

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٠٢٢٤٥

دانشگاه گیلان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش شیمی فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

کاربرد الکتروود های غشائی پلیمری در اندازه گیری پارامترهای ترمودینامیکی

از

خاطره غیوری کودهی

استادان راهنما

دکتر عبدالمجید مقیمی و دکتر مجید آروند

استادان مشاور

دکتر مسعود گیاهی و دکتر بهرام قلمی

۱۳۸۷ / ۲ / ۲۱

شهریور ماه ۱۳۸۶



۱۰۲۲۴۵

به نام خالق یکتا

سپاس و ستایش خدایی را که بنی آدم را از حسیض نیستی به اوج هستی در بلندترین مقام دانش مفتخر فرمود و وی را به سوی آموختن رهبری نمود و من با تمام وجود لطف بی کرانش را در همه مراحل زندگیم احساس نمودم.

با سپاس و تقدیر فراوان از

اساتید راهنمای بزرگوار جناب آقای دکتر عبدالمجید مقیمی و جناب آقای دکتر مجید آرونند که در طی این دوره از تحصیل همواره حامی و راه گشای من بوده و در مسیر انجام این تحقیق و رساله از کمک های بی دریغشان بهره جستیم.

اساتید مشاور ارجمند جناب آقای دکتر بهرام قلمی و جناب آقای دکتر مسعود گیاهی بخاطر نظرات موثری که ارائه نمودند.

جناب آقای دکتر علی قناد زاده و جناب آقای دکتر محمد علی زنجانچی که زحمت داوری پایان نامه را پذیرفتند.

جناب آقای دکتر نصرت ا... محمودی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه حضور داشتند.

تمامی اساتید ارجمند که افتخار شاگردی آنها را داشته ام و همچنین جناب آقای دکتر رضا انصاری مدیر محترم گروه شیمی.

مسئولین محترم دانشکده، مرکز کامپیوتر، کتابخانه و مرکز نشریات.

تمامی دوستان خوب و ارزشمندم که صمیمانه یاری گر و همراه من بودند به ویژه خانم ها افشاری، جمشیدی، سید سعادت،

انصاری و آقایان اسدا...زاده، اسکندر نژاد، شکار سرایی و قدسی.

خواهر و برادر مهربانم به خاطر کمک ها و همدلیشان.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که اشتیاق به آموختن را مدیون این دو بزرگوارم

به پاس محبت ها، زحمات و راهنمایی های ارزشمندشان

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|--------------------------------|--|
| س..... | چکیده فارسی..... |
| ش..... | چکیده انگلیسی..... |
| فصل اول : مقدمه و تئوری | |
| ۲..... | ۱-۱ مقدمه |
| ۴..... | ۲-۱ روش های اندازه گیری pH |
| ۴..... | ۱-۲-۱ رنگ سنجی..... |
| ۴..... | ۱-۱-۲-۱ کاغذ pH |
| ۴..... | ۲-۱-۲-۱ شناساگرها |
| ۵..... | ۱-۲-۱-۲-۱ شناساگرهای فتالینی |
| ۶..... | ۲-۲-۱-۲-۱ شناساگرهای سولفون فتالین |
| ۶..... | ۳-۲-۱-۲-۱ شناساگرهای آزو..... |
| ۶..... | ۳-۱-۲-۱ اسپکتروفتومتری..... |
| ۷..... | ۲-۲-۱ الکتروشیمی..... |
| ۷..... | ۱-۲-۲-۱ الکتروُد- فلز |
| ۷..... | ۱-۱-۲-۲-۱ الکتروُد هیدروژن |
| ۸..... | ۲-۱-۲-۲-۱ الکتروُد کین هیدرون |
| ۹..... | ۳-۱-۲-۲-۱ الکتروُد آنتیموان |
| ۹..... | ۲-۲-۲-۱ الکتروُد های یون گزین |
| ۱۰..... | ۱-۲-۲-۲-۱ الکتروُد های حساس به گاز |
| ۱۰..... | ۲-۲-۲-۲-۱ الکتروُد های حالت جامد |
| ۱۱..... | ۳-۲-۲-۲-۱ الکتروُد های غشاء مایع |
| ۱۲..... | ۴-۲-۲-۲-۱ الکتروُد های غشائی اصلاح شده یا آنزیمی |
| ۱۲..... | ۵-۲-۲-۲-۱ الکتروُد های غشاء شیشه |
| ۱۵..... | ۱-۵-۲-۲-۲-۱ نظریه پتانسیل الکتروُد شیشه ای |

