یک واکنش شیمیایی، از طریق پتانسیل الکتروود شناساگر معین می شود.

۱-۳- اندازه گیری های پتانسیومتری

پتانسیومتری یک روش تجزیه ای کلاسیک است که ریشه در زمان های پیش از قرن حاضر دارد. پتانسیومتری فنی است با جریان در حدود صفر (10^{-12} آمپر)، که در آن اطلاعات لازم در باره ترکیب نمونه از اندازه گیری پتانسیل بوجود آمده در طول یک غشاء حاصل می شود.

پتانسیومتری در شیمی تجزیه، برای دو هدف مشخص زیر بکار می رود:

¹-Reference electrode

²-Indicator electrode

- پتانسیل الکتروود تابع فعالیت گونه شیمیایی معینی است که در محلول آزمایشی وجود دارد. در این صورت با اندازه گیری پتانسیل الکتروود و با استفاده از معادله نرنست، می توان فعالیت گونه شیمیایی مورد نظر را تعیین نمود.

- تغییرات پتانسیل الکتروود را در جریان واکنش شیمیایی اندازه می گیرند. پتانسیل الکتروود متناسب با تغییر ترکیب محلول آزمایشی عوض می شود و تغییر ناگهانی آن در نقطه تعادل، پایان اندازه گیری را مشخص می سازد.

گسترش سریع الکتروودهای انتخابی جدید و اجزاء الکترونیکی بسیار حساس و پایدار در طول چند سال گذشته، گستره کاربردهای تجزیه ای اندازه گیری های پتانسیومتری را بطرز عجیبی توسعه بخشیده است. سرعتی که با آن این زمینه پیشرفت کرده، معیاری از میزان نیاز شیمیدانان تجزیه ای به اندازه گیری های پتانسیومتری به عنوان تجزیه های سریع، ارزان قیمت و صحیح است.

۱-۴- الکتروودهای شناساگر در پتانسیومتری:

تمام الکتروودهایی که پتانسیل آنها، نماینده فعالیت یون معینی در محلول می باشد بنام الکتروود شناساگر نامیده می شوند. الکتروودهای پتانسیومتری ابزاری هستند که پتانسیل خوانده شده توسط آنها به طور خطی با لگاریتم فعالیت یون مورد اندازه گیری در محلول رابطه دارد. این دسته از حسگرها بسیار ارزان و ساده می باشند و از اوایل دهه ۱۹۳۰ به طور کاربردی مورد استفاده قرار گرفتند.

الکتروودهای شناساگر به سه گروه تقسیم می شوند که هر یک متناسب با ساختمان الکتروود، دارای انواع گوناگونی هستند:

۱-۴-۱- الکترودهای شناساگر فلزی^۱

۲-۴-۱- الکترودهای شناساگر غشائی^۲

۳-۴-۱- ترانزیستورهای اثر میدان یون گزین^۳ (ISFETs)

- الکترودهای شناساگر فلزی بسته به جنس فلز بکار رفته در ساختمان الکتروود و نیز مکانیسم کارکرد آن، به الکترودهای نوع اول، الکترودهای نوع دوم و الکترودهای فلز بی اثر تقسیم بندی می شود. الکترودهای نوع اول از یک مفتول فلزی شناور در محلولی از کاتیون همان فلز تشکیل شده اند. پتانسیل چنین الکتروودی بدلیل برگشت پذیر بودن فرآیند مبادله الکترون از معادله نرنست تبعیت می کند و معیاری از فعالیت کاتیون وابسته است. الکترودهای نوع دوم در اصل همان الکترودهای نوع اول می باشند که بدلیل حضور مقدار اضافی از یک لیگند، کاتیون وابسته به فلز به صورت یک کمپلکس محلول یا کم محلول درآمده است. پتانسیل این الکترودها تابع فعالیت لیگند آزاد است و از معادله نرنست تبعیت می کند. الکترودهای گروه سوم از یک میله هادی بی اثر، نظیر Au،Pt و یا گرافیت شناور در محلول حاوی یک اکسید کننده و احیا کننده به وجود می آیند. پتانسیل این گونه الکترودها، در صورت برگشت پذیر بودن فرآیند الکتروودی، از معادله نرنست تبعیت می کند.

