

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

ساخت الکتروود یون گزین با غشای پلیمری بر اساس کمپلکس

بیس (N-۲- برموفنیل سالیسیل دن آمیناتو) مس (II)

استاد راهنما: دکتر علی بنویدی

استاد مشاور: دکتر محمد مظلوم

پژوهش و نگارش: محمد تقی قنبرزاده

بهمن ماه ۱۳۸۸

سپاس و تشکر:

سپاس خداوندی را که بر من منت نهاد و توفیق بندگی و عبودیت بر من ارزانی داشت و نعمت‌های بیشمارش را بر من عطا فرمود و بلاهای بیشماری از سر من دفع نمود.

در اینجا بر خود واجب می‌دانم از زحمات دکتر علی بنویدی استاد راهنما، دکتر محمد مظلوم استاد مشاور، خانم دکتر دادفرنیا، جناب دکتر زارع و جناب دکتر حاجی شعبانی و همچنین دکتر گرجی و دکتر وفزاده صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم. از زحمات آقایان حسین هاشمی، مهدی الهی‌زاده، علی شیخ محسنی، شهریار جهانبانی و دیگر دوستان که با من همکاری داشته‌اند تشکر بی‌پایان دارم.

محمد تقی قنبرزاده

بهمن‌ماه ۱۳۸۸

فصل اول: دسته‌بندی الکترودهای یون‌گزین

- ۱-۱-۱- مقدمه ۲
- ۱-۲-۱- دسته‌بندی الکترودهای الکترودهای غشایی ۵
- ۱-۲-۱-۱- الکترودهای با غشاء شیشه ۶
- ۱-۲-۱-۲- الکترودهای با غشای مبادله‌کننده‌ی مایع ۸
- ۱-۲-۱-۳- الکترودهای با غشاء حالت جامد ۹
- ۱-۲-۱-۴- الکترودهای حساس به گاز ۱۱
- ۱-۲-۱-۵- الکترودهای آنزیمی ۱۳
- ۱-۳-۱- کاربردهای الکترودهای غشایی ۱۵
- ۱-۳-۱-۱- کاربرد کلینیکی ۱۵
- ۱-۳-۱-۲- کاربردهای محیطی ۱۷
- ۱-۳-۱-۳- کاربردها با استفاده از روش پتانسیومتری ۱۷
- ۱-۴-۱- مراجع ۱۸

فصل دوم: ترکیب‌های سازنده و مکانیسم عمل الکترودهای یون‌گزین

- ۱-۲-۱- ترکیب‌های سازنده الکترودهای یون‌گزین ۲۰
- ۱-۱-۲-۱-۱- غشاء ۲۰
- ۱-۲-۱-۲- یونوفور ۲۰
- ۱-۲-۱-۲-۱- سینتیک تبادل (برگشت‌پذیری) ۲۳
- ۱-۲-۱-۲-۲- چربی دوستی ۲۴

- ۲۵ ۳-۱-۲- افزودنی‌های یونی
- ۲۶ ۴-۱-۲- نرم‌کننده
- ۲۸ ۵-۱-۲- ماتریس پلیمر
- ۲۹ ۲-۲- مکانیسم پاسخ الکترودهای یون‌گزين
- ۳۵ ۳-۲- گزينش پذیری
- ۳۵ ۱-۳-۲- روش نیکولسکی- آیزمن (N-E)
- ۳۷ ۲-۳-۲- محاسبه ضریب گزينش پذیری
- ۳۷ ۱-۲-۳-۲- روش یون مزاحم ثابت شده
- ۳۸ ۲-۲-۳-۲- روش محلول‌های جداگانه
- ۴۰ ۳-۲-۳-۲- روش پتانسیل هم‌تا شده
- ۴۱ ۴-۲-۳-۲- روش یون اصلی ثابت
- ۴۲ ۵-۲-۳-۲- روش محلول مختلط
- ۴۳ ۴-۲- حد تشخیص
- ۴۴ ۵-۲- قدرت یونی
- ۴۶ ۱-۵-۲- بافر تنظیم‌کننده قدرت یونی
- ۴۷ ۶-۲- زمان پاسخ‌دهی
- ۴۸ ۷-۲- سایر ویژگی‌ها
- ۴۹ ۸-۲- مراجع

فصل سوم: ساخت الکتروود غشائی یون‌گزين یدید بر اساس یونوفور

بيس(N-۲-برموفنيل سالیسیلی دن آمیناتو)مس(II)