- ۱۷..... ۳-۱ تئوری الکترودهای غشائی یون گزین.....
- ۱۷..... ۱-۳-۱ ترکیب غشاء الکترودهای یون گزین.....
- ۱۷..... ۱-۱-۳-۱ یونوفور.....
- ۱۸..... ۲-۱-۳-۱ افزودنی های یونی.....
- ۲۰..... ۳-۱-۳-۱ بافت پلیمری.....
- ۲۱..... ۴-۱-۳-۱ حلال غشاء (پلاستی سایزر).....
- ۲۳..... ۲-۳-۱ مکانیسم پاسخ الکترودهای یون گزین.....
- ۲۴..... ۱-۲-۳-۱ مدل سینتیکی.....
- ۲۴..... ۲-۲-۳-۱ مدل پتانسیل مرز فازی.....
- ۲۴..... ۳-۲-۳-۱ مدل غشاء-سطح (مدل بارهای مجزا).....
- ۲۵..... ۳-۳-۱ معادله نرنست.....
- ۲۶..... ۴-۳-۱ ضرایب گزینش پذیری و روش های اندازه گیری آن.....
- ۲۷..... ۱-۴-۳-۱ روش های محلول مجزا.....
- ۲۷..... ۱-۱-۴-۳-۱ روش محلول مجزا ($a_I = a_J$) (SSM).....
- ۲۷..... ۲-۱-۴-۳-۱ روش محلول مجزا ($E_I = E_J$) (SSM).....
- ۲۸..... ۲-۴-۳-۱ روش های محلول مختلط.....
- ۲۸..... ۱-۲-۴-۳-۱ روش مزاحم ثابت (FIM).....
- ۲۸..... ۲-۲-۴-۳-۱ روش یون اولیه ثابت (FPM).....
- ۲۸..... ۳-۲-۴-۳-۱ روش دو محلولی (TSM).....
- ۲۹..... ۴-۲-۴-۳-۱ روش پتانسیل انطباق یافته (MPM).....
- ۳۰..... ۵-۳-۱ تکنیک غشاء ساندویچی.....
- ۳۰..... ۱-۵-۳-۱ غشاء ساندویچی.....
- ۳۱..... ۲-۵-۳-۱ تعیین ثابت پایداری کمپلکس یون-یونوفور.....
- ۳۵..... ۳-۵-۳-۱ محاسبه ثابت تجمع یونوفور- H^+ (pK_a).....
- ۳۶..... ۴-۱ آنالیز تزریق جریان (FIA).....
- ۳۶..... ۱-۴-۱ اصول FIA.....
- ۴۰..... ۲-۴-۱ مدهای کاربردی FIA.....

| | |
|---------|---|
| ۴۳..... | ۳-۴-۱ آشکارسازهای FIA |
| ۴۴..... | ۵-۱ بررسی الکترودهای غشائی هیدروژن-گزین..... |
| ۴۵..... | ۱-۵-۱ مروری بر الکترودهای غشائی هیدروژن-گزین حالت جامد..... |
| ۴۶..... | ۲-۵-۱ مروری بر الکترودهای هیدروژن-گزین با غشاء مایع..... |
| ۴۷..... | ۱-۲-۵-۱ الکترودهای هیدروژن-گزین با حاملهای خنثی متکی بر PVC..... |
| ۴۸..... | ۲-۲-۵-۱ الکترودهای هیدروژن-گزین با حاملهای باردار متکی بر PVC..... |
| ۴۸..... | ۳-۲-۵-۱ الکترودهای هیدروژن-گزین با حاملهای خنثی متکی بر بافت پلیمری غیر از PVC..... |
| ۴۸..... | ۳-۵-۱ الکترودهای اصلاح شده آنزیمی..... |

فصل دوم : بخش تجربی

| | |
|---------|--|
| ۵۱..... | ۱-۲ مواد، وسایل و دستگاه های مورد استفاده..... |
| ۵۳..... | ۲-۲ تهیه یونفور..... |
| ۵۳..... | ۳-۲ روش ساخت غشاء و چگونگی آماده سازی آن..... |
| ۵۴..... | ۴-۲ شیوه ساخت الکتروود مرجع درونی..... |
| ۵۴..... | ۵-۲ اندازه گیری emf |
| ۵۵..... | ۲-۲ بررسی تاثیر محلول بافر..... |
| ۵۵..... | ۷-۲ بررسی تاثیر غلظت محلول درونی..... |
| ۵۶..... | ۸-۲ بررسی زمان پاسخ الکتروود..... |
| ۵۶..... | ۹-۲ بررسی تکرارپذیری روش ساخت غشاء..... |
| ۵۶..... | ۱۰-۲ بررسی برگشت پذیری پاسخ الکتروود..... |
| ۵۶..... | ۱۱-۲ بررسی تاثیر محیط غیرآبی..... |
| ۵۷..... | ۱۲-۲ تعیین ضرایب گزینش پذیری..... |
| ۵۷..... | ۱۳-۲ بررسی اثر دما..... |
| ۵۷..... | ۱۴-۲ تعیین pK_a |
| ۵۸..... | ۱۵-۲ تعیین مقدار آب تعادل (EWC) و پلاستی سائزر از دست رفته در غشاء الکتروود..... |
| ۵۸..... | ۱۶-۲ عملکرد الکتروود در سیستم FIP..... |
| ۵۹..... | ۱۷-۲ آنالیز نمونه های حقیقی..... |

