



۱۰۳۸۸۴

دانشگاه پیام نور - کتابخانه مرکزی
بخش نشریات

ردیف ثبت	۵۵
شماره درگاه	۳۳۶
شماره رانگور	۸۵۲۶

دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

گروه شیمی

مرکز مشهد

ساخت الکتروود گزینش گر یونی برای آنیون پرکلرات با
استفاده از یون پذیر جدید بیس دی بنزوئیل متاناتو نیکل (II)

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

مؤلف

وجیهه نفیسی

اساتید راهنما

دکتر بهزاد رضایی

دکتر عزیزا... نژادعلی

۱۳۸۶ / ۲ / ۱۹

بهمن ماه ۱۳۸۴

۱ ۰ ۳ ۸ ۸ ۶

تشکر و قدردانی

سپاس خدایی را که اول همه آثار هستی اوست و قبل از او اولی نبوده و آخر است بی آنکه پس از او آخری باشد. خدایی که دیده بینندگان از دیدنش قاصر، و اندیشه و فهم وصف کنندگان از وصفش عاجز است. منزّه است نامهای او و پی در پی است نعمتهای او، سیاسی بالاتر از سپاس دیگر سپاسگزاران مانند برتری پروردگار بر تمام مخلوقات به عدد تمام اشیاء که دانش او بر آن احاطه دارد.

پس از حمد و ثنای ایزد یکتا بر خود لازم می دانم از پدر و مادر مهربانم که با دعا و محبت شوق آموختن را در من شکوفا ساختند،

از اساتید بزرگوار جناب آقای دکتر بهزاد رضایی که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد از راهنماییهای ارزشمندشان بهره فراوان برده ام، جناب آقای دکتر عزیزاله نژادعلی که از مساعدتها و همکاریهای صمیمانه اشان بهره مند شده ام، سرکار خانم مهندس ثریا مقدادی که زحمت تهیه کمپلکس مورد استفاده را بر عهده داشته اند و در طی پروژه از راهنماییهای خردمندانه اشان استفاده نموده ام، جناب آقای دکتر سعید نظری که زحمت بازخوانی و داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند،

از خواهر مهربانم و برادران فداکارم که با حضور سبز خود آرام لحظه های خستگی ام بودند،

از تمامی دوستان و عزیزانی که با قدمی، قلمی، کلامی، نگاهی و لبخندی همراه همیشگی ام بودند، کمال

تشکر و سپاس را دارم و برای تك تك عزیزان از خداوند متعال سعادت، سلامت و شادکامی خواستارم.

تقدیم بہ

اسطورہ تلاش پدرم

بہ پاس، ہمہ انگیزہ و شور

اسطورہ صبر مادرم

بہ پاس، ہمہ عشق و امید

و خانوادہ عزیزم

بہ پاس، ہمراہی سریشان

و بہ ہمہ آمان کہ در مکتب جاویدشان آموختن را آموختم

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	۱
فصل اول: اهمیت و تاریخچه اندازه گیری پرکلرات	۲
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تاریخچه	۳
۳-۱- اهمیت اندازه گیری پرکلرات	۶
۴-۱- کارهای انجام شده برای تعیین یون پرکلرات	۸
فصل دوم: تئوری الکترودهای یون گزین	۱۳
۱-۲- الکتروشیمی	۱۳
۲-۲- انواع روشهای الکتروتجزیه ای	۱۴
۱-۲-۲- پتانسیومتری	۱۵
۳-۲- الکترودهای یون گزین	۱۶
۴-۲- الکترودهای شناساگر	۱۸
۱-۴-۲- الکترودهای شناساگر غشایی	۱۸
۲-۴-۲- طبقه بندی غشاها	۱۹
۳-۴-۲- خواص غشاهای یون گزین	۱۹
۵-۲- الکترودهای یون گزین غشایی مایع	۲۰
۱-۵-۲- اجزاء بافت غشا در الکترودهای یون گزین	۲۱
۱-۱-۵-۲- حلال غشا (نرم کننده)	۲۱
۲-۱-۵-۲- افزودنی های یونی	۲۴
۳-۱-۵-۲- یون پذیر یا حامل	۲۵

