

فصل اول - مقدمه

۱-۱ - مقدمه‌ای بر الکترودهای انتخابگر یون

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 بخصوص بدن انسان به خوبی 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 پیشرفت‌ها و تلاش‌ها برای اصلاح روش‌ها و وسایل موجود و ابداع شیوه‌ها و وسایل نوین ادامه دارد. بیشتر روش‌های قدیمی در تجزیه مواد یا وقت‌گیر 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 دستگامی داده‌اند که علاوه بر صرفه‌جویی در وقت و هزینه، دقت و حساسیت 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 مشکل انجام شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان از کروماتوگرافی گازی^۱ (GC)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا^۲ (HPLC)، جذب، نشر و فلورسانس اتمی، اسپکترومتری جرمی و الکترودهای انتخابگر یون^۳ (ISE)، نام برد.

در سال‌های اخیر استفاده از الکترودهای انتخابگر یون به دلیل سادگی، انتخاب پذیری، حساسیت و دقت زیادشان نسبت به سایر روش‌ها و وسایل اندازه‌گیری به‌کار رفته در شیمی تجزیه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱،۲]. برتری و مزیت الکترودهای انتخابگر یون نسبت به

بسیاری از روش‌های دیگر عبارت‌اند از: عدم تخریب نمونه و یا تخریب بسیار کم [۳]، آشکارسازی آسان [۴] و همچنین، بر خلاف بسیاری از روش‌های پیشرفته اندازه‌گیری از قبیل اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، کروماتوگرافی گاز-مایع (GLC)، اسپکتروسکوپی جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-Mass)، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و...، نیاز به ابزارآلات

1- Gas Chromatogrphy

2- High Pressure Liquid Chromatography

3- Ion Selective Electrode

پیچیده و گران قیمت و آموزش‌های خاصی ندارند، از دقت و حساسیت بالایی برخوردار بوده و دارای توانایی اندازه‌گیری انتخابی یون‌ها در مقادیر کم نمونه می‌باشند [۵]. بعضی از روش‌های ساده‌تر تجزیه‌ای مانند UV-Vis، ولتامتری، طیف سنجی جذب اتمی و ... که برای تعیین غلظت‌های کم عناصر می‌روند نیز ممکن است که وقت‌گیر بوده و گاهاً برای آزمایشات روتین تجزیه‌ای گران قیمت باشند [۶].

هر الکتروود انتخابگر یون براساس نوع غشایی که دارد وقتی در محیط آبی قرار می‌گیرد، بسته به میزان حضور یون مورد نظر و یون مزاحم، تغییری در پتانسیل ایجاد می‌کند که اساس ایجاد این پتانسیل در ISEs واکنش‌های اکسایش و کاهش نیست، بلکه پتانسیل اتصالی است که در اثر برهمکنش یون با غشاء در دو سطح غشاء ایجاد می‌گردد. در صورتی که فعالیت یون در سطح داخلی غشاء ثابت باشد، پتانسیل ایجاد شده مستقیماً با فعالیت گونه مورد اندازه‌گیری در محلول متناسب است.

فعالیت‌های پژوهشی جدید به پیشرفت‌های مهبجی در زمینه ISE منجر شده است که از نتایج آن بهبود تشخیص بین یون‌های مختلف (ضریب انتخابگری) به فاکتوری در حدود 10^6 تا 10^{10} [۷]، شناسایی سیستم‌های حامل یون جدید، و معرفی غشاءهای جدید پاسخگو به گونه‌های چند یونی مهم (مانند هپارین^۱) یا خنثی (نظیر سورفکتانت‌ها^۲) می‌باشد [۸].

جدول (۱-۱) تاریخچه پیشرفت الکترودهای انتخابگر یون

| مرجع | تحقیق | محقق |
|------|---|---|
| [۹] | مطالعه در مورد اختلاف پتانسیل بین دو طرف غشاء | <i>Nerst & Plank</i> |
| [۱۰] | کشف اختلاف پتانسیل غشاءهای نیمه تراوا | <i>Ostwald</i> |
| [۱۱] | کشف قابلیت بعضی شیشه‌ها به یون H^+ در سال ۱۹۰۶ | <i>Cremer</i> |
| [۱۲] | مطالعات بیشتر روی قابلیت شیشه‌ها | <i>Haber & Klemen</i> |
| [۱۳] | به کارگیری الکترودهای شیشه در کارهای زیستی | <i>Donnan</i> |
| [۱۴] | کشف مفهوم پتانسیل نفوذ در غشاء در سال ۱۹۳۰ | <i>Teorel l& Meyer</i> |
| [۱۵] | بررسی ارتباط بین ساختار شیمیایی و رفتار الکتروشیمیایی شیشه | <i>Lengyel & Blum</i> |
| [۱۶] | کشف معادله ساده برای توجیه پاسخ الکترودهای شیشه به یون H^+ | <i>Nicoisky & Tolmacheva</i> |
| [۱۷] | مطالعه پتانسیل غشایی الکترودهای جامد $Ag-X$ | <i>Kolthoff & Sanders</i> |
| [۱۸] | بررسی غشاء شیشه به طور سیستماتیک | <i>Eisenman</i> |
| [۱۹] | ساخت الکترودهای حالت جامد | <i>Pungor</i> |
| [۲۰] | مطالعه بر روی حامل‌های خنثی | <i>Simon</i> |
| [۲۱] | ساخت الکترودهای برای یون فلوراید از لانتانیم فلوراید | <i>Frant & Ross</i> |
| [۲۲] | یافتن نقش آنتی بیوتیک‌ها در انتقال یون در داخل میتوکندریها | <i>Cyril & Moore & Berton & Ressonman</i> |
| [۲۳] | ساخت الکترودهای برای یون پتاسیم از والینوماپسین | <i>Simon</i> |
| [۲۴] | تعیین یون کلرید در سرم خون با استفاده از الکترودهای ساخته شده از نمک متیل تری آلکیل آمونیوم | <i>Ozawa</i> |