- ۶۰..... ۱۸-۲ بررسی عملکرد الکتروده پیشنهادی در تیتراسیون HF با NaOH
- فصل سوم : بحث و نتیجه گیری**
- ۶۲..... ۱-۳ طراحی و ساخت الکتروده هیدروژن گزین بر پایه یونوفور MNPBH
- ۶۲..... ۱-۱-۳ آزمایش های مقدماتی پتانسیومتری
- ۶۳..... ۱-۳-۲ بهینه سازی ترکیب درصد اجزای غشاء
- ۶۴..... ۱-۲-۱-۳ بررسی تاثیر مقدار یونوفور بر پاسخ پتانسیومتری الکتروده غشایی
- ۶۵..... ۱-۳-۲-۲ تاثیر نوع پلاستی سائزر بر عملکرد الکتروده
- ۶۶..... ۱-۳-۲-۳ بررسی تاثیر مقدار پلاستی سائزر بر پاسخ الکتروده
- ۶۷..... ۱-۳-۲-۴ تاثیر نوع ماده افزودنی بر عملکرد الکتروده
- ۶۸..... ۱-۳-۲-۵ تاثیر مقدار ماده افزودنی بر عملکرد الکتروده
- ۶۸..... ۱-۳-۲-۵-۱ تاثیر بر پاسخ الکتروده
- ۶۹..... ۱-۳-۲-۵-۲ تاثیر بر مقاومت الکتریکی غشاء
- ۷۰..... ۱-۳-۳ بررسی پاسخ الکتروده در محلول های بافر
- ۷۱..... ۱-۳-۴ زمان آماده سازی و طول عمر الکتروده
- ۷۳..... ۱-۳-۵ تکرارپذیری روش ساخت
- ۷۳..... ۱-۳-۶ اثر غلظت محلول درونی
- ۷۴..... ۱-۳-۷ زمان پاسخ دهی دینامیکی الکتروده
- ۷۵..... ۱-۳-۸ الگوی برگشت پذیری پاسخ الکتروده
- ۷۶..... ۱-۳-۹ گزینش پذیری الکتروده
- ۷۸..... ۱-۳-۱۰ تعیین مقدار آب تعادل و مقدار پلاستی سائزر از دست رفته در غشاء الکتروده
- ۷۹..... ۱-۳-۱۱ منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص الکتروده
- ۸۰..... ۱-۳-۱۲ تاثیر حضور حلال های غیر آبی (آلی)
- ۸۲..... ۱-۳-۱۳ بررسی اثر دما
- ۸۵..... ۲-۳ تعیین ثابت تجمع $(pK_a)H^+-MNPBH$ به کمک غشاء ساندویچی
- ۸۶..... ۳-۳ عملکرد الکتروده در سیستم پتانسیومتری تزریق جریان
- ۸۶..... ۱-۳-۳ بهینه کردن حجم تزریق

| | |
|---------|---|
| ۸۷..... | ۲-۳-۳ تعیین سرعت مناسب حامل جریان |
| ۸۷..... | ۳-۳-۳ تکرارپذیری پاسخ الکتروود در سیستم پتانسیومتری تزریق جریان |
| ۸۸..... | ۴-۳-۳ برگشت پذیری پاسخ الکتروود در سیستم پتانسیومتری تزریق جریان |
| ۸۹..... | ۵-۳-۳ مقایسه پاسخ پتانسیومتری الکتروود در سیستم های Batch و Flow |
| ۹۱..... | ۴-۳ کاربرد الکتروود پیشنهادی..... |
| ۹۱..... | ۱-۴-۳ اندازه گیری pH نمونه های حقیقی |
| ۹۱..... | ۲-۴-۳ مقایسه عملکرد الکتروود با pH مترهای تجاری |
| ۹۲..... | ۳-۴-۳ تیتراسیون هیدرو فلئوریک اسید با سود توسط الکتروود پیشنهادی..... |
| ۹۳..... | ۴-۴-۳ اندازه گیری K_a اسیدهای ضعیف با استفاده از الکتروود پیشنهادی..... |
| ۹۴..... | ۵-۳ نتیجه گیری |
| ۹۵..... | ۶-۳ پیشنهاد برای کارهای آینده |
| ۹۷..... | فهرست مراجع |

فهرست جداول

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۶۴ | جدول ۱-۳ بهینه سازی ترکیب درصد اجزای غشاء..... |
| ۷۲ | جدول ۲-۳ بررسی زمان لازم جهت آماده سازی الکتروود..... |
| ۷۳ | جدول ۳-۳ محاسبات تکرارپذیری روش ساخت الکتروود هیدروژن-گازین..... |
| ۷۷ | جدول ۴-۳ ضرایب گزینش پذیری یون های مزاحم مختلف تعیین شده به روش FIM..... |
| ۷۸ | جدول ۵-۳ خواص پیوندی کاتیون های فلزات قلیایی با یونوفور در غشاء پلیمری..... |
| ۷۹ | جدول ۶-۳ مقدار آب تعادل (EWC%) و پلاستی سایزر از دست رفته در غشاء الکتروود..... |
| ۸۰ | جدول ۷-۳ خصوصیات پاسخ الکتروود هیدروژن گازین پیشنهادی..... |
| ۸۱ | جدول ۸-۳ عملکرد الکتروود هیدروژن گازین در محیط های غیر آبی..... |
| ۸۲ | جدول ۹-۳ روند تغییرات پاسخ الکتروود پیشنهادی با دما..... |
| ۸۵ | جدول ۱۰-۳ محاسبات تعیین pK_a یونوفور با یون هیدروژن..... |
| ۹۰ | جدول ۱۱-۳ مشخصات پتانسیومتری الکتروود پیشنهادی در سیستم های Flow و Batch..... |
| ۹۱ | جدول ۱۲-۳ داده های مربوط به اندازه گیری pH نمونه های حقیقی..... |
| ۹۲ | جدول ۱۳-۳ خطای اندازه گیری pH با استفاده از pH مترهای رایج تجاری و الکتروود پیشنهادی..... |
| ۹۳ | جدول ۱۴-۳ تعیین K_a اسیدهای ضعیف به کمک الکتروود پیشنهادی..... |