- ۲۸..... ۴-۱-۵-۲- بافت پلیمری
- ۳۰..... ۱-۲-۵-۲- مکانیسم پاسخ دهی
- ۳۴..... ۲-۲-۵-۲- گزینش پذیری
- ۳۴..... مدل نیکولسکی- آیزمن
- ۳۵..... ۱-۲-۵-۲- فرمول بندی جدید گزینش پذیری
- ۳۶..... ۲-۲-۲-۵-۲- روش های تعیین گزینش پذیری
- ۳۶..... الف) روش محلول های جداگانه (SSM)
- ۳۷..... ب) روش مخلوط یون ها در محلول (MSM)
- ۳۷..... ۱- روش غلظت ثابت یون مزاحم (FIM)
- ۳۸..... ۲- روش غلظت ثابت یون اصلی (FPM)
- ۴۰..... ج) روش پتانسیل همنا شده (MPM)
- ۴۱..... ۳-۲-۵-۲- حد تشخیص
- ۴۲..... ۳-۵-۲- زمان پاسخ
- ۴۴..... ۴-۵-۲- گستره اندازه گیری
- ۴۵..... ۶-۵-۲- سایر ویژگی ها
- ۴۷..... فصل سوم: بخش تجربی
- ۴۷..... ۱-۳- دستگاههای مورد استفاده
- ۴۷..... ۲-۳- محلول های مورد نیاز
- ۴۸..... ۳-۳- طراحی و ساخت الکتروود یون گزین پرکلرات بر پایه حامل خنثی $[Ni(DBM)_2]$
- ۴۹..... ۱-۳-۳- تهیه الکتروود
- ۴۹..... ۲-۳-۳- اندازه گیری پتانسیل
- ۵۰..... ۳-۳-۳- بهینه سازی ترکیب اجزای غشا
- ۵۱..... ۴-۳-۳- اثر pH
- ۵۲..... ۵-۳-۳- اثر محلول مرجع داخلی
- ۵۴..... ۶-۳-۳- منحنی پاسخ الکتروود
- ۵۴..... ۷-۳-۳- زمان پاسخ

- ۵۴..... ۳-۳-۸- طول عمر الکتروود
- ۵۷..... ۳-۳-۹- دقت و حد تشخیص
- ۵۸..... ۳-۳-۱۰- گزینش پذیری الکتروود
- ۵۹..... ۳-۳-۱۱- کاربردهای تجزیه ای
- ۶۱..... فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
- ۶۱..... ۴-۱- ساخت الکتروودهای غشایی مایع آنیون گزین
- ۶۳..... ۴-۲- الکتروود یون گزین پرکلرات بر پایه $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$
- ۶۳..... ۴-۲-۱- بررسی برهم کنش حامل $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$ با یون پرکلرات با استفاده از طیف UV-Vis
- ۶۳..... ۴-۲-۲- اثر ترکیب غشا
- ۶۵..... ۴-۲-۳- خصوصیات الکتروود ساخته شده
- ۶۷..... ۴-۲-۴- بررسی زمان پاسخ الکتروود یون گزین پرکلرات
- ۶۷..... ۴-۲-۵- بررسی پایداری و طول عمر الکتروود یون گزین پرکلرات
- ۶۷..... ۴-۳- مقایسه الکتروود ساخته شده با سایر الکتروودهای یون گزین پرکلرات
- ۶۹..... ۴-۴- نتیجه گیری
- ۷۰..... ۴-۵- پیشنهادات
- ۷۱..... مراجع
- ۸۲..... چکیده انگلیسی

فهرست جداول

- جدول (۱-۳) بهینه سازی اجزاء غشا در الکترودهای یون گزین پرکلرات ۵۱
- جدول (۲-۳) بررسی اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین پرکلرات ۵۲
- جدول (۳-۳) اثر محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروده یون گزین پرکلرات ۵۳
- جدول (۴-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین پرکلرات ۵۵
- جدول (۵-۳) بررسی زمان پاسخ الکتروده یون گزین پرکلرات ۵۶
- جدول (۶-۳) بررسی پاسخ الکتروده یون گزین در طول ۲/۵ ماه ۵۷
- جدول (۷-۳) ضرایب گزینش پذیری آنیون های مزاحم برای الکتروده غشایی بر پایه حامل ۵۹
- جدول (۸-۳) اندازه گیری پرکلرات در نمونه های مختلف ۶۰
- جدول (۱-۴) خصوصیات الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه حامل ۶۵
- جدول (۲-۴) مقایسه مقادیر ضرایب گزینش پذیری مشاهده شده برای چند آنیون ۶۶
- جدول (۳-۴) مقایسه الکتروده ساخته شده با برخی از الکترودهای یون گزین پرکلرات ۶۸

فهرست شکل ها

- شکل (۱-۲) خلاصه ای از روشهای الکتروتجزیه ای متداول..... ۱۵
- شکل (۲-۲) نمایی از يك مدار اندازه گیری الکتروود غشایی ۲۱
- شکل (۳-۲) نمایی از تعادل بین نمونه و محلول پرکننده داخلی..... ۲۲
- شکل (۴-۲) شمای حامل های ماکروسیکل یا غیر ماکروسیکل خنثی یا باردار..... ۲۹
- شکل (۵-۲) ساختار حامل بار دار استفاده شده توسط شولتز ۲۹
- شکل (۶-۲) اندازه گیری ضریب نیکولسکی بر اساس روش محلول مجزا ۳۹
- شکل (۷-۲) اندازه گیری ضریب نیکولسکی بر اساس روش مزاحمت ثابت..... ۳۹
- شکل (۸-۲) اندازه گیری ضرایب گزینش پذیری به وسیله پتانسیل هم‌تا شده..... ۴۰
- شکل (۹-۲) تعریف حد تشخیص بالا و پائین يك الکتروود یون گزین..... ۴۲
- شکل (۱-۳) ساختار کمپلکس نیکل (II) استفاده شده به عنوان حامل..... ۴۸
- شکل (۲-۳) شمایی از الکتروود ساخته شده..... ۴۹
- شکل (۳-۳) اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین پرکلرات..... ۵۲
- شکل (۴-۳) اثر غلظت محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروود یون گزین..... ۵۳
- شکل (۵-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین بر پایه حامل..... ۵۵
- شکل (۶-۳) زمان پاسخ الکتروود یون گزین بر پایه حامل..... ۵۶
- شکل (۱-۴) طیف جذبی UV-Vis..... ۶۴