۲-۱- مزیت‌های الکترودهای انتخابگر یون

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

- ۱) ارزان و ساده می‌باشند و در گستره وسیعی از غلظت‌ها مثلاً از 10^{-10} مولار با گزینش-پذیری نسبتاً بالا به خوبی کار می‌کنند [۱,۳] که این موارد مهم‌ترین مزیت آن‌هاست.
- ۲) اغلب این الکترودها که با بدنه لاستیکی هستند و همه الکترودهای حالت‌های جامد یا پر شده از ژل، خیلی محکم و بادوام هستند و برای هر دو زمینه آزمایشگاهی و محیطی مناسب هستند.
- ۳) تحت شرایط مناسب، در محلول‌های نسبتاً رقیق و جایی که یون‌های مزاحم در دسر ساز نباشند، برای اندازه‌گیری یون‌ها می‌توانند خیلی راحت و سریع به کار روند.
- ۴) الکترودهای انتخابگر یون جزء یکی از چند روشی است که با آن می‌توان انواع متفاوت گونه-های آنیونی، کاتیونی و مولکولی را اندازه‌گیری نمود [۲۵].
- ۵) از این الکترودها در تیتراسیون‌های پتانسیومتری با کارایی بالایی می‌توان استفاده کرد، زیرا برای نمایش پیوسته تغییرات غلظت بسیار مناسب و با ارزش می‌باشند.
- ۶) الکترودهای انتخابگر یون می‌توانند در محلول‌های آبی در گستره وسیع دمایی به کار روند. غشاءهای کریستالی در محدوده 0°C تا 80°C و غشاءهای پلاستیکی از 0°C تا 50°C می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.
- ۷) این الکترودها برای کاربردهای دارویی و بیولوژیکی نیز سودمندند زیرا فعالیت یون‌ها را مستقیماً اندازه می‌گیرند. همچنین می‌توان آن‌ها را در ابعاد بسیار کوچک ساخت تا برای اندازه‌گیری‌های درون‌رگی^۱ مناسب باشند [۲۶,۲۷].
- ۸) با کاربرد مناسب، کالیبراسیون مکرر و آگاهی از محدودیت‌ها، این الکترودها می‌توانند به صحت و دقتی بسیار بالا برای برخی از عناصر برسند. بنابراین به طور مطلوب با تکنیک‌های تجزیه‌ای دیگر که نیاز به دستگاه‌های گران قیمت دارند قابل مقایسه می‌باشند.
- ۹) اغلب الکترودهای انتخابگر، گزینش‌پذیری بالایی برای گونه‌های اصلی دارند. بنابراین اندازه-گیری به وسیله ISEs می‌تواند بدون نیاز به جداسازی گونه‌های مزاحم انجام شود.
- ۱۰) این الکترودها تحت تاثیر رنگ و کدورت نمونه قرار نمی‌گیرند.

۱-۳- تجزیه الکتروشیمیایی

روش‌های الکتروشیمی تجزیه‌ای تاثیر متقابل شیمی و الکتریسته، یعنی اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آن‌ها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شوند. چنین استفاده‌ای از اندازه‌گیری‌های الکتریکی برای اهداف تجزیه‌ای، کاربردهای وسیعی را به وجود می‌آورد که بررسی‌های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه‌های پزشکی را در بر می‌گیرد.

دو نوع اساسی از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تجزیه، شامل روش‌های پتانسیومتری و پتانسیل ثابت^۱ است. برای اجرای هر دو نوع روش‌های الکتروشیمیایی تشکیل پیل با استفاده از محلول آزمایشی و دو الکتروود ضروری است. یکی از این دو الکتروود به ماده (یا مواد) مورد اندازه‌گیری جواب می‌دهد که الکتروود شناساگر^۲ نامیده می‌شود و همان طور که ذکر شد پتانسیل آن تابع ترکیب محیط است. الکتروود دیگر که در ساختمان پیل به کار رفته الکتروود مرجع^۳ نامیده می‌شود، که دارای پتانسیلی ثابت و مستقل از ترکیب آزمایشی است.

۱-۴- اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری

در پتانسیومتری، اطلاعات درباره ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکتروود ظاهر می‌شود، به دست می‌آید. پتانسیومتری یک روش تجزیه‌ای کلاسیک است که ریشه در زمان‌های پیش از قرن حاضر دارد. پتانسیومتری روشی است با جریان در حدود صفر (10^{-12} آمپر) که در آن اطلاعات لازم درباره ترکیب نمونه از اندازه‌گیری پتانسیل به وجود آمده در طول یک غشاء حاصل می‌شود.

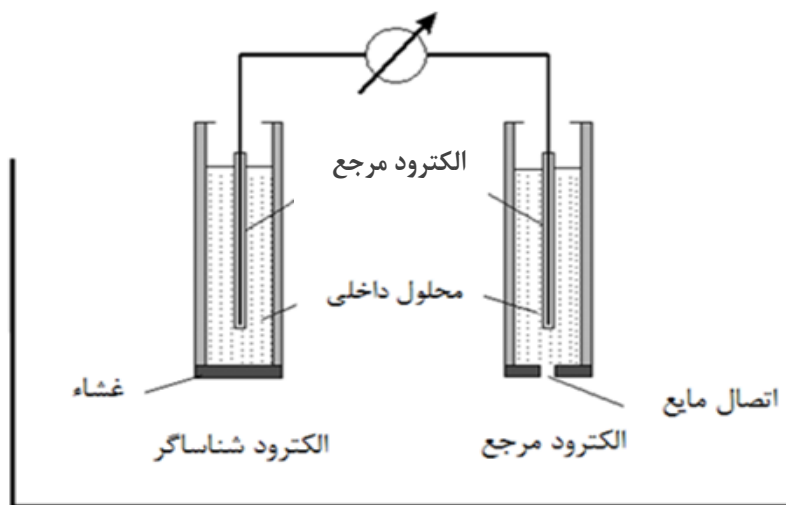
پتانسیومتری در شیمی تجزیه برای دو هدف مشخص زیر به کار می‌رود:

- پتانسیل الکتروود تابع فعالیت گونه شیمیایی معینی است که در محلول آزمایشی وجود دارد. در این صورت با اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود و با استفاده از معادله نرنست، می‌توان فعالیت گونه شیمیایی مورد نظر را تعیین نمود.
- تغییرات پتانسیل الکتروود را در جریان واکنش شیمیایی اندازه می‌گیرند. پتانسیل الکتروود متناسب با تغییر ترکیب محلول آزمایشی عوض می‌شود و تغییر ناگهانی آن در نقطه تعادل، پایان اندازه‌گیری را مشخص می‌سازد.

1- Potentiostate
2- Indicator Electrode
3- Reference Electrode

الکترودهای پتانسیومتری گسترده‌ترین گروه سنسورهای الکتروشیمیایی هستند، این دسته از سنسورها از اوایل دهه ۱۹۳۰ به طور کاربردی مورد استفاده قرار گرفتند. گسترش سریع الکترودهای انتخابی جدید و اجزاء الکترونیکی بسیار حساس و پایدار در طول چند سال گذشته، گستره کاربردهای تجزیه‌ای اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری را به طرز عجیبی توسعه بخشیده است.