الکترودهای شناساگر غشایی، مهمترین و کاربردی ترین گروه از این دسته هستند که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند.

ترانزیستور اثر میدان یون گزین (ISFETs) یک ابزار نیمه هادی ریز جامد است که امپدانس ورودی بالا و امپدانس خروجی پایین از خود نشان می دهد، بنابراین قادر است از پیدایش بار در روی غشاء حس کننده

¹ -Metallic indicator electrode

² -Membrane indicator electrode

³ -Ion- selective field effect transis tors

یون آگاهی دهد. استحکام، اندازه کوچک، بی‌اثر بودن در محیط‌های سخت و ناملایم، واکنش سریع و مقاومت ظاهری الکتریکی پایین، از جمله امتیازات این ابزار نسبت به الکترودهای غشایی می‌باشد [۳-۴].

۱-۵- تاریخچه الکترودهای یون گزین

امروزه الکترودهای یون گزین به عنوان یک ابزار تجزیه‌ای سودمند و مفید با استقبال فراوانی روبرو شده‌اند، تا آنجا که در بسیاری از آزمایشگاهها و به خصوص آزمایشگاههای دارویی، پزشکی، شیمیایی و زیست‌محیطی، اکثر آزمایشات توسط این الکترودها انجام می‌گیرد.

یکی از قدیمی‌ترین و معروفترین الکترودهای غشایی که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است الکترودهای شیشه‌ای می‌باشد که اولین بار توسط M.Cremer در سال ۱۹۰۶ برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها گزارش گردید. بعد از آن به دلیل اهمیت موضوع، تحقیقات وسیعی در زمینه توسعه الکترودهای غشایی شیشه‌ای و همچنین تهیه الکترودهایی با استفاده از سایر غشاهای صورت گرفت. به طوریکه امروزه برای بیش از صد مولکول، آنیون و کاتیون الکترودهای غشایی تهیه شده که بنام کلی الکترودهای یون گزین معروف می‌باشند [۱-۲].

از نظر تاریخی یکسری پیشرفتهای اتفاقی و مستقل سهم زیادی در پیشرفت سریع الکترودهای انتخابی یون داشته است. پس از کشف Pressmann, Moore [۵] در سال ۱۹۶۴ که نشان دادند بعضی از

آنتی بیوتیکها نقش انتقال یون^۱ را در داخل میتوکندریها ایفا می‌کنند، در سال ۱۹۶۶، Simon, Stefance

[۶-۷] نشان دادند که این پدیده عمدتاً بدلیل تشکیل انتخابی کمپلکسها بین این ترکیبات و کاتیون‌های

معین می‌باشد. آنها اولین الکترودهای انتخابی یون را بر پایه حاملهای خنثی طراحی کردند و نشان دادند که این آنتی بیوتیکها در محیط خارجی گزینش پذیری شبیه محیط داخل سلولی نشان می‌دهند.

¹-Ion transport

توسعه گسترده در زمینه ساخت الکترودهای یون گزین از زمانی انجام شد که غشاهای حاوی حلال پلیمری^۱ معرفی شدند [۸-۱۰]. پلی وی نیل کلرید (PVC) خیلی سریع به عنوان یکی از این حلالها پذیرفته شد و تاکنون نیز به عنوان یک بستر استاندارد^۲ برای الکترودهای یون گزین مورد استفاده قرار گرفته است [۱۱]. در همان زمان Lehn, [۱۲] Pedersen [۱۳] پلی اترهای حلقوی بزرگ و ترکیبات هتروسیکلک بزرگ را سنتز کردند و نشان دادند که آنها می توانند بعنوان عامل های کمپلکس دهنده برای یونهای فلزی قلیایی و قلیایی خاکی حمل کنند.