چکیده

در این پروژه امکان استفاده از کمپلکسی از نیکل (II)، $\text{Ni}(\text{DBM})_2$ ، که اخیراً ساخته شده است به عنوان یون پذیر جدید برای ساخت الکتروود با غشای پلیمری PVC بررسی شد. یون پذیر گزینش پذیری بالایی به آنیون پرکلرات نسبت به سایر آنیون ها از خود نشان داد. ترتیب گزینش پذیری این الکتروود بدین صورت بدست آمد:

$$\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{CN}^- > \text{ClO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{SO}_3^- > \text{BrO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^-$$

هافمیزر است. الکتروود دارای مزایای زیر می باشد:

الکتروود دارای محدوده وسیع خطی پاسخ نرنستی نسبت به یون پرکلرات از $1/0 \times 10^{-6}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ mol/L بوده و حد تشخیص پایین $6/6 \times 10^{-7}$ mol/L، زمان پاسخ کوتاه کمتر از ۵ ثانیه و محدوده وسیع پاسخ مستقل از تأثیر pH از ۱/۲ تا ۱۲/۵ از مزیت های این الکتروود محسوب می شود. همچنین گزینش پذیری خوب الکتروود نسبت به سایر آنیون ها با عت می شود تا از آن به عنوان يك الکتروود با حساسیت مناسب برای اندازه گیری پرکلرات استفاده شود. الکتروود ساخته شده برای اندازه گیری پرکلرات در نمونه های مختلف آب و ادرار انسان به کار برده شد که نتایج رضایت بخشی بدست آمد.

فصل اول

اهمیت و تاریخچه اندازه گیری پرکلرات

۱-۱- مقدمه

امروزه در شیمی اندازه گیری مقادیر کم گونه های معدنی و آلی با دقت بالا و صحت مناسب در یک زمان کوتاه و با روشی ساده در نمونه های مختلف اعم از طبیعی یا مصنوعی به خصوص در بدن جانداران و گیاهان به ویژه انسان از اهمیت بالایی برخوردار است. این نیاز باعث پیشرفت زیادی در زمینه طراحی و ساخت تجهیزات و ابزارها و وسایل اندازه گیری و همچنین روش های تجزیه ای شده است.

روش های سنتی و قدیمی در تجزیه مواد عمدتاً یا وقت گیر و پرهزینه هستند و یا از حساسیت کمی برخوردارند تا آن جا که بسیاری از آن ها امروزه منسوخ شده و به جای آن ها از روش مدرن و عمدتاً دستگاهی که نه تنها دارای دقت و صحت بالا می باشند بلکه باعث صرفه جویی در وقت و هزینه می شوند استفاده می شود. به دلیل وجود بافت پیچیده در نمونه های طبیعی، آنالیز این گونه ها با مشکلاتی همراه می باشد. تجزیه این گونه ها با ابداع روش های دستگاهی مانند گاز کروماتوگرافی، مایع کروماتوگرافی با کارایی بالا، اسپکتروسکوپی جذبی، نشری و فلورسانس، اسپکترومتری جرمی، استخراج در فاز جامد و الکترودهای یون گزین^۱ (ISE) با دقت و صحت بسیار زیاد امکان

¹ Ion Selective Electrode

پذیر است. چون هر کدام از این دستگاه ها و روش ها دارای معایب و مزایایی می باشند، لذا انتخاب روش مناسب برای تجزیه یک نمونه خاص حائز اهمیت می باشد. در میان روش ها و وسایل ذکر شده، روش های پتانسیومتری مبتنی بر الکترودهای یون گزین به علت مزایایی از قبیل ارزانی تجهیزات، قابل حمل بودن، سادگی، امکان اندازه گیری پیوسته و سهولت کار، در کنار دقت و حساسیت بسیار زیاد، گزینش پذیری بالا و امکان استفاده از آن ها در محیط های پیچیده و رنگی و عدم تخریب نمونه، در سال های اخیر به عنوان یک روش معمول و روزمره در بسیاری از آزمایشگاه ها شناخته شده اند [۱-۵].

خصوصیات ذکر شده سبب گردیده است تا در طی دهه اخیر، حسگرهای پتانسیومتری رشد و توسعه بسیار چشمگیری را در اندازه گیری های تجزیه ای، کلینیکی و فیزیولوژیکی پیدا کنند. امروزه بیش بینی می شود که بیش از یک میلیارد اندازه گیری در سال، به وسیله الکترودهای یون گزین در سطح دنیا انجام گردد.