فهرست شکل‌ها

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| ۷ | شکل ۱-۱ شمایی از دو الکتروود استاندارد هیدروژن |
| ۹ | شکل ۱-۲ اولین pH متر ساخته شده تحت عنوان مدل G |
| ۱۱ | شکل ۱-۳ سه نوع ساختار از الکتروود یون-گزین |
| ۱۳ | شکل ۱-۴ شمایی از یک الکتروود شیشه |
| ۱۴ | شکل ۱-۵ شمایی از یک نوع الکتروود pH |
| ۱۴ | شکل ۱-۶ شکل‌های مختلف از نقطه اتصال |
| ۱۹ | شکل ۱-۷ مقرهای آنیونی و کاتیونی مورد استفاده در ISE ها و ضرایب توزیع آنها در آب-غشاء |
| ۲۲ | شکل ۱-۸ ضرایب گزینش پذیری الکتروودهای غشایی تبادلگر کاتیونی و مقایسه انرژی‌های گیبس آب-نیتروبنزن |
| ۲۳ | شکل ۱-۹ طرحی از یک سیستم اندازه‌گیری پتانسیومتری با استفاده از یک الکتروود یون-گزین |
| ۲۷ | شکل ۱-۱۰ اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری به روش SSM |
| ۲۸ | شکل ۱-۱۱ اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری به روش FIM |
| ۲۹ | شکل ۱-۱۲ اندازه‌گیری ضریب گزینش پذیری به روش MPM |
| ۳۰ | شکل ۱-۱۳ شمایی از غشاء ساندویچی |
| ۳۲ | شکل ۱-۱۴ شمایی از پتانسیل غشاء ساندویچی |
| ۳۲ | شکل ۱-۱۵ سینتیک پتانسیل غشاء ساندویچی که در آن غلظت یونوفور در ساندویچ از منحنی ۱ به ۵ بیشتر می‌شود |
| ۳۴ | شکل ۱-۱۶ نمودار پتانسیل غشاء ساندویچی بر حسب لگاریتم غلظت یونوفور برای سه یون Na^+ ، K^+ و NH_4^+ |
| ۳۷ | شکل ۱-۱۷ دیاگرامی از سیستم FIA |
| ۳۸ | شکل ۱-۱۸ پاشندگی در جریان و برش عمودی غلظت متناظر در زمان‌های مختلف |
| ۳۹ | شکل ۱-۱۹ اثر طول لوله و حجم نمونه |
| ۴۲ | شکل ۱-۲۰ مد‌هایی از سیستم FIA |
| ۴۴ | شکل ۱-۲۱ سل‌های جریان اسپکتروفتومتری |
| ۵۲ | شکل ۱-۲ ساختار یونوفور MNPBH |
| ۵۴ | شکل ۲-۲ الف نحوه ساخت غشاء الکتروود |
| ۵۴ | شکل ۲-۲ ب ساختار الکتروود غشایی تهیه شده |

- شکل ۲-۳ ساختار سل مورد استفاده ۵۵
- شکل ۲-۴ شمایی از سیستم پتانسیومتری تزریق جریان به کار رفته ۵۹
- شکل ۳-۱ پاسخ الکتروود غشایی ساخته شده بر اساس MNPBH به یونهای مختلف ۶۳
- شکل ۳-۲ تاثیر مقدار یونوفور موجود در غشاء بر عملکرد الکتروود ۶۵
- شکل ۳-۳ منحنی کالیبراسیون الکتروود هیدروژن در حضور پلاستی سایزهای مختلف ۶۶
- شکل ۳-۴ بررسی تاثیر مقدار پلاستی سایزر NPOE -O بر عملکرد الکتروود ۶۷
- شکل ۳-۵ بررسی تاثیر نوع ماده افزودنی موجود در غشاء بر منحنی کالیبراسیون الکتروود هیدروژن گزین ۶۸
- شکل ۳-۶ تاثیر مقدار ماده افزودنی بر عملکرد الکتروود ۶۹
- شکل ۳-۷ تاثیر مقدار ماده افزودنی (KTPCIPB) بر مقاومت الکتریکی غشاء ۷۰
- شکل ۳-۸ تاثیر محلول بافر بر پاسخ الکتروود ۷۱
- شکل ۳-۹ منحنی تغییرات شیب الکتروود بر حسب روز ۷۲
- شکل ۳-۱۰ اثر تغییر غلظت محلول درونی بر پاسخ الکتروود ۷۴
- شکل ۳-۱۱ زمان پاسخ دهی دینامیکی الکتروود پیشنهادی با ترکیب غشاء شماره ۱۰ در جدول ۳-۱ ۷۵
- شکل ۳-۱۲ الگوی برگشت پذیری پاسخ الکتروود ۷۶
- شکل ۳-۱۳ منحنی کالیبراسیون حسگر pH پیشنهادی ۸۰
- شکل ۳-۱۴ منحنی کالیبراسیون پاسخ الکتروود پیشنهادی در دماهای مختلف ۸۳
- شکل ۳-۱۵ تغییرات پتانسیل استاندارد سل با تغییر دمای محلول آزمایش ۸۳
- شکل ۳-۱۶ تغییرات پتانسیل استاندارد الکتروود با تغییر دمای محلول آزمایش ۸۴
- شکل ۳-۱۷ سل جریان به کار رفته در سیستم FIP ۸۶
- شکل ۳-۱۸ پیک های حاصل از حجم های تزریق ۱، ۲/۵ و ۵ میلی لیتر ۸۶
- شکل ۳-۱۹ وابستگی ارتفاع پیک به سرعت جریان حامل ۸۷
- شکل ۳-۲۰ تکرار پذیری پاسخ الکتروود در سیستم FIP ۸۸
- شکل ۳-۲۱ تکرار پذیری و برگشت پذیری پاسخ الکتروود در سیستم FIP ۸۹
- شکل ۳-۲۲ منحنی کالیبراسیون الکتروود پیشنهادی در سیستم های Batch و Flow ۹۰
- شکل ۳-۲۳ منحنی تیتراسیون ۲۰ میلی لیتر هیدروفلوئوریک اسید ۰/۰۲ مولار با سدیم هیدروکسید ۰/۰۵ مولار ۹۲