- ۱-۳- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده ۵۳
- ۲-۳- مواد واکنشگر در ساخت الکتروود یون‌گزين ۵۳
- ۱-۲-۳- پلی وینیل کلرید (PVC) با جرم مولکولی بالا ۵۳
- ۲-۲-۳- دی‌بوتیل فتالات (DBP) ۵۴
- ۳-۲-۳- کمپلکس (یونوفور) ۵۴
- ۴-۲-۳- نمک کاتیونی هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید (HTAB) ۵۴
- ۵-۲-۳- تترا هیدرو فوران (THF) ۵۵
- ۶-۲-۳- محلول‌های شیمیایی ۵۵
- ۳-۳- تهیه الکتروود ۵۵
- ۴-۳- اندازه‌گیری‌های emf ۵۶
- ۵-۳- نتایج و بحث ۵۷
- ۱-۵-۳- پاسخ الکتروود ۵۷
- ۲-۵-۳- بررسی برهمکنش بین یون یدید با یونوفور $Cu(BSA)_2$ ۵۹
- ۳-۵-۳- تأثیر ترکیب درصد اجزاء غشاء روی پاسخ الکتروود ۶۰
- ۴-۵-۳- اثر pH بر پاسخ الکتروود ۶۲
- ۵-۵-۳- زمان پاسخ‌دهی ۶۴
- ۶-۵-۳- اثر غلظت محلول داخلی ۶۵

۶۶	۳-۵-۷- منحنی معیارگیری، حد تشخیص و گستره خطی اندازه‌گیری
۶۸	۳-۵-۸- تکرارپذیری و طول عمر الکتروود
۶۹	۳-۵-۹- محاسبه ضرایب گزینش‌پذیری
۷۲	۳-۵-۱۰- مقایسه ویژگی‌های الکتروود ساخته شده در این کار با الکترودهای یون‌گزین مشابه
۷۴	۳-۵-۱۱- کاربردهای تجزیه‌ای
۷۴	۳-۵-۱۱-۱- تیتراسیون پتانسیومتری
۷۶	۳-۵-۱۱-۲- تعیین مقدار یدید در آب
۷۷	۳-۵-۱۱-۳- تعیین مقدار ید در محلول گندزدا
۷۹	۳-۶- نتیجه‌گیری
۷۹	۳-۷- چند پیشنهاد
۸۰	۳-۸- مراجع
فصل چهارم: ساخت الکتروود غشائی یون‌گزین تیوسیانات بر اساس یونوفور بیس (N-۳-متیل فنیل سالیسیلی دن آمیناتو)مس (II)	
۸۳	۴-۱- مواد واکنشگر در ساخت الکتروود یون‌گزین
۸۴	۴-۲- تهیه الکتروود
۸۴	۴-۳- اندازه‌گیری‌های emf
۸۵	۴-۴- نتایج و بحث
۸۵	۴-۴-۱- پاسخ الکتروود

- ۸۸ ۲-۴-۴ بررسی برهمکنش بین یون یدید با یونوفور $\text{Cu}(\text{MSA})_2$
- ۸۹ ۳-۴-۴ تأثیر ترکیب درصد اجزاء غشاء روی پاسخ الکتروود.....
- ۹۰ ۴-۴-۴ اثر pH بر پاسخ الکتروود.....
- ۹۲ ۵-۴-۴ زمان پاسخ‌دهی.....
- ۹۳ ۶-۴-۴ اثر غلظت محلول داخلی.....
- ۹۴ ۷-۴-۴ منحنی معیارگیری، حد تشخیص و گستره خطی اندازه‌گیری.....
- ۹۶ ۸-۴-۴ تکرارپذیری و طول عمر الکتروود.....
- ۹۷ ۹-۴-۴ محاسبه ضرایب گزینش‌پذیری.....
- ۱۰-۴-۴ - مقایسه ویژگی‌های الکتروود یون‌گزین تیوسیانات با الکترودهای یون‌گزین
مشابه..... ۱۰۰.....
- ۱۰۲..... ۱۱-۴-۴ کاربردهای تجزیه‌ای.....
- ۱۰۲..... ۱-۱۱-۴-۴ تیتراسیون پتانسیومتری.....
- ۱۰۳..... ۲-۱۱-۴-۴ تعیین مقدار تیوسیانات در نمونه‌های بیولوژیک.....
- ۱۰۵..... ۵-۴-۴ نتیجه‌گیری.....
- ۱۰۵..... ۶-۴-۴ چند پیشنهاد.....
- ۱۰۶..... ۷-۴-۴ مراجع.....