۲-۱- تاریخچه

امروزه الکترودهای یون گزین به عنوان یک ابزار تجزیه ای سودمند و مفید با استقبال فراوانی روبرو شده اند، تا آن جا که اکثر آزمایش ها در بسیاری از آزمایشگاه ها و به خصوص آزمایشگاه های دارویی و پزشکی، شیمیایی و زیست محیطی به وسیله این الکترودها انجام می گیرد. بررسی های انجام شده در طی سال ۱۹۸۱ بر روی اندازه گیری یون های سدیم و پتاسیم در بیش از شش هزار آزمایشگاه نشان داده که در ۹۶٪ موارد، از الکترودهای یون گزین و تنها در ۴٪ موارد از اسپکترومتری نشر اتمی استفاده شده است [۶].

در اواسط قرن نوزدهم میلادی فیزیولوژیست ها به مطالعه جریان های الکتریکی و اختلاف پتانسیل های الکتریکی ایجاد شده بین قسمت های مختلف صدمه دیده و سالم ارگانسیم ها پرداختند. در سال ۱۸۴۸ میلادی ریموند^۱ پیشنهاد کرد که غشای بیولوژیکی تشکیل شده با خواصی مشابه یک الکتروده در یک پیل گالوانیک، منشأ این چنین پدیده های بیو الکتریک است [۷].

^۱Du Bios Reymond

الکتروشیمی واقعی غشاها در سال ۱۸۹۰ توسط استوالد^۱ با در نظر گرفتن غشاهای نیمه تراوا بیان گردید. در فاصله قرن نوزده تا بیست میلادی، تحقیقات وسیعی به منظور ارائه مدل های مناسب برای سیستم های غشایی انجام شده است. این مدل ها در دو دسته بندی قرار می گیرند، "غشاهای فشرده یا مایع" و "غشاهای متخلخل". در طی مطالعه غشاهای فشرده، الکتروود شیشه ابداع گردید که نسبت به یون های نئیدروژن گزینش پذیری بالایی دارد. تئوری بیان شده برای الکتروود شیشه که بر مبنای پتانسیل دونان و یون های نئیدروژن قابل نفوذ قرار دارد، نمی تواند برخی خصوصیات این الکتروود را توضیح دهد. مثلاً گزینش پذیری بالای برخی از الکتروودهای شیشه با ترکیب خاص نسبت به یون های سدیم، بر این اساس قابل توجیه نیست. این نکته سبب شد تا نیکولسکی^۲ و تولماکووا^۳ مفهوم تعویض یون را برای غشای شیشه به کار برند. نهایتاً تئوری الکتروود شیشه مشابه تئوری گلدمن^۴ که برای پتانسیل بیوالکتریک ارائه شده بود، توسط ایزنمن^۵ و همکارانش ارائه گردید [۷].

غشاهای مایع حاوی یک تعویض کننده یونی، ابتدا توسط سولنر^۶ و شین^۷ مورد بررسی قرار گرفتند. چنین غشاهایی عموماً فاقد خواص گزینش پذیری مطلوب برای گونه های یونی خاص می باشند [۸]. در طی تحقیقات بر روی برخی آنتوبیوتیک ها در فسفوریلاسیون اکسایشی آهسته در میتوکندری، روشن گردید که این ترکیبات در حضور یون های فلزات قلیایی در غشاهای سنتزی، علائم پتانسیل الکتریکی خاصی نشان می دهند. این کشف منجر به تهیه و توسعه الکتروودهای یون گزین برای یون های فلزات قلیایی گردید [۷].

زمینه تحقیقاتی الکتروودهای گزینشگر، همگام با بیوشیمی غشاها و الکتروشیمی آن ها به سرعت در حال توسعه است. در طی سی سال گذشته کاربرد الکتروودهای یون گزین بر مبنای حامل های یونی به سرعت رشد نموده و در اکثر آزمایشگاه های شیمیایی و پاتولوژی به عنوان یک روش تجزیه ای، متداول گردیده است [۹ و ۱۰]. علاوه بر آن، الکتروودهای یون گزین در بسیاری زمینه های دیگر مانند فیزیولوژی، کنترل فرایندها و آنالیزهای محیطی نیز کاربرد وسیعی یافته اند.

¹Ostwald

²Nikolsky

³Tolmacheva

⁴Goldman-Hodgkin-Huexly

⁵Eisenman

⁶Sollner

⁷Shean

الکترودهای یون گزین با الکترودهای غشایی با طراحی یک الکتروُد شیشه توسط کرمر [۱۱] در سال ۱۹۰۶ اعلام شد و توسعه آن منجر به ایجاد الکترودهای امروزی شد. الکترودهای یون گزین مبتنی بر گونه های یون پذیر به شکل باردار و یا خنثی می باشند. اولین استفاده از الکترودهای یون گزین در سال ۱۹۶۷ میلادی بر اساس حامل بیس (n- دسیل فسفات) در حلال دی n- اکتیل فنیل فسفات برای کلسیم [۱۲] گزارش گردید. سپس در سال ۱۹۶۹ پیودا^۱ و همکارانش با استفاده از آنتی بیوتیک ها، و به طور ویژه والینومایسین در دی فنیل اتر، الکتروُد حساس به یون پتاسیم تهیه کردند [۱۳]. بعد از تهیه الکتروُد یون گزین کلسیم مبتنی بر حامل خنثی، تهیه و ساخت الکترودهای یون گزین برای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و سایر کاتیونها توسعه یافت [۱۴ و ۱۵]. اما توسعه گسترده در زمینه ساخت الکترودهای یون گزین از زمان استفاده از غشاهای حاوی حلال پلیمری به ویژه پلی وینیل کلراید (PVC) به عنوان یک حلال پلیمری و یک بستر استاندارد^۲ صورت گرفت [۱۶].