تجهیزات مورد نیاز برای اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری مستقیم، شامل یک الکتروده شناساگر، یک الکتروده مرجع و یک وسیله سنجش پتانسیل (یک میلی ولت‌سنج که قادر به خواندن پتانسیل با حساسیت ۰/۱ میلی ولت یا کمتر باشد) است. (شکل ۱-۱). ولت‌سنج‌های معمولی را نمی‌توان به کار برد، زیرا می‌تواند جریان‌های بسیار کوچک را از مدار عبور دهد. الکتروده انتخابی یون ISE، الکتروده شناساگری است که می‌تواند به طور انتخابی فعالیت یک گونه یونی ویژه را اندازه بگیرد. ظروف آزمایشی طراحی شده به صورت خاص، تجزیه‌های نمونه‌های در حال عبور و یا با حجم اندک (میکرو-لیتر) را ممکن می‌سازند [۲۸، ۲۹].



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

۱-۴-۱- الکترودهای شاهد یا مرجع

الکترودی که پتانسیل آن ثابت بوده و به غلظت محلول آزمایش بستگی ندارد. میزان پایداری پتانسیل هر الکتروده مرجع در قبال عبور جریان، معمولاً تابع غلظت گونه‌های به کار رفته در ساختار آن است و با افزایش غلظت گونه‌ها، پایداری در برابر قطبی شدن غلظتی نیز زیاد می‌شود. نمونه‌های متداول الکترودهای شاهد عبارت‌اند از:

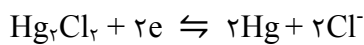
۱-۴-۱- الکتروود کالومل

الکتروود کالومل^۱ نیم‌پیلی با ساختمان زیر است:



که x در اینجا، غلظت مولار پتاسیم کلرید در محلول است. در تهیه‌ی این الکتروود مرجع معمولاً سه غلظت از پتاسیم کلرید می‌رود: ۰/۱ M، ۱ M و سیر شده (۴/۶ M). باید توجه داشت که، پتانسیل الکتروود کالومل تابع دما و فعالیت (غلظت) Cl^- می‌باشد.

فرآیند الکتروودی حاکم بر کارکرد این الکتروود عبارت است از:

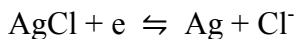


۱-۴-۲- الکتروود نقره-کلرید نقره

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



فرآیند الکتروودی حاکم بر کارکرد این الکتروود عبارت است از:



پتانسیل الکتروود نقره-کلرید نقره تابع دمای محیط و فعالیت (غلظت) Cl^- می‌باشد. این الکتروود معمولاً با محلول اشباع پتاسیم کلرید تهیه می‌شود و پتانسیل آن نسبت به الکتروود هیدروژن استاندارد در 25°C برابر با ۰/۱۹۷ ولت است

۱-۴-۲- الکتروودهای شناساگر

الکتروودهای شناساگر الکتروودهایی هستند که پتانسیل آن‌ها، نماینده فعالیت یون معینی در محلول می‌باشد. دو دسته از الکتروودهای شناساگر در الکتروشیمی تجزیه کاربرد دارند که شامل الکتروودهای شناساگر فلزی و الکتروودهای شناساگر غشائی هستند. الکتروودهای غشایی را الکتروودهای انتخابگر یون یا الکتروودهای یون‌گزین نیز می‌گویند. هر کدام از این دو دسته نیز، متناسب با ساختمان الکتروود، دارای انواع گوناگونی هستند. بسته به جنس فلز به کار رفته در ساختمان الکتروود و نیز

مکانیزم کارکرد آن، الکترودهای شناساگر فلزی به صورت الکترودهای نوع اول، الکترودهای نوع دوم و الکترودهای شناساگر اکسایش-کاهش دسته بندی می‌شوند.

۱-۵- الکترودهای غشایی

در هر الکترود انتخابگر یون، پاسخ پتانسیل یا میزان تغییر نیروی محرکه الکتریکی (emf) بستگی به نوع غشاء دارد. در واقع فعالیت الکترودهای غشایی از رفتار ویژه غشاء در قبال یون‌های مختلف نشأت می‌گیرد و بر پیدایش اختلاف پتانسیل بین دو محلول قرار گرفته در دو سوی غشاء استوار است، در حالی که هر دو محلول دارای یونی معین ولی با غلظت‌های مختلف می‌باشند. کاربرد این الکترودها معمولاً در تعیین فعالیت یون‌ها و مولکول‌ها به روش پتانسیومتری است. با توجه به ماهیت متفاوت غشاهای به کار رفته در ساختمان الکترودهای غشایی، آن‌ها را می‌توان بر اساس حالت فیزیکی مواد تشکیل‌دهنده غشاء یا در صورت امکان، بر اساس طبیعت موادی که در فرآیند تبادل یون در عرض غشاء موثرند به صورت زیر طبقه‌بندی نمود [۳۰].

- الکترود با غشاء جامد^۱
- الکترود با غشاء جامد همگن^۲
- غشاء کریستال ساده^۳
- غشاء پلی کریستالی فشرده^۴
- الکترود با غشاء جامد ناهمگن^۵
- غشاءهای با بافت لاستیک سیلیکونی^۶
- الکترود خمیر کربن^۷
- الکترود با غشاء پلیمری اتصال جامد^۸
- الکترود سیمی پوشانده شده^۹
- الکترود با غشاء شیشه‌ای^{۱۰}

-
- 1- Solid Membrane
 - 2- Homogeneous Solid State Membrane Electrode
 - 3- Single Crystal Membrane Electrode
 - 4- Compact Poly Crystalline Membrane Electrode
 - 5- Hetrogeneous Solid State Membrane Electrode
 - 6- Membrane With Silicon Rubber Matrix
 - 7- Carbon Paste Electrode
 - 8- Solid Contact Polymeric Membrane Electrode
 - 9- Coated Wire Electrode
 - 10- Glass Membrane Electrode

- الکتروود با غشاء حساس به گاز^۱

- الکتروود با غشاء مایع^۲

۱-۵-۱- الکتروودهای با غشاء حالت جامد

در ساختار غشاء این الکتروودها معمولاً از نمک‌های کم محلولی استفاده می‌شود که دارای سایت‌های مختلف آنیونی یا کاتیونی هستند [۳۱]. از این رو الکتروودهای با غشاء حالت جامد، بسته به نوع غشاء در برابر آنیون‌ها و یا کاتیون‌ها از خود حساسیت نشان می‌دهند. مثلاً از ترکیب سولفات باریم برای ساختن الکتروود غشایی برای یون سولفات و یا از هالیدهای نقره برای تهیه الکتروود غشایی حساس به یون‌های هالید استفاده شده است [۳۰].

یک نمونه بسیار مهم دیگر از الکتروودهای انتخابگر یون با غشاء جامد، الکتروود انتخابگر فلورید می‌باشد که استفاده از نمونه تجاری آن در آنالیزهای کلینیکی، صنعتی و ... بسیار متداول است. در ساخت این الکتروود از بلور لانتانیم فلورید به عنوان غشاء استفاده شده است که برای افزایش هدایت الکتريکی غشاء، مقدار کمی اروپیم به ترکیب بلور لانتانیم فلورید اضافه می‌گردد. از این الکتروود می‌توان در محدوده غلظتی ۱ تا 1×10^{-6} مولار استفاده نمود.