چکیده:

یک الکتروود یون‌گزين یدید به‌عنوان حسگر غشایی با پلیمر PVC بر پایه کمپلکس بیس (N-۲-بروموفنیل سالیسیلی دن‌آمیناتو)مس(II) با موفقیت کار شد. الکتروود با آنیون‌های معدنی مختلف آزمایش شد که نسبت به یون یدید گزينش خوبی از خود نشان داد. این حسگر دارای پاسخ خطی با شیب $-58/7 \text{ mV/decade}$ در دمای 25°C در محدوده غلظتی $M \times 10^{-5}$ تا $M \times 10^{-1}$ و حد تشخیص $M \times 10^{-6}$ بود پاسخ الکتروود در محدوده pH ۳/۰ تا ۱۰/۰ مستقل از pH بود. زمان پاسخ‌دهی حدود ۲۰-۱۰ S و الکتروود برای مدت ۴۵ روز بدون تغییر در کارایی مورد استفاده قرار گرفت. از این الکتروود به‌عنوان یک الکتروود شناساگر در تیتراسیون پتانسومتری یون یدید با یون نقره و برای اندازه‌گیری یون یدید در نمونه‌هایی از آب و یک محلول گندزدا مورد استفاده قرار گرفت.

در قسمت دوم این کار از کمپلکس بیس (N-۳-متیل‌فنیل سالیسیلی دن‌آمیناتو)مس(II) برای ساخت الکتروود یون‌گزين تیوسیانات به‌عنوان حسگر غشایی با پلیمر PVC استفاده شد. الکتروود با آنیون‌های معدنی مختلف آزمایش شد که نسبت به یون تیوسیانات گزينش خوبی از خود نشان داد. این حسگر دارای پاسخ خطی با شیب $-59/3 \text{ mV/decade}$ در دمای 25°C در محدوده غلظتی $M \times 10^{-6}$ تا $M \times 10^{-1}$ و حد تشخیص $M \times 10^{-7}$ بود پاسخ الکتروود در محدوده pH ۴/۰ تا ۱۰/۰ مستقل از pH بود. زمان پاسخ‌دهی حدود ۲۱-۹ S و الکتروود برای مدت ۶۰ روز بدون تغییر در کارایی مورد استفاده قرار گرفت. از این الکتروود به‌عنوان یک الکتروود شناساگر در تیتراسیون پتانسومتری یون تیوسیانات با یون نقره و برای اندازه‌گیری یون تیوسیانات در نمونه‌هایی از بزاق و ادرار مورد استفاده قرار گرفت.

فصل اول

دسته‌بندی الکترودهای یون‌گزين

۱-۱- مقدمه

یک حسگر شیمیایی وسیله‌ای است که از آن برای اندازه‌گیری غلظت یا فعالیت یک گونه شیمیایی استفاده می‌شود و زمانی ایده‌آل است که وقتی در تماس مستقیم با نمونه باشد، به‌طور پیوسته و برگشت‌پذیر عمل نماید. عملکرد یک حسگر شیمیایی شامل سه مرحله است:

- مرحله تشخیص^۱: در این مرحله عامل تشخیص دهنده به‌طور گزینش‌پذیر با نمونه^۲ برهم‌کنش می‌دهد و آن را شناسایی می‌کند.

- مرحله تبدیل^۳: مبدل قادر است فرایند تشخیص را به یک علامت^۴ قابل اندازه‌گیری تبدیل نماید.

- پردازش^۵: واحد پردازنده پس از تقویت علامت اولیه آنرا به واحد آشنایی از قبیل pH، میلی‌ولت، و ... تبدیل می‌کند.

عملکرد یک حسگر شیمیایی با فاکتورهای گزینش‌پذیری، حساسیت^۶، پایداری، تکرارپذیری^۷، محدوده‌ی پاسخ و طول عمر حسگر ارزیابی می‌شود. از امتیازات بزرگ حسگر شیمیایی در مقایسه با دیگر روش‌های تجزیه‌ای، حذف مراحل تهیه نمونه و عدم نیاز به افزایش واکنشگر^۸ است [۱].