بر اساس نتایج و کاربردهای ارائه شده برای الکترودهای یون گزین، مشاهده می شود که تحقیقات منظم و وسیعی بر روی گونه های یون پذیر گزینشگر کاتیونی آغاز شده است، در حالی که روند توسعه حامل های آنیونی بسیار کندتر پیش رفته است. چند سال پس از تهیه اولین حامل خنثی برای یک سری از کاتیونهای قلیایی، قلیایی خاکی و برخی کاتیونهای دیگر بر مبنای ماکروسبکل ها توسعه یافتند [۱۷ و ۱۸]. اما کارون اثرهای^۳ اولیه با توجه به خاصیت چربی دوستی پائین و گزینش پذیری محدود، برای استفاده در غشاهای الکترودهای یون گزین مناسب نبودند. کریپتندها^۴ هر چند از گزینش پذیری بالایی برخوردارند، اما فقدان خاصیت چربی دوستی و سرعت پائین فرآیند تشکیل کمپلکس در آن ها، مانع از کاربرد آن ها در حسگرهای غشایی می گردد.

دسته دیگر الکترودهای یون گزین، الکترودهای سیمی پوشش دار^۵ می باشند. این الکترودها برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ میلادی به صورت لایه ای از پلی وینیل کلراید (پوشش داده شده بر روی یک میله فلزی) ساخته شده اند [۱۹]. مزایای این الکترودها نسبت به الکترودهای یون گزین متداول دیگر، دامنه وسیع خطی و قیمت نسبتاً پائین، امکان کوچک سازی در مقیاس میکروالکتروُد و امکان ساخت سیستم های چند الکتروودی [۲۰ و ۲۱]، در ساخت

^۱Pioda

^۲Standard Matrix

^۳Crown Ethers

^۴Cryptands

^۵Coated Wire Ion Selective Electrode

الکترودهای یون گزین برای اندازه گیری یون هایی از قبیل آهن [۲۲]، مس [۲۳]، کبالت [۲۴] و یا آنیون های مختلف [۲۵ و ۲۶] مورد استفاده واقع شده اند. در توسعه این روش، بافت غشای پلیمری را مستقیماً روی مواد هادی مانند نقره [۲۷]، گرافیت [۲۸] و یا مس [۲۹] قرار داده اند که به خاطر هدایت الکتریکی بالاتر این هادیها نسبت به محلول داخلی، الکترودهای یون گزین پوششی نسبت به الکترودهای مبتنی بر غشای مایع (الکترودهای دارای مایع داخلی) ارقام شایستگی بهتری داشته و در برخی موارد ترجیح داده می شوند.

۱-۳- اهمیت اندازه گیری پرکلرات

پرکلرات آنیونی است که به صورت نمک با بسیاری از کاتیون ها در بازار به فروش می رسد. متداول ترین نمک پرکلرات، آمونیوم پرکلرات است که به عنوان اکسید کننده جامد در موشک و منبع قابل اشتعال در اخطارها و آتش بازی به کار می رود. پتاسیم پر کلرات نیز در منور کردن جاده ها و سیستم های باد کردن کیسه های اتومبیل ها و نیز معالجه بیماری hypothyroidism استفاده می شود. دیگر نمک های مهم پرکلرات عبارتند از: سدیم پرکلرات، آلومینیوم پرکلرات، هیدرازینیوم پرکلرات، هیدروژن پرکلرات، لیتیم پرکلرات، نیترونیوم پرکلرات و پرکلریک اسید [۳۰]. پرکلرات ها، پایدارترین ترکیبات اکسیژن دار بوده و به مقدار زیادی به صورت جامد و یا محلول در دمای اتاق پایدار می باشند. این ترکیبات در اثر گرم شدن تمایل به تجزیه شدن داشته و اکسیژن از دست می دهند (مثلاً $KClO_4$ در دمای بالای $400^{\circ}C$ تجزیه می شود). محلول های آبی پرکلریک اسید و پرکلرات ها عوامل اکسید کننده خوبی در دمای اتاق نمی باشند ولی وقتی گرم شوند اکسید کننده های بسیار پر قدرتی خواهند بود و باید در حمل و نقل آن ها دقت بسیاری معمول داشت. ضمناً باید توجه کرد که در کنار آن ها مواد آلی یا معدنی قابل اکسید شدن موجود نباشد زیرا این مواد ممکن است واکنش هایی شدیداً انفجاری را شروع نمایند. در مقیاس صنعتی، پرکلرات ها اکنون به وسیله اکسیداسیون الکترولیتی $NaClO_3$ تولید می شوند. سایر روش ها تنها اهمیت تاریخی داشته و بندرت بکار می روند و یا فقط در مقیاس آزمایشگاهی استفاده می شوند [۳۱].