۱-۵-۱-۱- الکتروود با غشاء جامد همگن

غشاهای این الکتروودها از مواد بلوری مختلفی ساخته شده‌اند که شامل کریستال‌های تنها نظیر AgCl ، LaF_3 ، Ag_2S [۳۲]. یا صفحه فشرده از کریستال‌های خالص نظیر $\text{Cu}_2\text{S}+\text{Ag}_2\text{S}$ یا $\text{AgI}+\text{Ag}_2\text{S}$ می‌باشند [۳۳]. این الکتروودهای غشایی جامد در ابتدا به عنوان سنسور برای آن دسته از یون‌هایی که نمک‌های نامحلول تشکیل می‌دادند به کار رفت. با گذشت زمان، این الکتروودها برای اندازه‌گیری سایر گونه‌هایی که با جایگاه‌های یونی این غشاهای برهم‌کنش می‌دادند کارآمد گردید. مزیت این غشاهای کارآیی طولانی مدت و عدم مزاحمت گونه‌های ردوکس می‌باشد [۳۴].

۱-۵-۱-۱-۱- الکتروود با غشای تک کریستالی یا تک بلوری

این غشاهای به وسیله برش‌های صفحه‌ای از یک کریستال ساده به دست می‌آیند. فلئوئورید لانتانیم (LaF_3) یک ماده تقریباً ایده‌آل برای تهیه یک الکتروود غشایی حساس به یون فلئوئورید است. فلئوئورید-

1- Gas Sensing Membrane Electrode

2- Liquide Membrane Electrode

های نئودیمیم^۱ و پراسودیمیم^۲ نیز برای این منظور به کار می‌روند. برای افزایش هدایت الکتریکی در این فلئوریدها کمی فلورید اروپیم به عنوان ناخالصی اضافه می‌کنند.

۱-۵-۱-۱-۲- الکتروود با غشاء چند کریستالی فشرده

این غشاها از مخلوط کردن هالیدها با سولفید یک یون فلزی به دست می‌آیند و به عنوان ماده فعال در ساخت الکتروودهای تجارتي نظیر الکتروود چند کریستالی Ag_2S برای تعیین یون سولفید مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این جا یون‌های نقره به اندازه کافی تحرک دارند تا الکتریسیته را از درون محیط جامد هدایت کنند. همچنین از مخلوطی از CdS ، PbS و CuS با Ag_2S غشاهایی تولید شده که به ترتیب برای یون‌های Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Cu^{2+} به صورت گزینشی عمل می‌کنند. یون نقره در این غشاها باید حضور داشته باشد تا الکتریسیته را هدایت کند زیرا یون‌های دوظرفیتی در بلورها نامتحرک هستند [۳۲].

۱-۵-۱-۲- الکتروود با غشاء جامد ناهمگن

الکتروودهای با غشاء ناهمگن از به هم آمیختن بلورهای فعال پودر شده (نمک‌های آلی و نمک‌های معدنی با تبادلهای یونی) در درون یک پیکره‌ی بی اثر نظیر پلی‌وینیل کلرید یا لاستیک سیلیکونی تهیه می‌شوند [۳۵]. طبیعت قابل انعطاف غشاء به دست آمده از این لحاظ ارزشمند است که غشاء در مقابل شکستن مقاومت می‌کند. این الکتروودها فاقد اثر حافظه^۳ هستند، زیرا نمونه‌های مورد آزمایشی نمی‌توانند بر روی سطح این الکتروودها جذب شوند.

۱-۵-۱-۲-۱- غشاء با بافت لاستیک سیلیکونی

مواد فعال سازنده غشاء پودر می‌شوند و با مونومر لاستیک سیلیکونی مخلوط شده و پلیمریزاسیون رخ می‌دهد. پلیمریزاسیون در دمای کم و در حضور یک عامل اتصال دهنده عرضی^۴ مناسب (مشتقات سیلان) و یا در حضور یک کاتالیست مناسب برای به دست آوردن یک میزان خاص از اتصالات عرضی

1- Neodymium Fluoride
2- Praseodymium Fluoride
3- Memory Effect
4- Cross Linking Agent

انجام می‌شود. الکتروود انتخابگر یون از این نوع برای یون مس [۳۶,۳۷] و سرب [۳۸] به وسیله ترکیب کردن سولفید مس و سولفید سرب در بستر لاستیک سیلیکونی تولید شده است.

۱-۵-۱-۲-۲- الکترودهای با بافت گرافیتی یا خمیر کربن

الکتروود خمیر کربن^۱ (CPE)، که به طور گسترده از آن برای تهیه الکترودهای اصلاح شده استفاده شده است، در سال ۱۹۵۸ توسط آدامز^۲ معرفی شد [۳۹]. الکترودهای شیمیایی اصلاح شده^۳ (CMES) ابزارهای مفیدی در تجزیه‌های بیولوژیکی، کلینیکی و محیطی هستند [۴۰]. و از میان آنها الکتروود خمیر کربنی (CPE) برای تجزیه مقادیر کم^۴ یون‌های فلزات واسطه، عناصر سنگین، آلودگی های آلی و تحقیقات بیولوژیکی به کار می‌رود [۴۱].

از جمله خصوصیت‌های الکترودهای خمیر کربن می‌توان به عدم وجود اثر حافظه‌ای در آنها بدلیل داشتن سطح قابل تجدید، ساده بودن اصلاح الکتروود خمیر کربن، به کارگیری ساده آن و ارزان قیمت بودن آن اشاره کرد [۴۲]. دیگر اینکه در این الکترودها نیاز به محلول داخلی نیست و همچنین استحکام بیشتری نسبت به الکترودهای انتخابگر غشاء مایع دارا می‌باشند.

در این الکترودها از گرافیت یا کربن به عنوان بستر استفاده می‌شود. الکترودهای خمیر کربنی را بدین نحو می‌سازند که جزء فعال غشاء که باید با یون مورد نظر برهمکنش دهد را با پودر گرافیت مخلوط کرده، سپس درصد معینی از یک مایع عمل‌آورنده^۵ به آن اضافه می‌کنند تا حالت خمیری پیدا کند. این مایع عمل‌آورنده باید فراریت کم، خلوص بالا و انحلال‌پذیری خیلی کم در محیطی که استفاده می‌شود داشته باشد. معمول‌ترین این مایعات شامل برموفورم^۶، برومونفتالن^۷ و روغن معدنی یا نوزول^۸ می‌باشند.