چکیده:

کاربرد الکترودهای غشایی پلیمری در اندازه گیری پارامترهای ترمودینامیکی
خاطره غیوری کودهی

در این پژوهش الکترودهای هیدروژن گزین جدیدی با بافت پلیمری حاوی یونوفور
2-(4-methoxyphenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diaza-bicyclo [3.1.0] hex-3-ene
(MNPBH) جهت اندازه گیری pH ساخته شد. اثر پارامترهای تجربی مانند ترکیب غشاء، طبیعت و مقدار پلاستی سایزر،
مقدار ماده افزودنی و غلظت محلول درونی بر روی پاسخ الکترودها و مقاومت الکتریکی حسگر H^+ مورد بررسی قرار گرفت.
بهترین پاسخ الکترودها در ناحیه غلظتی 10^{-4} - 10^{-5} M با شیب خطی $57/3 \pm 0/4$ و حد تشخیص $6/3 \times 10^{-5}$ مولار
حاصل می گردد. حلال های غیر آبی تا حدود 20٪ حجمی تداخلی در عملکرد الکترودها پیشنهادی نشان نمی دهند. طول عمر
الکترودها پیشنهادی 5 هفته بوده و در طی این مدت تغییر قابل ملاحظه ای در پتانسیل آن مشاهده نمی شود. الکترودها مورد نظر
گزینش پذیری خوبی به یون H^+ در حضور کاتیون ها و آنیون های تک بار نشان می دهد. پتانسیل الکترودها در دماهای مختلف
اندازه گیری شد. همچنین مقدار آب تعادل غشاء برای دو پلاستی سایزر استوفنون و ارتو- نیترو فنیل اکتیل اتر به عنوان
پلاستی سایزر به روش گراویمتری ارزیابی شد.

اندازه گیری پارامترهای ترمودینامیکی از جمله ضریب هم دمایی سل و الکترودها، ثابت گزینش پذیری یونهای مختلف به
روش مزاحم ثابت (FIM)، ثابت تجمع یونوفور- H^+ (pK_a) و ثابت تشکیل کمپلکس یونوفور- یون مزاحم به روش غشاء
ساندویچی و ثابت تفکیک اسیدی اسیدهای مختلف توسط الکترودها پیشنهادی با استفاده از پتانسیومتری مستقیم در دمای
 $25^\circ C$ انجام گردید.

الکترودها پیشنهادی به منظور اندازه گیری pH محلول های حقیقی با ماتریس پیچیده و همچنین به عنوان الکترودها
شناساگر در تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون اسید- باز در محیط های حاوی یون فلئورید به کار رفت.
در این کار عملکرد الکترودها در پتانسیومتری تزریق جریان با سل پلی اتیلنی از نظر تکرار پذیری و برگشت پذیری پاسخ
الکترودها و سرعت نمونه برداری بررسی گردید و در ضمن عملکرد الکترودها ساخته شده با چند الکترودها pH شیشه رایج در
محلول های بافری مورد مقایسه قرار گرفت.

Abstract:

Application of polymeric membrane electrodes in determination of thermodynamic parameters

Khatereh Ghauri Kodehi

In this research a hydrogen-selective electrode was prepared with a polymeric membrane based on 2-(4-methoxyphenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diaza-bicyclo[3.1.0] hex-3-ene (MNPBH) as an ionophore for determination of pH. Effects of experimental parameters such as membrane composition, the nature and the amount of plasticizer, the amount of additive and concentration of internal solution on the potential response and electrical resistance of membrane were investigated. Best response was obtained in concentration range of 1.0×10^{-4} to 1.0 M with Nernstian slope of 57.3 ± 0.4 mV per pH and the limit of detection of 6.3×10^{-5} M. The results show that this electrode can be used in nonaqueous solvents (up to 20% V/V) without interference. The electrode life time, was about 5 weeks without any considerable divergence in the potentials. The proposed membrane electrode can reveal very good selectivity for H^+ ions over a wide variety of other cations and anions with single charge. The standard electrode potentials were determined at different temperatures. The equilibrium water content of polymeric membranes based on acetophenone and *o*-nitrophenyl octyl ether as plasticizers was evaluated using the gravimetric method.