هر چند از غشاهای مایع به طور وسیعی در تهیه الکترودهای یون گزین با گزینش پذیری بالا برای کاتیونها استفاده شده است، گزارشات کمتری در رابطه با استفاده از آنها در الکترودهای آنیون گزین موجود است.

در سال ۱۹۸۹، Daunert, Bacha [۱۴] الکترودهای آنیون گزین غشائی براساس یک مشتق آبگریز ویتامین B12 را تهیه کردند که مشخصاً برای یون پدید نسبت به سایر آنیونها گزینش پذیر بود؛ اما آنیونهای نظیر تیوسیانات، پرکلرات و سالیسیلات مزاحمهای اصلی بودند.

Meyerhoff, Malinowska [۱۵] در سال ۱۹۹۵ یک الکتروود غشائی پلیمری براساس نترافیل پورفیرین کبالت (III) برای یون نیتريت تهیه کردند. Pretrucelli و همکارانش [۱۶] در سال ۱۹۹۶ یک الکتروود حسگر جدید براساس هیدروکسی آپاتیت برای یون فسفات تهیه کردند. Braven و همکارانش [۱۷] در سال ۱۹۹۶ یک الکتروود انتخابگر نیترات براساس آمینواسید بتا این به عنوان حسگر تهیه کردند. الکترودهای آنیون گزینی براساس نمکهای زنجیره بلند متیل تری آلکیل آمونیم تهیه کردند و با استفاده از آن، یون کلرید در سرم خون را با صحت بالایی اندازه گرفتند.

¹ -Solvent polymeric membranes

² --Standard matrix

در طی سالهای اخیر الکترودهای یون گزین چنان اهمیت پیدا کرده‌اند که رشته‌های مختلف علوم ناگزیر به استفاده از آن شده‌اند. تاکنون مقالات و کتب بسیاری در این زمینه بوسیله دانشمندان فیزیولوژیست نظیر - Kessler [21] Eisenman [19-20] شیمی فیزیک دانان مثل Corington [24] Buck [22-23]، الکتروشیمی دانان نظیر Koryta [25-26]، Camann [27] شیمی دانان تجزیه نظیر Freiser, Morf, Simon [30-32] ارائه شده است. بعضی از محققان هم بیشتر علاقه‌مند به تهیه الکترودها بوده‌اند که در تحقیقات آنها علاوه بر - اصول بنیادی الکترودهای یون گزین جنبه‌های عملی آنها نیز مورد توجه قرار گرفته است [33-36].

۱-۶-۱- طبقه‌بندی الکترودهای یون گزین غشایی

با توجه به ماهیت غشاهای بکار رفته در ساختمان الکترودهای غشایی می‌توان آنها را در ۵ گروه طبقه‌بندی

نمود:

۱-۶-۱-۱ - الکترودهای با غشای شیشه

۱-۶-۱-۲ - الکترودهای با غشایی مبادله‌کننده مایع

۱-۶-۱-۳ - الکترودهای با غشاء حالت جامد

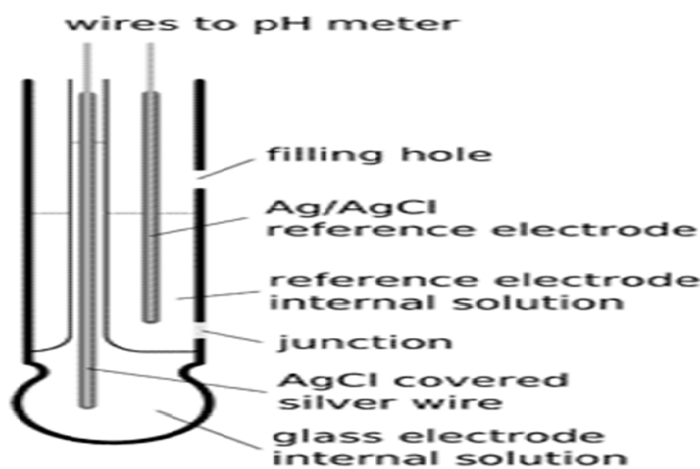
۱-۶-۱-۴ - الکترودهای با غشای حساس به گازها

۱-۶-۱-۵ - الکترودهای آنزیمی

به اختصار ویژگیهای هر یک از این الکترودها مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۱-۶-۱ - الکترودهای با غشای شیشه^۱ [۱۹]:

مهمترین بخش این الکترودها لایه نازکی از شیشه با ساختمان مخصوص می باشد که در این لایه گروههای آنیونی ثابت (سیلیکات) و کاتیون های متحرک قابل تعویض (کاتیون های قلیایی) هستند که همانند یک غشاء مبادله کننده یون عمل می کنند.