$Mg(ClO_4)_2$ به عنوان الکترولیت در باتری های خشک بکار می رود. $KClO_4$ جزء اصلی در وسایل آتش بازی می باشد [۳۱]. آمونیوم پرکلرات در مخلوط های بسیاری از مواد منفجره بکار می رود. مواد منفجره پرکلرات

های معدنی عموماً شامل مخلوط‌هایی از آمونیوم یا پتاسیم پرکلرات به عنوان اکسیدکننده همراه با گوگرد یا مواد آلی مختلف به عنوان سوخت می‌باشند. مواد منفجره پرکلراتی، امتیازهای مشخصی نسبت به دینامیت و دیگر مواد منفجره نیتروگلیسیرین دارند. آنها برای حمل و نقل ایمن تر بوده و حساسیت کمتری در مقابل شوک داشته و بطور نسبی غیر سمی هستند. عمل انفجاری پرکلرات‌ها آهسته تر بوده ولی گسترش بیشتری از سایر مواد منفجره پیدا می‌کنند [۳۲].

پرکلریک اسید به تنهایی و یا در مخلوط با دیگر اسیدهای معدنی قوی غالباً برای حل کردن یا تجزیه کردن مواد معدنی بکار می‌رود. می‌توان قدرت اکسیدکنندگی پرکلریک اسید را با تنظیم دما و غلظت کنترل نمود. در اندازه گیری نیتروژن با روش کجدال^۱، به کاربردن پرکلریک اسید همراه با سولفوریک اسید، هضم نمونه را در عرض چند دقیقه بجای چند ساعت کامل می‌کند [۳۲].

سدیم پرکلرات‌ها به عنوان یک واکنشگر، برای رسوب دادن آلکالوئیدها و همچنین یون‌های پتاسیم، نوبیدیم و سزیم پیشنهاد شده است. آمونیوم پرکلرات، می‌تواند برای رسوب دادن نمک‌های کبالت، نیکل، منگنز و کادمیم از محلول‌های آبی آمونیاکی بکار رود [۳۲].

آمونیم، پتاسیم و سدیم پرکلرات‌ها اثرات بیولوژیکی مختلفی در گیاهان و حیوانات ایجاد می‌کنند. و سمیت پائینی دارند. از این پرکلرات‌ها به عنوان تحریک کننده برای افزایش وزن حیوانات مزرعه استفاده شده است. پرکلرات‌های بکار رفته، از طریق ادرار در عرض ۲۴ تا ۴۸ ساعت بطور کامل حذف می‌شوند [۳۲].

پرکلرات‌ها اثرات فیزیولوژیکی نامطلوبی روی غده تیروئید پستانداران دارد. تیروئید از غده مترشحه داخلی است و تنها غده ای در بدن است که ید را از خون در مقادیر زیاد، برای تولید هورمون‌ها جمع‌آوری می‌کند که این هورمون‌ها رشد و سوخت و ساز چربی‌ها، پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها را تنظیم می‌کنند. جذب یون یدید توسط غده تیروئید بر اساس اندازه یونی بوده و به همین جهت پرکلرات‌ها که از نظر اندازه خیلی مشابه یون یدید بوده و با آن برای داخل شدن به درون غده تیروئید رقابت کرده، و فضای آن را اشغال و در نتیجه تولید هورمون‌های لازمه برای متابولیسم متوقف گردیده و یا به میزان زیادی کاهش می‌یابد [۳۰].

^۱Kjeldahl

۴-۱- کارهای انجام شده برای تعیین یون پرکلرات

با وجودی که پرکلرات به روش های مختلفی تعیین مقدار شده است ولی فقط به برخی از روش های الکتروشیمیایی و با تأکید بیشتر بر روی الکترودهای یون گزین اشاره می شود؛ سو^۱ و همکارانش در سال ۱۹۶۸ الکترودهای یون گزین پرکلرات تهیه کردند که از آن برای اندازه گیری یون پرکلرات در محدوده غلظتی 10^{-1} تا 10^{-4} مولار در محلول های آبی استفاده کردند. محدوده pH کاربردی در گستره ۴ تا ۱۱ بود [۳۳].

گر کوپچ^۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۱ الکترودهای یون گزین پرکلراتی تهیه کردند که حاوی یک تبادلگر یونی مایع بود. الکترودها مشتمل بر محلول تترا اکتیل آمونیوم پرکلرات^۳ در تولوئن بود که در بخش میانی الکترودها قرار گرفته، و در سمت داخلی آن محلول آبی NaClO_4 با غلظت معلوم و در طرف دیگر آن محلول پرکلرات با غلظت نامعلوم قرار می گرفت. پاسخ الکترودها در محدوده غلظتی 10^{-1} تا 10^{-4} مولار خطی و emf الکترودها با صحت mV ± 1 اندازه گیری شد. برای رسیدن به حالت پایدار و تعادلی، یک فاصله زمانی ۱-۳ دقیقه بین اندازه گیری ها لازم بود [۳۴].