In the present study the determination of thermodynamic parameters such as isothermal coefficient of the cell and electrode, selectivity coefficients of various ions by using the fixed interference method (FIM), binding constants of H^+ -ionophore (pK_a), the formation constant of ionophore complex with interfering ions (Na^+ , K^+) by using segmented sandwich membrane method and acidic dissociation constant of various acids was carried out by the proposed electrode at 25 °C.

It was used as indicator electrode in potentiometric determination of pH in real samples with complex matrices and can be employed as indicator electrode for end-point indication in acid- base titrations of solutions containing F^- ions.

In this work, the reproducibility, reversibility and sampling rate of the electrode was evaluated in the flow injection potentiometry using a poly ethylene flow cell. The prepared electrode was compared with different commercial glass pH electrodes in buffer solutions.

Keywords: Membrane electrodes; Thermodynamic parameters; Potentiometry.

فصل اول

مقدمه و روش

۱-۱ مقدمه

pH پارامتر مهمی در زندگی امروزی است و میزان اسیدی و بازی بودن محلولها را نشان می دهد. مفهوم pH اولین بار در سال ۱۹۰۹ توسط شیمیدانی به نام Sørensen بیان شد. اگر چه pH معانی متنوعی در زبانهای مختلف، چون یونداس هیدروژن^۱ در لاتین [۱]، پتانسیل هیدروژن^۲ در فرانسه و پتانسیل هیدروژن در انگلیس [۲] دارد ولی بطور کلی pH مختصر شده یک تخمین ریاضی ($-\log_{10}$) و H استاندارد برای غلظت یون هیدروژن است. محدوده pH صفر تا چهارده است بطوریکه pH ۷ برای محلولهای خنثی و آب مقطر در 25°C بیان می شود و هر محلول با pH کمتر از ۷، اسیدی و با pH بیشتر از ۷، بازی است. در واقع pH مربوط به فعالیت یون H^+ در محلولها می باشد ولی برای محلولهای خیلی رقیق، مولاریته بجای فعالیت به کار می رود.

فعالیت، کمیتی است که به آسانی محاسبه نمی شود و با تخمینهای تئوری بدست می آید. فعالیت یک یون در محلول عاملی برای تعیین تعداد یون های موجود در محلول است. فعالیت یک یون از غلظت آن در محلول کمتری بیشتر می باشد. به این دلیل که حرکت آزادانه یون ها در محلول در حضور یون های دیگر مختل می شود. در واقع قدرت یونی محلول، منجر به افزایش اثرات کندسازی شده و در نتیجه باعث تفاوت بیشتر بین فعالیت و غلظت می شود. البته در محلول های رقیق با قدرت یونی پایین این تفاوت ها اندک بوده و در کاربرد های عملی قابل چشم پوشی است [۳] ولی در محلول های غلیظ تفاوت فعالیت و غلظت چشم گیرتر می باشد. محلول های غلیظ، به خصوص الکترولیت ها به سبب برهمکنش های قوی مانند برهمکنش یون- یون^۳، برهمکنش یون- حلال^۴ و برهمکنش حلال- حلال^۵ انحراف زیادی از رفتار ایده آل داشته و فعالیت هر یک از اجزای محلول تفاوت بیشتری از غلظت دارد. این نیروهای برهمکنش می توانند بلند برد^۶ و یا کوتاه برد^۷ باشند. نیروهای میان دوقطبی ها و یون ها، نیروهای کوتاه برد هستند و با فاصله گرفتن یون ها، به سرعت از بین می روند. نیروهای بلند برد واقعی در یک محلول، حاصل برهمکنش های یون- یون است.

pH از نظر عملیاتی به صورت زیر تعریف می شود [۴]:

برای محلول X، ابتدا نیروی الکتروموتوری E_x را از سل گالوانی زیر اندازه گیری می کند:



¹ Pondus Hydrogen

² Potentiel Hydrogen

³ Ion-ion interaction

⁴ Ion-solvent interaction

⁵ Solvent-solvent interaction

⁶ Long-range

⁷ Short-range

سپس نیروی الکترو موتوری محلول استاندارد E_S با pH مشخص اندازه گیری می شود و نهایتاً pH از رابطه زیر بدست می آید:

$$pH_{(X)} = pH_{(S)} + (E_S - E_X) F / (RT \ln 10) \quad 1-1$$

F عدد فارادی، R ثابت گازها و T دمای مطلق می باشد [۵].

pH علاوه بر این که یک مشخصه شیمیایی در اجسام است، می تواند یکی از عوامل کنترل کننده واکنشهای شیمیایی باشد. اندازه گیری pH در صنایع مختلف نظیر نساجی و رنگرزی، کاغذ، دارویی و آرایشی، پالایش نفت، غذایی، شیلات، کشاورزی، آب و فاضلاب، دامپروری، محیط زیست و غیره انجام می پذیرد.

- صنایع نساجی و رنگرزی: اندازه گیری pH در طی فرآیند رنگرزی برای پایداری و افزایش سرعت فرآیند لازم است. همچنین تاثیر عرق بدن بر روی بافت پارچه و رنگ آن نیز با pH سنجیده می شود.

- صنایع کاغذ: برای مصرف کردن کم مواد شیمیایی و سفید کردن کاغذ و جلوگیری از خوردگی تجهیزات، pH را کنترل می کنند. البته پایداری و سرعت خشک شدن کاغذ نیز وابسته به pH کاغذ است.