¹Recognition

²Analyte

³Conversion

⁴Signal

⁵Processing

⁶Sensitivity

⁷Repeatability

⁸Reactant

الکترودهای یون‌گزین، الکترودهایی هستند که در آن‌ها از یک غشاء‌گزینش‌پذیر استفاده می‌شود. مکانیسم پاسخ‌دهی این الکترودها بر اساس واکنش‌های اکسایش-کاهش (ردوکس)^۱ نیست، بلکه اساس ایجاد پتانسیل، برهم‌کنش^۲ غشاء الکتروود با یون‌های موجود در محلول است. اگر این الکتروود در محلول یون I قرار گیرد پتانسیل این الکتروود مانند الکترودهای ردوکس تابعی از فعالیت یون I است. پاسخ این الکتروود نسبت به فعالیت یون I، یک پاسخ نرنستی^۳ با شیب RT/Z_1F است و از رابطه‌ای شبیه رابطه نرنست که در ذیل آورده شده، پیروی می‌کند [۲]:

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{2.303RT}{Z_1F} \log a_1 \quad \text{معادله (۱-۱)}$$

R: ثابت مولی گازها^۴ ($8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

F: ثابت فارادی^۵ (96485 C mol^{-1})

Z_1 : ظرفیت یون I

a_1 : فعالیت یون I (mol L^{-1})

E_1° : مجموع پتانسیل‌های ثابت

T: دمای مطلق^۶ (K)

الکتروود شیشه‌^۷ نخستین الکتروود یون‌گزین بود که مورد مطالعه قرار گرفت. در سال ۱۹۰۹ هابر^۸ الکترودهای شیشه‌ای را که به شکل لامپ بودند [۳]، و در سال ۱۹۳۰ آرنولد بکمن^۹ الکتروود الکتروود شیشه‌ای pH را با وسایل ابتدایی مانند ولت‌متر^{۱۰} طراحی نمودند [۴].

¹ Redox

² Interaction

³ Nernstian

⁴ Molar Gas constant

⁵ Faradat constant

⁶ Absolute temperature

⁷ Glass electrode

⁸ Hubber

⁹ Arnold Beckman

¹⁰ Voltmeter

در ادامه با مطالعات کولتوف^۱ در سال ۱۹۳۷ توسعه بیشتری در این زمینه حاصل شد، با این حال تا سال ۱۹۶۱ که زمان انجام تحقیقات و نشر مقالات پونگور^۲ بود، توجه چندانی به آنها نشده بود.

در سال ۱۹۶۴ مور^۳ و پرسمن^۴ [۵] نشان دادند که آنتی‌بیوتیک‌ها^۵ سبب انتقال یون‌ها در میتوکندری‌ها^۶ می‌شوند و به دنبال این کشف سیمون^۷ و استفانز^۸ [۶] در سال ۱۹۶۶ نشان دادند که این پدیده به دلیل تشکیل انتخابی کمپلکس‌هایی بین این ترکیبات و کاتیون‌های معین می‌باشد، بدین ترتیب اولین الکتروود یون‌گزین مبتنی بر حامل‌های^۹ خنثی را معرفی کردند. در همان سال پدرس^{۱۰} و لهن^{۱۱} [۷] پلیمرهای ماکروسیکلیک^{۱۲} و ترکیبات ماکروهتروسیکلیک^{۱۳} را سنتز نمودند و نشان دادند که این ترکیب‌ها به‌عنوان عوامل کمپلکس‌دهنده برای یون‌های فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی می‌توانند عمل نمایند. کارهای شاتکی^{۱۴} [۸] و راس^{۱۵} [۹] سهم مهمی در توسعه الکتروودهای یون‌گزین غشاء مایع داشتند. چنانکه ایشان طراحی غشاء حلال پلیمری را مطرح نمودند و راس [۹] اولین غشاء مایع حساس به کاتیون کلسیم را تهیه کرد.

به همین ترتیب طراحی انواع مختلف الکتروودهای یون‌گزین با کاربردهای گوناگون به‌طور روزافزون ادامه یافته تا اینکه امروزه به یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقاتی تبدیل شده است.

¹Koithof

²Pungor

³Moore

⁴Pressmann

⁵Antibiotics

⁶Mitochondries

⁷Simon

⁸Stefanac

⁹Carriers

¹⁰Pederson

¹¹Lehn

¹²Macrocyclic

¹³Macrohetrocyclic

¹⁴Shatkay

¹⁵Ross

۱-۲- دسته‌بندی الکترودهای غشایی

گروهی از الکترودهای شناساگر بکار رفته در شیمی تجزیه به‌دلیل استفاده از غشایی با ترکیب مخصوص در ساختار الکترودهای غشایی می‌نامند. فعالیت این الکترودها از رفتار خاص غشاء در برابر یون‌های مختلف تأثیر می‌پذیرد و بر اساس ایجاد اختلاف پتانسیل بین دو محلول قرار گرفته در دو طرف غشاء، که دارای یون‌های یکسان اما با غلظت‌های متفاوت می‌باشند، استوار است.