شارپ^۴ در سال ۱۹۷۲ یک الکترودهای یون گزین حالت جامد حساس به پرکلرات ساخت. ماده الکتروفعال غشاء نمک یون رادیکال مشتق شده از N-اتیل بنزوتیازول-۲ و ۲-آزین بود. طبق اظهار محقق، این الکترودها می توانند جای الکترودهای انتخابگر با غشای مایع را بگیرد [۳۵].

فوک^۵ و همکارانش در سال ۱۹۷۴، یک الکترودهای یون پرکلرات حالت مایع تهیه کردند. غشا حاوی بریلیانت گرین پرکلرات^۶ به عنوان ماده تبادلگر یونی بود. محدوده خطی این الکترودها 10^{-1} تا 10^{-3} مولار بوده و پتانسیل الکترودها در مدت زمان ۳۰ دقیقه یا بیشتر ثابت می ماند. از آنجائی که پرکلراتهای آلی طبیعت

^۱Hseu^۲Grekovich^۳Tetraoctylammonium perchlorate^۴Sharp^۵Fogg^۶Brilliant green perchlorate

انفجاری دارند لذا تبادلگر یونی فوق الذکر پس از تهیه شدن می بایست بطور مستقیم در اتمسفری از کلرو بنزن بدون صاف کردن استخراج می شد [۳۶].

کاتاوکا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۷۶، الکتروود یون گزین از نوع غشای مایع حساس به ClO_4^- ساختند که غشا حاوی زوج یون متیلن بلو پرکلرات بود. کاتیون متیلن بلو با یون پرکلرات موجود در فاز آبی یک زوج یون تشکیل داده که این زوج یون براحتی توسط نیتروبنزن قابل استخراج بوده و زوج یون استخراج شده به عنوان غشای انتخابگر یون پرکلرات عمل می کرد. منحنی تنظیم، دارای شیب نرنستی 58 mV در محدوده خطی 1 تا 10^{-6} مولار بوده و در محدوده pH از 2 تا $12/5$ قابلیت کاربرد داشت. مزاحمت آنیون های مختلف نیز بررسی و معلوم شد که گونه های IO_4^- و I^- بیشتر از سایر آنیون ها مزاحمت داشتند [۳۷].

هایپرتین^۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۷ از محلول متیلن بلو تترا فلورو بورات در تترا کلرو یا دی کلرواتان یا نیتروبنزن به عنوان ماده فعال در غشای مایع استفاده کردند. الکتروود ساخته شده با محلول تترا کلرواتان با یک پاسخ نرنستی نسبت به ClO_4^- در محدوده غلظتی 10^{-5} تا 10^{-4} مولار از خود نشان داد [۳۸].

اقتاتیو^۳ و همکارانش در سال ۱۹۷۷ از الکتروود یون گزین پرکلرات برای مطالعه سینتیکی واکنش های پرکلرات و آلفا آمینو الکل ها استفاده کردند. به علت آنکه یون های منگنز (II) می توانند این واکنش ها را کاتالیز کنند لذا بر اساس این اثر کاتالیزوری توانستند Mn(II) را تعیین مقدار نمایند [۳۹].

هایپرتین و همکارانش در سال ۱۹۷۷، الکتروود غشایی مایع حساس به پرکلرات از ترکیب های $[\text{Fe(L)}_3](\text{ClO}_4)_2$ (۰/۰۵%) و $[\text{Ni(L)}_3](\text{ClO}_4)_2$ (۰/۰۱%) ارائه دادند که در آنها ارتوفنانترویلین $\text{L} =$ می باشد. ترکیبات فوق، پس از حل شدن در نیتروبنزن به عنوان غشا استفاده شدند. الکتروود ساخته شده در محدوده غلظتی 10^{-1} تا 10^{-5} مولار پاسخ خطی با شیب 56 mV از خود نشان می داد. پاسخ الکتروود در محدوده pH 1 تا 13 مستقل از pH بود [۴۰].

¹Kataoka

²Hopirtean

³Efstathiou

گانو^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۱، یک الکتروود یون گزین پرکلرات بر اساس غشای PVC آماده کردند. از گونه دوسیل تری اکتیل آمونیوم پدید به عنوان ماده فعال غشا و ترکیب Bu_3PO_4 (تری بوتیل فسفات) یا دی اکتیل ارتو فتالات به عنوان نرم کننده در غشا استفاده شد. الکتروود حساسیت خوبی در اندازه گیری پرکلرات محلول های آبی با یک حد تشخیص 8×10^{-6} داشت. الکتروود دارای محدوده خطی نرنستی در گستره غلظتی 1×10^{-5} - 1×10^{-1} مولار بود. ضرایب گزینش پذیری برای آنیون های مختلف محاسبه و مشخص شد آنیون های I^- و SCN^- مزاحمت بالایی داشتند [۴۱].