شکل (۱-۱): الکترودها با غشای شیشه

۱-۱-۶-۱ - الکترودهای شیشه حساس به یون هیدرونیوم (H_3O^+):

مهمترین مورد استفاده از الکترودهای غشایی شیشه در اندازه گیری یون هیدرونیوم (H_3O^+) می باشد. غشاء بکار رفته در ساختمان این الکترودها از شیشه ای تشکیل یافته که در تهیه آن معمولاً از سه اکسید MO, R_2O, SiO_2 (یا M_2O_3) استفاده شده است. در اینجا، R نماینده یک کاتیون قلیایی و M نشان

¹ -Glass electrode

دهنده یک کاتیون دو یا سه ظرفیتی است. محدوده مقادیری که برای این اکسیدها در نظر گرفته شده عبارتست از :

- SiO_2 از ۶۰ تا ۷۵ درصد.

- R_2O از ۱۷ تا ۳۲ درصد.

- MO (یا M_2O_3) از ۳ تا ۱۶ درصد.

آبدوستی، پایداری شیمیایی و کارائی غشاء شیشه، تابع ترکیب آنست.

وقتی این غشاء بین دو محلول حاوی کاتیون M^+ (که غشاء نسبت به آن حساس است) قرار گیرد بدلیل اختلاف نفوذ کاتیون M^+ در درون غشاء و محلول مجاور آن، اختلاف پتانسیلی بین هر یک از دو طرف غشاء و محلول مجاور آن ایجاد می گردد که میزان این اختلاف پتانسیل را می توان با قرار دادن دو الکتروود شاهد در دو محلول در دو طرف غشاء اندازه گیری کرد.

در اندازه گیری pH محلول ها با استفاده از الکتروود شیشه ای انفرادی استفاده از یک الکتروود شاهد بیرونی که معمولاً الکتروود کالومل اشباع می باشد ضروری است ولی در اغلب موارد برای اینکه بتوان اندازه گیری را در حجم های کوچکی از محلول ها انجام داد بجای استفاده از این نوع الکتروود از الکتروود شیشه مرکب استفاده می شود. این الکتروود در حقیقت از قرار دادن الکتروود شاهد بیرونی در محفظه ای در اطراف بدنه الکتروود شیشه درست شده است. برقراری سریع تعادل در حلال غشاء شیشه نسبت به یونهای هیدروژن در محلول های درونی و بیرونی پتانسیلی را بوجود می آورد که نسبت به الکتروود مرجع بیرونی ثابت می شود. بدلیل استفاده از الکتروود شیشه در اندازه گیری pH انواع محلول ها در محیط های مختلف نظیر اندازه گیری در درون محیط های زنده، در داخل خاک (در حجم های بسیار کم) و فناوری های خاصی برای

¹ - Combined glass electrode

ظریف سازی ساختمان‌الکترودهای شیشه و همچنین استحکام فیزیکی آنها بکار رفته است. بطوری که امروزه متناسب با هر نوع کاربردی می توان از یک الکتروود شیشه‌ای با شکل فیزیکی خاصی استفاده کرد.