غشاء تشکیل شده غیر قابل امتزاج با آب می‌گردد و نه تنها ذرات گرافیت را به هم می‌چسباند، بلکه آن‌ها را از محلول آبی محافظت می‌کند و به عنوان محیطی برای حل شدن حد واسط نیز عمل می‌نماید [۴۳]. بدیهی است نوع گرافیت و مایع عمل‌آورنده از عوامل مهمی هستند که روی خصوصیات خمیر کربن اثر می‌گذارند. گرافیت باید دارای یکنواختی بالایی در توزیع اندازه ذرات،

1- Carbon Paste Electrode

2- Adams

3- Chemically Modified Electrodes

4- Trace Analysis

5- Mulling Liquid

6- Bromoform

7- Beomonaphtalen

8- Nujol

خلوص بالا و همچنین کم و بیش قابلیت جذب سطحی داشته باشد [۴۴]. همه مایعات آلی که در خمیر کربن به کار می‌روند باید دارای خصوصیات غیر هادی، فراریت کم، غیر قابل امتزاج با محلول-های آبی و از نظر شیمیایی و الکتروشیمیایی بی‌اثر باشند [۴۵].

معمولاً از دو نوع پودر گرافیت در ساخت CPEs به طور وسیع استفاده می‌گردد. نوع اول آن با نام تجاری GP-38 که یک پودر گرافیت چند کریستالی است که قطر میانگین ذرات آن ۲۰ و ۱۰ μm است و نوع دوم آن UCP-1-M که گرافیتی با خلوص خیلی بالاست و ذرات آن ۱ μm قطر دارد. امروزه پودر گرافیت با سایز nm در حدود ۴۵۰ nm هم مورد استفاده قرار می‌گیرد.

خواص الکتروود خمیر کربن به چند عامل بستگی دارد:

۱- ترکیب اجزای غشاء

۲- نسبت درصد مایع آلی به گرافیت

۳- نوع مایع آلی به کار رفته

۴- فرآیند تمیز کردن سطح

الکترودهایی از این نوع برای گونه‌های زیادی همچون هالیدهای نقره، اسکوربات، کبالت، مس و برم گزارش شده است [۴۶-۵۰].

مزایای CPE نسبت به الکترودهای شیشه‌ای عبارتست از: جریان پس زمینه^۱ کم، محدوده پتانسیل وسیع، آسانی ساخت، قابلیت اصلاح شدن^۲، قابلیت دست‌یابی مجدد به یک سطح تازه، پاسخ پایدارتر، ارزانی و مقاومت اهمی کم [۵۱، ۵۲]. بنابراین CPEs را می‌توان مستقیماً در کاربردهای تجزیه‌ای نظیر آمپرومتری [۵۳]، ولتامتری [۵۴] و پتانسیومتری [۵۵] به کار برد. مکانیسم عمل این الکترودهای خمیر کربنی به خواص مواد اصلاحگری^۳ که انتخابگری را نسبت به گونه‌های هدف ایجاد می‌کنند بستگی دارد.

۱-۵-۲- الکتروود غشای پلیمری با اتصال جامد^۴

در الکتروود غشاء پلیمری با اتصال جامد (SCPME)، محلول مرجع داخلی در الکترودهای معمولی انتخابگر یون با یک اتصال جامد جایگزین می‌شود. اتصال جامد می‌تواند از رساناهای جامدی نظیر

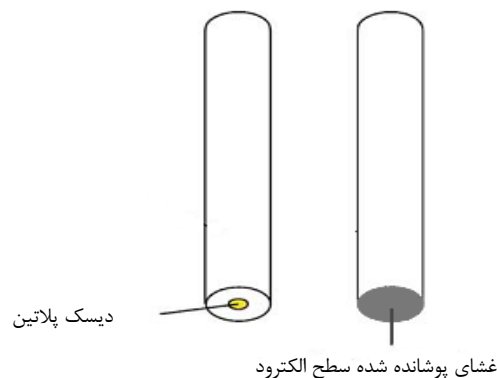
1- Back Ground Current

2- Modification

3- Modifier

4- Solid Contact Polymeric Membrane Electrode

گرافیت، کربن شیشه‌ای، طلا یا نقره باشد (شکل ۱-۲). این حسگرها مزایای فراوانی از قبیل ساختمان محکم، قیمت پایین، پایداری بالا، آسانی ساخت الکتروود در اندازه کوچک و محدوده خطی وسیع را دارند. این الکتروودها می‌توانند برای اندازه‌گیری On line در آنالیزهای تزریق جریان^۱ مورد استفاده قرارگیرند [۴۴]. در سال‌های اخیر از تکنیک غشاء پلیمری با اتصال جامد برای تهیه ریز الکتروودهای^۲ انتخابگر نیز استفاده شده است که دارای مزایای فراوانی نسبت به الکتروودهای معمولی می‌باشد. مهم‌ترین مزیت این ریز الکتروودها، حجم بسیار کم محلول نمونه است و در واقع برای اندازه‌گیری نمونه‌های بسیار کم (در حد میکرولیتر) کاربرد فراوانی دارند [۴۵].



شکل (۱-۲) الکتروود غشای پلیمری با اتصال جامد

۱-۵-۳- الکتروود پوشانده شده

الکتروودهای سیمی پوشانده شده^۳، توسط فریزر^۴ در نیمه سال ۱۹۷۰ مطرح گردید. این الکتروودها از پوشانده شدن مستقیم یک لایه‌ی پلیمری مناسب بر روی یک هادی تهیه می‌شوند. غشاء پاسخگو به یون، معمولاً مبتنی بر پلی‌وینیل کلرید است، در صورتی که هادی می‌تواند فلزی (Pt, Ag, Cu) یا بر پایه‌ی گرافیت به هر شکل متداول، مانند سیم و صفحه^۵ باشد. اگر از فلزات به عنوان هادی جریان استفاده شده، الکتروود را سیمی پوشانده شده (CWE) و اگر از گرافیت استفاده شود، گرافیت پوشانده شده^۶ (CGE) گویند. از فلزاتی همچون پلاتین، نقره و مس در این الکتروودها استفاده می‌شود. هادی در محلولی از PVC و ماده‌ی فعال شناور می‌شود و لایه‌ی بوجود آمده برای خشک شدن در

5- Flow Injection Analysis
 1- Micro Electrodes
 2- Coated-Wire Electrodes (CWES)
 3- Freiser
 4- Disk
 5- Coated Graphite Electrode

برابر هوا قرار می‌گیرد. علاوه بر امکان ظریف کاری^۱، ساخت الکترودهای سیمی پوشانده شده بی‌نهایت ساده، کم خرج و از لحاظ تهیه آسان بوده و در گستره‌ی غلظتی وسیع به خوبی کار می‌کنند [۵۶]. مکانیسم دقیق رفتار الکترودهای سیم روکش‌دار، به دلیل عدم وجود مرجع درونی، در پرده‌ی ابهام باقی مانده است.