- صنایع دارویی و آرایشی: اندازه گیری pH برای بررسی سرعت واکنش دارو در بدن و تعیین نقطه پایانی واکنش ضروری می باشد. اگر pH دارو درست تعیین نشود، می تواند به عنوان یک سم عمل کند و عواقب خطرناک و مصیبت باری داشته باشد. برای لوازم آرایشی که با پوست بدن در ارتباطند نباید اختلاف زیادی بین pH این تولیدات و pH پوست وجود داشته باشد.

- صنایع پالایش نفت: در این صنعت در مرحله سولفورزدایی کنترل pH لازم می باشد.

- صنایع غذایی: pH در این صنایع فاکتور مهم در طعم و سلامتی غذا می باشد.

- صنایع شیلات: میزان pH آب تاثیر زیادی بر حیات آبزیان و فاکتور مهم برای سلامتی آب از نظر کیفی می باشد.

- کشاورزی: رشد گیاهان با pH در ارتباط می باشد. هر گیاه pH مخصوصی برای رشد خود دارد، لذا اندازه گیری pH آب و خاک برای افزایش محصولات کشاورزی ضروری است.

- آب و فاضلاب: تثبیت pH در مقادیر ثابت در مراحل مختلف تصفیه آب و فاضلاب ضرورت دارد.

- دامپروری: در صنعت دامپروری پژوهشگران pH خون حیوانات و pH غذای آنها را مورد مطالعه قرار می دهند، ارتباط بین این دو به سلامتی و رشد دامها کمک می کند.

- محیط زیست: با رشد جمعیت و افزایش صنایع مختلف، آلودگی محیط زیست بیشتر شده است. از این رو کنترل pH فاضلاب صنعتی کارخانجات مختلف که به رودخانه ها و دریاها ریخته می شوند، لازم است.

۱-۲ روش های اندازه گیری pH [۶]

۱-۲-۱ رنگ سنجی

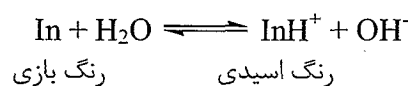
که این روش خود به سه بخش استفاده از کاغذ pH، افزایش شناساگرها و اسپکتروفوتو متری تقسیم می شود.

۱-۱-۲-۱ کاغذ pH

کاغذ لیتموس اولین بار در سال ۱۳۰۰ توسط Arnaldus de Villanova شیمیدان اسپانیایی به کار رفت. لیتموس از گونه های متنوع گلشنگها^۱ استخراج می شود. لیتموس یک ترکیب انحلال پذیر در آب است، که از رنگ گلشنگ ها بویژه Roccella tinctoria استخراج می شود و بر روی کاغذ صافی نشانده و جذب آن می شود. نوارهای باریک حاصل از این کاغذ به عنوان شناساگر pH به کار می روند. اگر کاغذ لیتموس آبی در محلولهای اسیدی فرو برده شود به رنگ قرمز در می آید و اگر کاغذ لیتموس قرمز را در محلولهای بازی قرار دهند به رنگ آبی در می آید. کاغذ pH رنج pH ۳/۳-۴/۵ در ۲۵°C دارد. کاغذ لیتموس برای تست pH برخی گازها، مانند، کلر به کار می رود. همچنین کاغذ لیتموس در الکترونیک نیز کاربرد دارد [۶].

۱-۲-۱-۲ شناساگرها [۷]

بسیاری از اجسام طبیعی و سنتزی رنگهایی از خود نشان می دهند که به pH محلولی که این اجسام در آن حل شده اند بستگی دارند. برخی از این اجسام که طی قرنهای برای نشان دادن خاصیت قلیایی یا اسیدی آب به کار برده شده اند در سالهای اخیر به عنوان شناساگر اسید/باز به کار گرفته می شوند. به طور کلی، شناساگرهای اسید/باز، اسیدها یا بازهای ضعیف آلی هستند که، بسته به تفکیک یا تجمع احتمالی در ساختار درونی، منجر به تغییر در رنگ می شوند. تغییرات رنگ شناساگرهای اسید/باز را می توان به تعادلهای زیر نسبت داد:



در هر مورد، رنگ شکل مولکولی شناساگر با رنگ شکل یونی آن متفاوت است. رابطه ثابتهای تعادل برای دو تفکیک بالا عبارت است از:

^۱ Lichens

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K_a \quad ۲-۱$$

$$\frac{[InH^+][OH^-]}{[In]} = K_b \quad ۳-۱$$

نوآرایی معادله ۲-۱ به رابطه زیر منجر می شود:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad ۴-۱$$

در این حال می بینیم که غلظت یون هیدرونیوم نسبت اسید و شکل باز مزدوج شناساگر را تعیین می کند. چشم انسان به تغییرات رنگ در محلولهایی که حاوی مخلوطی از In^- و HIn هستند، به ویژه هنگامی که نسبت $[In^-]/[HIn]$ بزرگتر از ۱۰ یا کوچکتر از ۰/۱ است، خیلی حساس نیست. در نتیجه، به نظر می رسد که به طور متوسط رنگ محلولی از شناساگر نوعی به سرعت تنها در محدوده نسبت غلظتی تقریباً "۱۰ تا ۰/۱" تغییر کند. در نسبتهای بزرگتر یا کوچکتر، رنگ عمدتاً ثابت به نظر می رسد و مستقل از نسبت است. بنابراین، می توان گفت شناساگر HIn هنگامی رنگ اسیدی خالص خود را نشان می دهد که $[HIn]/[In^-] \geq ۱۰$ و هنگامی رنگ بازی خالص خود را نشان می دهد که $[HIn]/[In^-] \leq ۰/۱$ باشد. برای نسبتهای بین این دو مقدار رنگ حدواسط مشاهده می شود. البته این نسبتها، از یک شناساگر تا شناساگر دیگر به طور گسترده ای تغییر می کنند.