پان^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۱، یک الکتروود یون گزین پرکلرات ساختند که در آن از PVC به عنوان بافت غشا و اتیل بنفش پرکلرات (I)^۳ به عنوان ماده فعال استفاده شده بود. به عنوان نرم کننده هم از دی بوتیل ارتو فتالات بهره گیری کردند. از الکتروود $Ag/AgCl$ به عنوان الکتروود مرجع داخلی و به عنوان محلول مرجع داخلی نیز از محلول 1×10^{-2} مولار $NaClO_4-NaCl$ استفاده شد. الکتروود مقاومت داخلی $1/5 \times 10^5 \Omega$ ، زمان پاسخ دهی کمتر از ۱ min برای غلظت های $10^{-4} M$ و کمتر از ۳۰ s برای غلظت های $10^{-4} M$ ، محدوده کاربردی pH، ۱۲-۳ و طول عمر ۳ ماه از خود نشان داد [۴۲].

نی^۴ و همکارانش در سال ۱۹۸۲، از الکتروود یون گزین پرکلرات با غشای PVC مشتمل بر ترکیب استیل تری هپتیل آمونیوم پرکلرات به عنوان ماده فعال و دی اکتیل ارتو فتالات به عنوان ماده نرم کننده استفاده کردند. الکتروود برای محدوده 1×10^{-5} - 1×10^{-1} مولار یک شیب $58/4 mV$ داشت. از این الکتروود برای تعیین خلوص نمونه های $LiClO_4$ و $Mg(ClO_4)_2$ استفاده شد [۴۳].

تامورا^۵ و همکارانش در سال ۱۹۸۴، الکتروود یون گزین پرکلرات تهیه کردند که غشای PVC ساخته شده حاوی ۷/۷% وزنی ترکیب تریس (باتوفنانترولین) آهن (II) پرکلرات به عنوان تبادلگر یونی بود. الکتروود در محدوده pH ۱ تا ۱۳ از خود شیب نرنستی نشان داده ولی آنیون های I^- ، SCN^- و IO_4^- به شدت مزاحم اندازه

¹Gao

²Pan

³Ethyl violet perchlorate(I)

⁴Ni

⁵Tamura

گیری بودند. الکتروود ساخته شده برای سنجش پتانسیومتری ClO_4^- با زفیرامین^۱ بخوبی استفاده شد. الکتروود فوق برای تعیین پرکلرات در مواد منفجره نیز بکار رفت [۴۴].

حسن و همکارانش در سال ۱۹۸۶، الکتروود غشایی مایع جدیدی ارائه دادند که به یون های ClO_4^- پاسخ می داد. غشای مایع در این الکتروود حاوی محلول 10^{-2} M از کمپلکس زوج یون نیتروژن-پرکلرات در نیتروبنزن بود. الکتروود برای محدوده 1×10^{-2} - 2×10^{-5} مولار یون پرکلرات، شیب 56 mV نشان می داد. زمان پاسخ دهی 90s - 20s ، محدوده pH کاربردی $8/5$ - $2/5$ و حد تشخیص $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ پرکلرات بود. آنیون های IO_4^- ، SCN^- ، MnO_4^- مزاحم اندازه گیری بودند [۴۵].

آلگرت^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۶، الکتروود یون گزین حساس به پرکلرات بدون محلول مرجع داخلی آماده کردند که در آن سیستم تری-*n*-اکتیل متیل آمونیوم پرکلرات / ۲-نیترو-*p*-سایمن^۳ به عنوان ماده فعال در داخل غشای PVC وارد شده بود. غشا پس از آماده سازی روی یک رزین هادی به عنوان پایه (یا بستر) قرار می گرفت. نتایج حاصل از این الکتروود با الکتروود دارای محلول مرجع داخلی ولی با غشای یکسان و همچنین الکتروود تجاری نوع ۹۳-۸۱ Orion مقایسه گردید [۴۶].

ماسودا^۴ و همکارانش در سال ۱۹۹۱، امپدانس^۵ غشای PVC الکتروود انتخابگر یون پرکلرات را بررسی کردند. یون پذیر داخل غشای الکتروود، کمپلکس باریم با یک باز شیف ماکروسیکلیک^۶ بود. آنها اثر نرم کننده های مختلف را نیز بررسی و به این نتیجه رسیدند که با وجود دی بوتیل فتالات در غشا، مقاومت انتقال بار کوچکتر و جریان تبادل یونی بزرگتری مشاهده می شود [۴۷].

پرز-اولماس^۷ و همکارانش در سال ۱۹۹۹، الکتروودهای یون گزین پرکلرات را پس از ساخت، با استفاده از تقویت کننده های الکترونیکی ارزیابی کردند. آنها دو نوع الکتروود، بدون محلول مرجع داخلی و با استفاده از اکتیل آمونیوم کلراید به عنوان حسگر و مخلوطی از دی بوتیل فتالات و ارتونیتروفنیل اکتیل اتر به عنوان نرم کننده تهیه

¹Zephiramine

²Alegret

³Tri-n-Octylmethylammonium perchlorate / 2-nitro-P-cymene

⁴Masuda

⁵Impedance

⁶Macrocyclic Schiff base

⁷Perez-Olmos