از جمله کاربردهای این نوع الکترودها انتخابگر یون می‌توان اندازه‌گیری کاتیون‌های بیسموت، پتاسیم و نقره را نام برد [۵۷-۵۹].

۱-۵-۴- الکترودهای با غشاء شیشه

الکترودهای شیشه معمولاً به خاطر عملکرد پاسخ آن‌ها به خوبی شناخته شده‌اند [۶۰]. اصلی‌ترین قسمت الکترودهای با غشاء شیشه، لایه نازکی از شیشه با ساختمان مخصوص می‌باشد که این لایه نازک دارای گروه‌های آنیونی ثابت (سیلیکات) و کاتیون‌های متحرک قابل تعویض (کاتیون‌های قلیایی) بوده و در نتیجه می‌تواند به عنوان یک غشاء مبادله‌کننده یون عمل کند. اولین، مهم‌ترین و اصلی‌ترین مورد استفاده از الکترودهای غشایی شیشه، اندازه‌گیری یون پروتونیم (H_3O^+) می‌باشد. غشاء به کار رفته در ساختمان این الکترودها از شیشه‌ای تشکیل یافته که در تهیه آن معمولاً از سه اکسید SiO_2 ، R_2O ، MO (یا M_2O_3) استفاده شده است. در اینجا R نماینده یک کاتیون قلیایی و M نشان دهنده یک کاتیون دو یا سه ظرفیتی است. محدوده مقادیری که برای این اکسیدها در نظر گرفته شده معمولاً در حدود ۶۰-۷۵ درصد برای SiO_2 ، ۱۷-۳۲ درصد برای R_2O و ۳-۶ درصد برای MO یا M_2O_3 می‌باشد.

۱-۵-۵- الکترودهای با غشاء حساس به گاز

کارکرد این الکترودها، بر اساس اندازه‌گیری فعالیت یکی از انواع شیمیایی به دست آمده از یک واکنش شیمیایی با مشارکت یگ گاز، به وسیله الکترودها انتخابی یون استوار است. به همین دلیل، در برخی تقسیم‌بندی‌ها، از الکترودهای حساس به گاز به عنوان الکترودهای غشایی نوع دوم یاد می‌کنند. الکترودهای با غشاء حساس به گاز، ابزارهای بسیار انتخابی برای اندازه‌گیری گازهای محلول می‌باشند. یک الکتروده غشایی پتانسیومتری که به گازها پاسخ می‌دهد از یک غشاء گاز تراوا تشکیل شده است که جداسازی فیزیکی یک محلول شامل الکترودها درونی را از محلول نمونه خارجی انجام می‌دهد

[۶۱]. گاز مورد نظر در محلول نمونه، به درون غشاء منتشر می‌شود و با محلول الکترولیت داخلی به تعادل می‌رسد. در خانه درونی، بین غشاء و الکتروود انتخابگر یون، گاز در یک واکنش شیمیایی وارد می‌شود که با مصرف شدن یا تشکیل یونی که باید توسط الکتروود انتخابگر یون شناسایی شود، همراه است. غشاء گاز تراوا، کلید برگزیدگی الکتروود در برابر گاز است. این وسیله یک سلول الکتروشیمیایی کامل است و بهتر است به جای الکتروود، ردیاب^۱ نامیده شود. در حال حاضر، الکترودهای حساس به گاز در مورد گازهای CO_2 , NO_2 , H_2S , SO_2 , HF , HCN و NH_3 در بازار موجودند [۶۲].

۱-۵-۶- غشاهای مایع

در این دسته از الکترودهای انتخابگر، غشاء مایع تبادلگر یون در واقع مخلوط همگنی از مایعات غیرقابل امتزاج با آب می‌باشد. این غشاء با یون مورد نظر که در فاز آبی است، نمک یا کمپلکس تشکیل داده و آن را به سمت خود می‌کشد. در سطح مشترک غشاء، فرآیند تعویض یون میان جایگاه-های یونی در غشاء با یون‌های آزاد فاز آبی صورت می‌گیرد. پایداری این غشاء بستگی به خواص موادی دارد که مسئول تبادل یون هستند. این غشاء باید در فاز آبی نامحلول باشد، ویسکوزیته مناسبی داشته باشد تا عبور یون در عرض غشاء به خوبی صورت پذیرد و خلوص، انتخابگری و پایداری بالایی داشته باشد تا تعادل تعویض یون با یون مورد نظر به سرعت انجام شود.

غشاء مایع از حل کردن اجزاء زیر در یک حلال مناسب بدست می‌آید:

۱. ماده‌ای که مسئول انتقال یون است (حامل‌های یونی)^۲

۲. نرم کننده^۳ یا حلال آلی غشاء

۳. افزودنی یونی^۴ (در مواقع لزوم)

۴. بستر غشاء (بافت پلیمری)

حلالی که در تهیه غشاء مایع به کار می‌رود باید فشار بخار پایین، ویسکوزیته بالا، ثابت دی

الکتریک کم و وزن مولکولی نسبتاً بالا داشته باشد و در ضمن به اندازه کافی خالص باشد [۶۳].

1- Sensor
2- Ionophore
3- Plasticizer
4- Additive

۱-۶- اجزاء تشکیل دهنده غشاء

در الکترودهای انتخابگر یون، غشاء اصلی‌ترین قسمت الکتروده محسوب می‌شود. غشای مایع در واقع یک مایع غیر قابل اختلاط با آب است که ویسکوزیته بالایی داشته و بین دو محلول داخلی و خارجی قرار می‌گیرد.

جزء اصلی تشکیل دهنده هر غشاء الکتروده انتخابگر یون، ماده فعال موجود در آن است که با یک یون خاص برهمکنش گزینشی می‌دهد. این ماده فعال، همان حامل یون است که باید در بستری مناسب قرار گیرد. این بستر می‌تواند از جنس پلیمر یا گرافیت یا لاستیک سیلیکونی باشد. بعضی از ویژگی‌های غشاء مانند ماهیت و مقدار حامل یون، نسبت PVC به نرم‌کننده و مخصوصاً ماهیت و مقدار افزودنی مورد استفاده، تأثیر بسیار مهمی روی حساسیت و گزینش‌پذیری الکترودهای انتخابگر - یون دارند [۶۴,۶۵].