در صورتی که نسبت غلظتها در معادله ۴-۱ جایگزین شود، گستره غلظت یون هیدرونیوم مورد نیاز برای تغییر رنگ کامل را می توان ارزیابی کرد. لذا، برای رنگ اسیدی کامل $[H_3O^+] \geq ۱۰ \cdot K_a$ و برای رنگ بازی کامل $[H_3O^+] \leq ۰/۱ \cdot K_a$ ضروری است. برای بدست آوردن گستره pH شناساگر، می توان لگاریتم منفی از دو رابطه گرفت :

$$pK_a \pm ۱ = \text{گستره شناساگر} \quad ۵-۱$$

شناساگرها را به سه دسته عمده شناساگرهای فتالئینی، شناساگرهای سولفون فتالئین و شناساگرهای آزو تقسیم می کنند:

۱-۲-۱-۲-۱ شناساگرهای فتالئینی

اکثر شناساگرهای فتالئینی در محلولهای اسیدی متوسط بی رنگ اند و رنگهای مختلفی در محیطهای بازی به نمایش می گذارند که در بعضی از کاربردها مسئله ساز است. گروه فتالئینها در آب کم محلولند، ولی به سهولت در اتانول حل می گردند و محلولهای رقیق شناساگر را ایجاد می کنند. معروفترین شناساگر فتالئینی، فنول فتالئین با فرمول $C_{20}H_{14}O_4$ است، که در سال ۱۸۷۱ توسط Adolf von Baeyer سنتز شد و رنگ صورتی آن در گستره pH از ۸/۰ تا ۸/۲ ظاهر می شود.

سایر شناساگرهای فتالئین گروههای عاملی مختلف استخلاف شده روی حلقه های فنولی دارند مانند، تیمول فتالئین که حاوی دو گروه آلکیل روی هر حلقه است.

۱-۲-۱-۲-۲ شناساگرهای سولفون فتالئین

بسیاری از سولفون فتالئینها دو گستره تغییر رنگ مفید نشان می دهند. یکی در محلولهای نسبتاً اسیدی و دیگری در محیط های خنثی یا بازی متوسط. برعکس فتالئین ها، رنگ بازی در برابر قلیای قوی کاملاً پایدار است. نمک های سدیم سولفون فتالئین ها معمولاً برای تهیه محلول شناساگرها به کار گرفته می شوند، زیرا مولکول مادر به طور قابل توجه ای اسیدی است. این گونه محلول ها را می توان مستقیماً از نمک سدیم یا به طور غیر مستقیم با حل کردن سولفون فتالئین در شکل اسیدی آن در حجم مناسبی از سدیم هیدروکسید آبی رقیق تهیه کرد. ساده ترین شناساگر سولفون فتالئین، قرمز فنول، با گستره pH ۶/۴ تا ۸/۰ می باشد.

۱-۲-۱-۳ شناساگرهای آزو

اکثر شناساگرهای آزو تغییر رنگی از قرمز به زرد با افزایش قدرت بازی نشان می دهند. گستره تغییر رنگ آنها معمولاً در سمت اسیدی قرار دارد. رایج ترین شناساگر هایی که با آنها سرو کار داریم عبارت اند از نارنجی متیل و قرمز متیل.

۱-۲-۱-۳ اسپکتروفتومتری

آشکارسازی نوری pH معمولاً متکی بر تغییرات pH مربوط به جذب، بازتابش و فلورسانس برخی شناساگرها هستند. در این حسگرهای نوری، شناساگرها روی یک تکیه گاه جامد به مانند یک روکش، تثبیت شیمیایی یا فیزیکی می شوند [۸ و ۹]. اغلب الکترودهای نوری pH برحسب اندازه گیری فلورسانس می باشند، که اولین بار توسط Seitz و همکارانش گزارش شده است [۱۰]. آنها حسگرهایی را برای اندازه گیری pH فیزیولوژی با استفاده از تثبیت کووالانسی ماده فلورسانس کننده بر سلولز یا شیشه متخلخل توصیف کردند. مواد بی شماری مانند سلولز، شیشه، پلی اکریل آمین و حتی پلی استیرین وجود دارند که می توان گونه های مختلف را بر روی آنها تثبیت نمود. اخیراً شیشه های سل-ژل به دلیل شفافیت، پایداری مکانیکی، میل شیمیایی کم و قابلیت انعطاف پذیری به عنوان ماتریسی برای تثبیت شیمیایی مواد نوری مورد توجه قرار گرفته اند [۱۱ و ۱۲]. شناساگرها به روش جذب، پیوند کووالانسی و تله اندازی^۱ فیزیکی، دوپینگ شیمیایی^۲ روی سل-ژلها تثبیت

^۱ Intrapment

^۲ Chemical doping