۱-۶-۱-۲- الکتروود شیشه حساس به سایر کاتیون ها :

اغلب غشاهای شیشه‌ای حساس به H_3O^+ در pH بالاتر از ۹، که فعالیت پروتونی محلول در حد پایین قرار دارد، نسبت به یون های قلیایی نظیر Li^+, Na^+, K^+ (بسته به نوع غشا) از خود حساسیت نشان می دهند در چنین حالتی که pH های تجربی کوچکتر از pH ها واقعی می گردد، بنام خطای قلیایی نامیده می شود از این رو تغییرات حساب شده در ترکیب شیمیایی غشاء شیشه به ساخت الکترودهای پاسخگو به کاتیونها یک ظرفیتی غیر از هیدروژن منجر شده است. از نظر ساختمانی وجود B_2O_3 یا Al_2O_3 به ترکیب شیشه، موجب افزایش خطای قلیایی و تشکیل غشاء مناسب برای ساخت الکترودهای حساس به یون های قلیایی می شود. شیشه های سدیم آلومینوسیلیکات، دارای محل های قابل ارائه به صورت AlO_3Si^- با قدرت میدانی الکترواستاتیکی کمتر و تمایلی چشمگیرتر برای کاتیون های غیر از پروتن می باشد برای کاهش هر چه بیشتر مزاحمت یونهای هیدروژن، بهتر است محلولهای با مقادیر بالاتر از پنج را بکار برند. در این حالت تمایل غشاء نسبت به Li^+, Na^+, K^+ (بسته به نوع غشا) افزایش می یابد و محل های آنیونی لایه آبدار بوسیله یون هایی اشغال می شود در این صورت غشاء نقش غشاء حساس به یون M^+ را ایفا می نماید.

از آنجا که انرژی پیوند بین کاتیون های دو و سه ظرفیتی و بنیان سیلیکات در شبکه شیشه بالا می باشد موقعیت های زیادی در تهیه الکترودهای شیشه حساس به کاتیون های با ظرفیت بالاتر از یک حاصل شده است به همین دلیل برای تعیین پتانسیومتری چنین کاتیون هایی از الکترودهای باغشاء مبادله کننده مایع استفاده می شود.

۱-۶-۲- الکترودهای با غشایی مبادله کننده مایع^۱:

در ساختمان غشاء این دسته از الکترودها از یک مبادله کننده مایع غیرقابل امتزاج^۲ با آب استفاده می شود که این مبادله کننده یونی می تواند سه طور انتخابی یون های موجود در محلول آزمایش را مبادله کند. این سیستم هانخستین بار در سال ۱۹۳۳ توسط Beutner مطالعه شد نتیجه قابل ملاحظه ای که او گرفت این بود که غشاهای مایع باید به تغییرات شرایط محلول خارجی^۳ پاسخ بدهند. فرض شد که پاسخ پتانسیلی به پتانسیلهای مرز فازی^۴ بستگی دارد که آن هم منعکس کننده تعادلهای بین محلولهای آبی و فاز غشاء می باشد.

این الکترودها از نظر ساختار شباهت های بسیاری با الکترودهای غشایی شیشه ای دارند با این تفاوت که در آنها بجای استفاده از یک لایه نازک شیشه ای بعنوان غشاء از یک صفحه پلیمری آب گریز حاوی مبادله کننده مایع استفاده شده است.

این مبادله کننده مایع یا یونوفور^۵ معمولاً بصورتی است که بدلیل وجود گروههای عاملی خاص یا داشتن حفرات با سایزهای معین با وجود گروههای عاملی دهنده یا گیرنده و یک برهم کنش خاص و انتخابی با آنالیت مربوطه دارد. در این الکترودهای مبادله کننده مایع درون غشاء نازکی از یک پلیمر آبگریز (معمولاً پلی وینیل کلراید) قرار داده شده است. این صفحه پلیمری در انتهای یک سل شیشه ای نشانده می شود و دو طرف آن با محلول هایی از یون آنالیت مجاور می گردد تا تعادلات مبادله یون ایجاد شود به این عمل اصطلاحاً «آماده سازی^۶» گفته می شود این الکترودها کاربردهای ویژه ای دارند از جمله در آنالیزهای

¹ -Electrodes with liquid membrane ion-exchanger

² -Immiscible

³ -External solution

⁴ -Phase boundary potential

⁵ -Ionophore

⁶ - Conditionhng