۱-۶-۱- حامل یون

اصلی‌ترین قسمت یک الکتروده انتخابگر یون یونوفور یا حامل یون است. برای اینکه غشاها یون‌های آزمایشی را مبادله کنند و اختلاف پتانسیل به وجود آید احتیاج به حامل‌های یون می‌باشد که بتوانند به راحتی بین دو فاز آلی و آبی این مبادله را انجام دهند. بنابراین حامل‌های یونی به صورت عوامل کمپلکس دهنده‌ای هستند که قادر به انجام برهمکنش برگشت‌پذیر با یون‌ها می‌باشند [۶۶]. کارایی الکترودهای انتخابگر یون، حساسیت و انتخابگری آن به رفتار حامل یون و میزان حلالیت آن در غشاء پلیمری بستگی دارد. خصوصیات ویژه‌ای که یک حامل یون مناسب باید داشته باشد عبارتند از:

- ۱- برای یون مورد نظر نسبت به سایر یون‌ها از انتخابگری بالایی برخوردار باشند.
- ۲- قابلیت تشکیل پیوندهای برگشت‌پذیر و انتخابی با یون مورد نظر را داشته باشند.
- ۳- سرعت‌های مبادله سریع داشته باشند، یعنی کمپلکس تشکیل شده باید بتواند در داخل غشاء، در جهت اختلاف پتانسیل به راحتی انتشار یابد.
- ۴- به حد کافی باید چربی‌دوست باشند تا از نشت^۱ آن به داخل محلول‌هایی که الکتروده غشایی در آن شناور است، جلوگیری شود. برای تحقق این عمل می‌توان در اطراف گروه‌های اتصال دهنده

در حامل یون، گروه‌های غیرقطبی بزرگ قرار داد تا مانند یک اثر پوششی برای گروه‌های قطبی و کمپلکس‌های باردار عمل کنند.

۵- سینتیک انتقال یون بین فاز آبی و غشاء و همچنین تشکیل کمپلکس با حامل یون باید سریع و برگشت‌پذیر باشد.

۶- از ویژگی‌های مهم دیگر، حضور گروه‌های قطبی در غشاء است که باید آرایش فضایی معینی داشته باشند تا بتوانند برهمکنش‌های مناسبی با یون‌های موردنظر داشته باشند. به‌عنوان مثال برای تهیه حسگرهای حساس به کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی، وجود اتم‌های اکسیژن به اشکال مختلف نظیر آمید، استر، کتون و یا اسیدکربوکسیلیک، منجر به پاسخ‌های مناسب‌تری می‌شود و برای یون‌های فلزات واسطه، هترواتم‌هایی نظیر نیتروژن و یا گوگرد به عنوان گروه‌های مناسب عمل می‌کنند [۶۷].

با توجه به خواص منحصر به فرد ترکیبات دارای حلقه بزرگ^۱، استفاده از آنها به عنوان حامل در غشاهای انتخابگر یون بسیار مورد توجه بوده است [۶۸]. این ترکیبات قادرند تا بین یون‌های فلزی (با توجه به شعاع‌های یونی متفاوت آن‌ها) تمایز قایل شده و بطور انتخابی با آنها برهمکنش داشته باشند [۶۹].

حامل‌های یون را معمولاً براساس وجود یا عدم وجود بار تقسیم‌بندی می‌کنند. الف) حامل‌های بدون بار که در هر دو صورت آزاد و کمپلکس شده خنثی هستند. در اینجا برای اینکه غشاء خاصیت نفوذ گزینی داشته باشد باید یون‌های چربی دوستی که بار مخالف با یون مورد نظر دارد (افزودنی‌ها) نظیر مشتقات نمک‌های قلیایی تترا فنیل بورات^۲ برای الکترودهای انتخابگر کاتیون و نمک‌های تترا آلکیل آمونیوم^۳ برای الکترودهای آنیونی به غشاء اضافه کرد. اما اگر از پلی-وینیل کلراید به عنوان بستر غشاء استفاده شود، از آنجایی که PVC شامل ناخالصی‌های یونی است، خود خاصیت تعویض کاتیونی دارد. بنابراین غشاهای کاتیون گزین براساس حامل خنثی از این نوع، احتیاجی به وارد کردن افزودنی‌هایی با جایگاه آنیونی ندارد. معمولاً این دسته از حامل‌ها دارای طول عمر و انتخابگری بهینه‌ای^۴ نمی‌باشند.

ب) دسته دوم حامل‌های یونی که در حالت آزاد بار دارند و در حالت کمپلکس شده با یون آنالیت، خنثی هستند.

1- Macrocycle
2- Tetraphenyl Borate
3- Tetraalkyl Ammonium
4- Optimal

نماینده مهم این حامل‌ها متالوپورفیرین‌ها^۱ و کوبیرینات‌ها^۲ هستند که نسبت به آنیون‌ها حساس-اند. با حامل‌های باردار خاصیت نفوذگزینی بدون وارد کردن جایگاه‌های یونی اضافی بدست می‌آید [۷۰]. انتخابگری بهینه فقط وقتی بدست می‌آید که غشاء جایگاه‌های یونی مشابه با بار آنالیت داشته باشد. بنابراین چه برای حامل‌های خنثی و چه برای حامل‌های باردار به افزودنی‌های یونی که بار متضاد با حامل داشته باشد، نیاز است [۷۱].

۱-۶-۲- بافت پلیمری

در الکترودهای انتخابگر یون، اجزاء غشاء پس از مخلوط شدن با یکدیگر باید در یک بستر مناسب قرار گیرند تا خواص فیزیکی مانند پایداری مکانیکی و خاصیت الاستیکی مطلوبی داشته باشند. بدین منظور در الکترودهای با غشاء مایع معمولاً از پلی‌وینیل کلراید، PVC، یا لاستیک سیلیکون استفاده می‌شود. پلیمرها در آغاز به عنوان بافت شیمیایی همگن غشاءهای دارای حامل‌های یونی باردار به کار گرفته شدند [۷۲، ۷۳]. اولین غشاءهای مایع که در الکترودهای یون‌گزين مورد استفاده قرار گرفتند، با فرو بردن مواد متخلخل مانند کاغذ صافی در یک محلول از یک حامل یونی در یک مایع آلی با گرانش‌وری بالا، غیرفرار و غیرقابل اختلاط با آب ساخته شدند [۷۴]. در آن زمان فرض می‌شد که پلیمرها بافتی تقریباً خنثی دارند که خصوصیات فیزیکی از قبیل پایداری مکانیکی و کشسانی^۳ را فراهم می‌سازند. امروزه به روش‌های مختلفی ثابت شده است که این ISE ها شیب نرنستی خوبی را بواسطه ناخالصی‌های یونی موجود در PVC از خود نشان می‌دهند و یا به عبارت دیگر غشاءهای پلیمری فاقد جایگاه‌های یونی پاسخ الکتروودی خوبی را ارائه نمی‌دهند [۷۵، ۷۶]. نشان داده شده که غلظت کل ناخالصی‌های یونی در غشاءهای کاتیون‌گزين PVC بین ۰/۵-۰/۰۶ mmol/kg می‌باشد. به منظور بهبود خاصیت چسبندگی PVC به سطح الکتروود، چندین فرم اصلاح شده با گروه‌های هیدروکسی، آمینو یا کربوکسیلات سنتز و عرضه شده‌اند [۷۷، ۷۸].