الکترودهای شیشه که از سال‌ها قبل برای تعیین pH محلول‌ها به کار می‌رود، نمونه بارز الکترودهای غشایی است. رفتار غشای شیشه با ساختمان مخصوص، برای اولین بار توسط کرمر^۱ [۳] در سال ۱۹۰۶ گزارش شده است. پس از آن، به دلیل اهمیت موضوع، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه توسعه کاربرد غشاء شیشه و تهیه الکترودهایی با استفاده از سایر غشاها آغاز گردیده است، به‌طوری که امروزه برای تعداد زیادی مولکول، آنیون و کاتیون، الکترودهای غشایی تهیه شده که به‌نام کلی الکترودهای یون‌گزین معروف می‌باشند.

کاربرد معمول الکترودهای یون‌گزین یا الکترودهای غشایی در تعیین فعالیت یون‌ها و مولکول‌ها به روش پتانسیومتری مستقیم است، ولی از آن‌ها در تیتراسیون‌های پتانسیومتری برای تشخیص نقطه پایانی نیز استفاده می‌شود. با توجه به ماهیت متفاوت غشاهای به‌کار رفته در ساختار الکترودهای غشایی، می‌توان آن‌ها را در پنج گروه کلی طبقه‌بندی و بررسی نمود:

- الکترودهای با غشای شیشه^۲

- الکترودهای با غشای مبادله‌کننده مایع^۳

- الکترودهای با غشای حالت جامد^۴

^۱Cermer

^۲Glass membrane electrode

^۳Liquid membrane electrode

^۴Solid state membrane electrode

-الکترودهای با غشای حساس به گاز^۱

- الکترودهای آنزیمی^۲

۱-۲-۱- الکترودهای با غشاء شیشه

قسمت اساسی این الکترودها را لایه نازکی از شیشه با ساختمان مخصوص تشکیل می‌دهد که به‌عنوان الکتروود در دماغه آن قرار می‌گیرد. این لایه نازک با داشتن گروه‌های آنیونی ثابت (سیلیکات^۳) و کاتیون‌های متحرک قابل تعویض (کاتیون‌های قلیایی)، نقش غشاء مبادله کننده را ایفا میکند. به دلیل همین رفتار، وقتی چنین غشایی بین دو محلول حاوی کاتیون M^+ ، که غشاء نسبت به آن حساس است، قرار گیرد، اختلاف پتانسیلی بین هریک از دو سوی غشاء و محلول مجاور آن ظاهر می‌شود که به اختلاف نفوذ یا توزیع یون M^+ در درون غشاء و محلول مجاور آن مربوط می‌باشد که با قرار دادن یک الکتروود مرجع^۴ در هریک از دو محلول قرار گرفته در دو سوی غشاء و اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود، می‌توان وجود چنین اختلاف پتانسیلی را نشان داد.

اولین الکترودهای شیشه‌ای تجاری با استفاده از شیشه‌ای با ترکیب درصد تقریبی SiO_2 ۷۲٪، CaO ۶٪ و Na_2O ۲۲٪ ساخته شدند که در هنگام فرو بردن آن‌ها در یک محلول آبی^۵، تقریباً ۱۰ نانومتر از سطح بیرونی غشاء ظرف چندین ساعت هیدراته می‌شود که نتیجه این آبدار شدن^۶، تشکیل جایگاه‌های باردار منفی^۷، G^- ، می‌باشد.

یون‌های سدیم که قادر به انتقال از میان لایه هیدراته هستند به‌عنوان یون‌های مخالف^۸ عمل می‌کنند، به‌طوریکه یون‌های هیدروژن از محلول به داخل غشاء نفوذ کرده و از آنجا که پیوند

¹ Gas sensing electrode

² Enzyme electrode

³ Silicate

⁴ Reference electrode

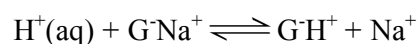
⁵ Aqueous solution

⁶ Hydration

⁷ Negative charged sites

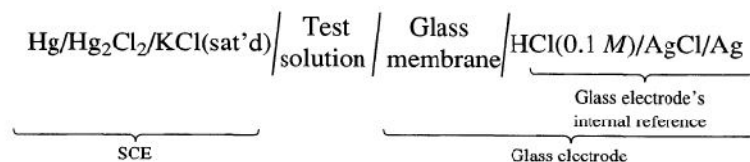
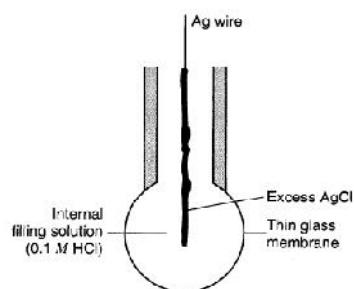
⁸ Counter ions

قویتری با شیشه نسبت به Na^+ ایجاد می کنند، سبب جابه جایی یون های سدیم می گردند که موجب افزایش گزینش پذیری غشاء نسبت به H^+ می شود. انتقال بار از میان غشاء بر عهده یون های Na^+ است.



پتانسیل الکترودهای شیشه ای معمولاً در محدوده، $\text{pH}=0/5-9$ ، از رابطه ای شبیه رابطه نرنست پیروی می کند. بالای $\text{pH}=9-10$ ، غشاء شیشه ای به کاتیون های دیگری مانند K^+ و Na^+ حساس می شود که، به ترتیب، با جایگزینی CaO و Na_2O با BaO و Li_2O ، گستره pH مفید غشاء شیشه ای به میزان های pH بالاتر از ۱۲ توسعه می یابد.

غالباً این الکتروود در یک شکل ترکیبی از هر دو الکتروود مرجع و شناساگر در دسترس است که سبب سهولت اندازه گیری pH می شود.



شکل ۱-۱: ساختار الکتروود شیشه ای حساس به H^+

پاسخ غشای شیشه ای به کاتیون های تک ظرفیتی دیگری به جزء H^+ در مقادیر pH بالا منجر به توسعه غشاهای شیشه ای دارای گزینش پذیری بزرگتر برای دیگر کاتیون ها شده است. مثلاً غشاء شیشه ای با ترکیب درصد SiO_2 ۷۱٪، Al_2O_3 ۱۸٪ و Na_2O ۱۱٪ به عنوان الکتروود

یون‌گزین برای یون Na^+ استفاده شده و نیز الکترودهای شیشه‌ای دیگری برای تعیین Ag^+ ، Cs^+ ، NH_4^+ ، Rb^+ ، Li^+ و Tl^+ توسعه یافته‌اند.

خاصیت آبدوستی^۱ غشاء شیشه سبب حساسیت و نفوذپذیری آن به یون‌های H^+ (در حالت کلی M^+) در محلول‌های مجاور می‌شود. شیشه‌های غیر آبدوست مانند پیرکس^۲ و کوارتز^۳ هیچ‌گونه حساسیتی نسبت به تغییرات pH در محلول‌ها ندارند، البته چنانچه شیشه‌های آبدوست را نیز مدتی در فضای خشک قرار دهیم حساسیت خود به یون‌ها را از دست می‌دهند، اما با قرار دادن چندین ساعت در آب این حساسیت مجدداً ظاهر خواهد شد. مقدار آب جذب شده توسط غشاء شیشه‌ای آبدوست، نزدیک به ۵۰ میلی‌گرم آب برای هر سانتی‌متر مکعب شیشه است.

به‌دلیل بالا بودن انرژی پیوند بین کاتیون‌های دو و سه ظرفیتی و بنیان سیلیکات درون شبکه ساختمانی شیشه، موفقیت‌های زیادی در تهیه الکترودهای شیشه‌ای انتخابی برای کاتیون‌های با ظرفیت بالاتر از یک حاصل نشده است، از اینرو برای تعیین مقدار پتانسیومتری این‌گونه کاتیون‌ها معمولاً از الکترودهای با غشاء مبادله‌کننده مایع استفاده می‌شود [۱۰].

۱-۲-۲- الکترودهای با غشای مبادله‌کننده مایع

در ساختمان غشاء این الکترودها از یک مبادله‌کننده مایع غیر قابل اختلاط با آب استفاده می‌شود، که توانایی مبادله‌ی یون‌های موجود در محلول آزمایشی به‌طور انتخابی را دارا است. از نظر ساختمانی این الکترودها مشابه الکترودهای با غشای شیشه هستند، با این تفاوت که به‌جای غشاء شیشه از یک صفحه پلیمری^۴ آب‌گریز^۵ حاوی مایع مبادله‌کننده که معمولاً غیر فرار و آب‌گریز است، استفاده می‌شود. وجود گروه‌های عاملی اسیدی (H^+)، بازی (X^-) و یا گروه‌های

^۱Hydrophilicity

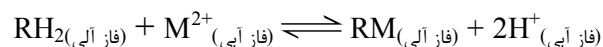
^۲Pyrex

^۳Quartz

^۴polymeric

^۵Lipophilic

دارای اتم‌های N, O, S و ... در ساختمان مبادله کننده، موجب برقراری تعادل بین آن و محلول حاوی کاتیون‌های M^{2+} می‌گردد:



مبادله کننده مایع که با محلولی از کاتیون M^{2+} در آب به حال تعادل رسیده (در واقع مخلوطی از RH_2 و RM)، در ساختمان الکتروده غشاء مایع و گزینش‌پذیر برای کاتیون‌های M^{2+} بکار می‌برند. محلول داخلی این الکتروده را محلولی با فعالیت مشخص از کاتیون M^{2+} تشکیل داده و الکتروده مرجع مورد استفاده معمولاً الکتروده نقره پوشیده از $AgCl$ است. پتانسیل غشاء به‌عنوان نتیجه‌ای از اختلاف در موقعیت تعادلی واکنش کمپلکس‌شدن^۱ در دو طرف غشاء توسعه می‌یابد. طول عمر یک الکتروده با غشاء پلیمری، به مدت زمان تماس آن با محلول‌های آبی بستگی دارد.

در انواع جدید این الکترودها، مبادله کننده مایع به‌صورت ژل پلی‌وینیل کلرید می‌باشد، یعنی مبادله کننده مایع درون غشای نازکی از پلیمر آب‌گریز^۲ PVC محبوس می‌شود که پس از قرار گرفتن در انتهای یک لوله موئین^۳، از هر دو طرف با محلول‌هایی از یون آزمایشی مجاور شده تا تعادل مبادله یون حاصل گردد. این عمل که انجام آن برای کار کردن الکتروده در قالب معادله نرنست ضروری است را آماده سازی می‌نامند [۱۱ و ۱۲].

۱-۲-۳- الکترودهای با غشاء حالت جامد

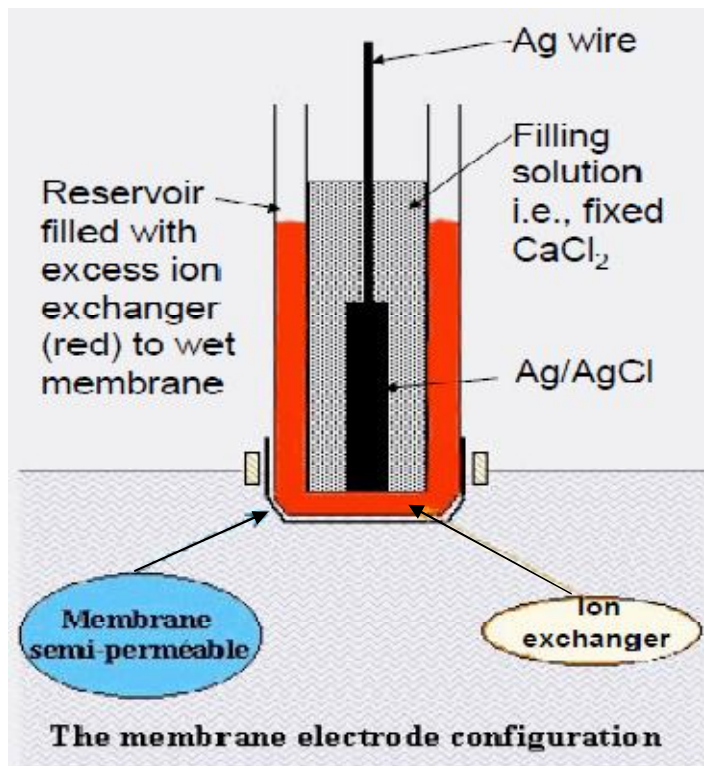
غشاء این الکترودها را ترکیب‌های کم محلولی که در ساختار خود دارای جایگاه‌های ثابت کاتیونی یا آنیونی می‌باشند، به‌وجود می‌آورند، که بسته به نوع غشاء در برابر آنیون‌ها یا کاتیون‌ها، از خود حساسیت نشان می‌دهند. غشاء نمک معدنی کم محلول آنیون یا کاتیون مورد نظر با یک

^۱Complexation

^۲Polyvinyl chloride

^۳Capillary

کاتیون یا آنیون مناسب می‌باشد، به‌عنوان مثال باریم سولفات^۱ در تهیه الکتروود غشایی حساس به یون سولفات و هالوژن‌های نقره در تهیه الکتروودهای حساس به یون‌های هالید^۲ استفاده می‌شوند.



شکل ۱-۲: طرحی از الکتروود با غشاء مبادله کننده مایع

مساله مهم بکارگیری شیوه‌های خاصی است تا غشاء ساخته شده دارای استحکام و هدایت الکتریکی مناسب و نیز مقاومت در برابر ساییدگی و خوردگی باشد.

الکتروودهای غشاء جامد حساس به یون‌های Cl⁻، Br⁻، I⁻ و SCN⁻ را می‌توان با بکار بردن قرص‌ها^۳ یا ورقه‌های نازکی از نقره سولفید فشرده تهیه نمود که درون آن‌ها به ترتیب هالیدهای AgCl، AgBr، AgI و AgSCN به‌صورت پودر شده بخوبی پراکنده شده‌اند. غشایی را که از

^۱Barium sulfate

^۲Halide ions

^۳Pellets

متراکم کردن بلورهای ریز Ag_2S در اثر فشار به وجود می‌آید را برای تهیه الکترودهای انتخابی یون‌های سولفید و نقره بکار می‌برند. به دلیل تحرک کافی یون‌های نقره در ترکیب‌های کم محلول آن، نقره سولفید را به‌عنوان ماتریس^۱ در تهیه غشاهایی از سولفیدهای کادمیم، مس و سرب (این سولفیدها فاقد هدایت الکتریکی لازم هستند)، جهت تهیه الکترودهای انتخابی برای یون‌های Cd^{2+} ، Pb^{2+} و Cu^{2+} بکار می‌برند، در این غشاهای مختلط یون نقره نقش هدایت‌کننده الکتروسیته را عهده‌دار است.

از مهمترین الکترودهای غشاء جامد، الکترودهای انتخابی یون فلئورید است که با استفاده از یک بلور لانتان فلئورید آغشته به اوروپیم(III)^۲، به‌عنوان غشاء حالت جامد ساخته شده، نقش اوروپیم(III) افزایش هدایت الکتریکی بلور است. این غشاء در انتهای لوله ثابت شده و سپس درون لوله را از محلول شاهد سدیم فلئورید پر کرده و به‌عنوان الکتروده مرجع داخلی، سیمی نقره‌ای پوشیده از $AgCl$ بکار می‌برند، پتانسیل این الکتروده تابع فعالیت یون کلرید در محلول داخلی است. این الکتروده را همراه با الکتروده مرجع خارجی در محلول آزمایشی حاوی یون‌های F^- شناور و اختلاف پتانسیل بین دو الکتروده را اندازه‌گیری می‌کنند. لازم به‌ذکر است که pH محلول آزمایش باید تنظیم شود، زیرا pH‌های پایین سبب تبدیل یون‌های F^- به HF و انهدام بلور لانتان فلئورید و نیز pH‌های بالا سبب مداخله یون‌های OH^- به جای F^- در ایجاد پتانسیل و همچنین انهدام بلور می‌شود [۱۱ و ۱۲]. در جدول ۱-۱ نمونه‌های غشاء جامد و یون‌های قابل اندازه‌گیری نشان داده شده است.

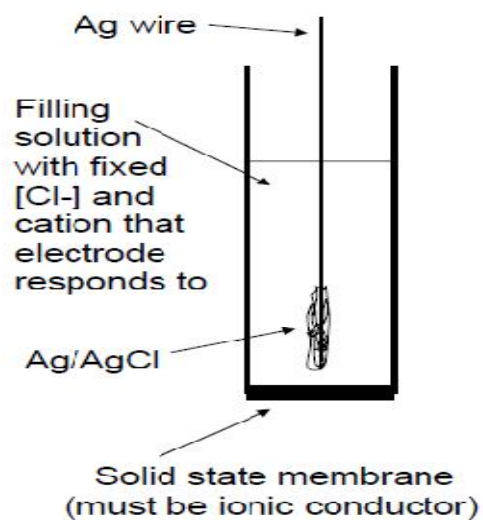
۱-۲-۴- الکترودهای حساس به گاز

کارکرد این الکتروده بر اساس اندازه‌گیری فعالیت محصولات به‌دست آمده از یک واکنش شیمیایی، با مشارکت یک گاز، به‌وسیله الکتروده یون‌گزين استوار است.

¹Matrix
²Europium(III)

جدول ۱-۱: نمونه‌های غشاء جامد و یون‌های قابل اندازه‌گیری

یون‌های قابل اندازه‌گیری	ترکیب غشاء
La^{3+} و F^-	LaF_3
Ag^+ و Cl^-	AgCl
Ag^+ و Br^-	AgBr
Ag^+ و I^-	AgI
Ag^+ و S^{2-}	Ag_2S
Cu^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{CuS}$
Cd^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{CdS}$
Pb^{2+}	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{PbS}$



شکل ۱-۳: طرحی از الکتروود با غشای جامد