۱-۶-۳- نرم‌کننده یا حلال غشاء

نرم‌کننده یکی از اجزاء غشاء است که ماده‌ای چربی دوست و مایع است که به غشاء PVC اضافه می‌شود تا غشاء دارای خاصیت فیزیکی مناسب شود و اجزای آن تحرک بیشتری داشته باشند [۷۹].

1- Metalloporphyrins
2- Cobyrrinates
3- Elasticity

در غشاهای پلیمری مقدار حلال غشاء تقریباً ۶۶٪ و مقدار PVC در حدود ۳۳٪ می‌باشد. به خاطر این مقدار زیاد نرم کننده در غشاء، مقاومت غشاء بسیار کاهش می‌یابد [۴۰]. غشاهای دارای مقادیر زیاد نرم کننده، از خواص فیزیکی خوبی برخوردار بوده و قابلیت تحرک اجزای تشکیل دهنده غشاء در آنها بالاست. نرم کننده‌ی غشاء بر گزینش پذیری الکتروود و همچنین بر محدوده اندازه‌گیری الکتروود تأثیر می‌گذارد.

تفاوت در انواع نرم کننده‌ها، تفاوت در قطبیت آنهاست. وقتی قطبیت نرم کننده و حامل یون مشابه باشد، آن نرم کننده بهترین محسوب می‌شود. نرم کننده غشاء همچنین بر محدوده اندازه‌گیری ISE ها تأثیر می‌گذارد افزودنی‌ها و نرم کننده‌ها هیچ واکنشی با اجزای غشاء نمی‌دهند. افزودنی‌ها فقط غشاء را باردار کرده و نرم کننده‌ها تحرک حامل یون را در غشاء زیاد می‌کنند. تشکیل زوج یون^۱ نیز به شدت تحت تأثیر نوع حلال می‌باشد. تشکیل زوج یون در غشاهای قطبی ناچیز ولی در غیرقطبی‌ها قابل ملاحظه است [۸۰]. تشکیل زوج یون با ترکیبات کوردیناسیون می‌تواند روی شیب پاسخ الکتروود اثر داشته باشد. مثلاً اگر یک آنیون یک ظرفیتی X^- با یک کاتیون دوظرفیتی M^{2+} همراه شود به طوریکه در یک الکتروود کاتیون گزین به جای M^{2+} ، گونه یک ظرفیتی MX^+ در تعادل انتقال فاز شرکت کند و یا در غشاء وجود داشته باشد، این الکتروود می‌تواند به جای شیب مربوط به پاسخ یون‌های دوظرفیتی، شیب یون‌های یک ظرفیتی را ایجاد کند [۸۱]. همچنین تجمع یونی می‌تواند فاکتور گزینش پذیری را نیز تحت تأثیر قرار دهد. در اثر به وجود آمدن زوج یون‌ها در غشاء، غلظت یون‌های کمپلکس شده در غشاء کم شده و اثری مشابه در افزایش ثابت کمپلکس دارد. این پدیده غیراختصاصی بوده و برای یون‌های اصلی و مزاحم تقریباً یکسان عمل می‌کند و باعث از دست رفتن گزینش پذیری می‌شود [۷۳].

۱-۶-۴- افزودنی یونی

الکتروودهای انتخابگر یون دارای حامل‌های یونی باردار و خنثی، به مقدار زیادی تحت تأثیر سایت-های یونی موجود در آنها می‌باشد [۸۲، ۸۳]. تعداد زیادی از سنسورهای شیمیایی اعم از الکتروودهای انتخابگر یون که بر مبنای غشاء پلیمری مایع استوارند برای عملکرد بهتر نیاز به نمک‌های چربی دوست دارند. این نمک‌های آبگریز همان افزودنی‌ها می‌باشند. برای اینکه یک غشاء یون گزین به یون مورد نظر پاسخ مناسب بدهد باید نفوذگزینی بالایی داشته باشد. بدین معنا که یون همراه یون مورد

نظر وارد غشاء نشود که این امر همان دافعه دونان است. در غشاهایی که حامل یونی در آن‌ها مولکول خنثی است باید یک سری جایگاه‌های یونی در غشاء وجود داشته باشد تا دافعه دونان پدید آید این امر با افزودن یک سری نمک‌های یونی آگریز به ترکیب غشاء صورت می‌گیرد. این افزودنی‌ها موجب بهبود محدوده خطی، حد تشخیص و ضرایب انتخابگری می‌گردند. افزودنی‌های یونی، خود مبادله کننده‌های یونی هستند که اگر حامل یون وجود نداشته باشد یا مقدار آن کم باشد، یک جواب انتخابگر را در غشاء ایجاد می‌کنند. بنابراین غلظت آن‌ها را در داخل غشاء باید بطور دقیق تنظیم کرد. علاوه بر آن مقاومت الکتریکی غشاء را می‌توان با افزودن نمک یون چربی دوست به مقدار قابل توجهی کاهش داد [۸۴].

نکته‌ای که در استفاده از افزودنی یونی در ساخت الکتروود غشایی باید مورد توجه قرار گیرد این است که این افزودنی‌ها باید تا حد امکان چربی‌دوست باشند تا از خارج شدن آن‌ها از داخل غشاء به داخل محلول جلوگیری شود. پس به‌طور کلی دلایل مفید بودن افزودنی‌های یونی عبارتند از:

- ۱- از ورود یون مخالف همراه نمونه جلوگیری می‌کند.
 - ۲- برگزیدگی غشاء پلیمری را بهبود می‌بخشد.
 - ۳- مقاومت الکتریکی غشاء را کاهش می‌دهد.
 - ۴- انتخابگری غشاء را نسبت به یون مورد نظر افزایش می‌دهد.
- زمان پاسخ‌دهی را کاهش داده و عملکرد پاسخ را بهبود می‌بخشد

۱-۷- مکانیسم پاسخ دهی

اساس مکانیسم پاسخ دهی الکتروودهای غشایی با حلال پلیمری از دهه‌های گذشته به دلیل مطالعات گسترده انجام شده در این زمینه به خوبی مشخص گردیده و مبانی تئوری الکتروودهای انتخابگر یون به خصوص توسط آیزمن^۱ به خوبی روشن شده است [۸۶, ۸۵]. غشاءهای انتخابگر یون تحت شرایط جریان صفر در یک سل گالوانیک که طرح شماتیک آن به صورت زیر است بررسی می‌شوند:

