



پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی، گرایش تجزیه

عنوان:

ساخت یک حسگر انتخابگر غشایی پتانسیومتری
جدید برای کلسیم بر پایه ی N-فنیل آزا ۱۵-کرون-۵
به عنوان حامل خنثی در محیط پلی وینیل کلراید

استاد راهنما:

دکتر خلیل الله طاهری

استاد مشاور:

دکتر محمد انصاری فرد

تحقیق و نگارش:

مسعود برادران

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

بهمن ۱۳۹۱

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان ساخت یک حسگر انتخابگر غشایی پتانسیومتری جدید برای کلسیم بر پایه‌ی N-فنیل آزا ۱۵-کرون-۵ به عنوان حامل خنثی در محیط پلی وینیل کلراید قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی تجزیه توسط دانشجو مسعود برادران تحت راهنمایی استاد پایان نامه آقای دکتر خلیل الله طاهری تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

مسعود برادران

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۱/۱۱/۱۵ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر خلیل الله طاهری	
استاد راهنما:		
استاد مشاور:	دکتر محمد انصاری فرد	
داور ۱:	دکتر میثم نوروزی فر	
داور ۲:	دکتر ماشاالله رحمانی	
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر نیلوفر اکبرزاده	



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب مسعود برادران تعهد می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: مسعود برادران

امضاء

تقدیم به:

پدرم

بابوسه بردستاش، او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی، سخاوت و مهربانی اش

مادرم

دریای سیکران عشق و فداکاری که وجودم برایش همه نچ بود و وجودش برایم همه مهر و محبت
نه می توانم مویشتان را که در راه عزت و رشد من سپید شده راسیاه کنم و نه جوانی شان را که به پایم ریختند، برگردانم
پس خداوند ایاریم کن که هر محطه، سگر گذاره زحمتشان باشم و تک تک ثانیه های زندگی ام را در عصای دست
بودنشان بگذرانم.

برادرانم سعید و منصور

که همواره وجودشان مایه دلگرمی و تکیه گاه روزهای سختم هستند.

تقدیم به آنان که به من آموختند چگونه زیستن را، به آنان که دوستان دارم و به آنان که دوستم دارند.

پاسکزاری

خداوند جان آفرین را به وسعت بی کران عظمتش سپاس می گویم که توانم داد تا برگ دیگری از دفتر زندگی را با سرفروزی ورق زده و به لطف بی پایان بگذاردش در آستانه راه دیگری باشم.

دو توانایی انجام این تحقیق افتخار آن را داشتم تا از محضر علم و ادب استادان گرانقدرم دکتر خلیل الله طاهری و دکتر محمد انصاری فرد بهره‌ما گرفته؛ جای آن دارد تا خالصانه‌ترین مراتب قدردانی خود را نسبت به لطف این بزرگ اندیشان به پاس رهنمودهای ارزنده‌شان تقدیم دارم. از جناب آقای دکتر شیم نوری فروجناب آقای دکتر ماشاءالله رحانی که زحمات داور و تصحیح این پایان نامه را کشیدند نهایت تشکر را دارم. از سرکار خانم دکتر نیلوفر کبرزاده که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه در جلسه دفاعیه حضور داشتند، تشکر می‌نمایم.

بر خود لازم می‌بینم از دوستان عزیزم: سید هومن وحیدی، احمد رفیعی‌نیا، محمد کافی میدی، محمد جواد شعبانی راد، ابراهیم حسین پور، سید مصطفی میر حسینی، امیر مهدی زاده مقدم، مهدی راضی، محسن صفاری، مجتبی مهربان، فرشید یعقوبی، محمد رضا فرینانی، مهدی مشرف، عواد حاکسار، مجتبی کبیر، سعید جوادی و مرتضی ایرانی از هم رسته‌ای‌های عزیزم:

آقایان: مجتبی لشکری، محمد صادق محمدی، امین معصوم‌نیا، جاسم ابونجی، سید میر رسول موسوی، مرتضی آقاخانی زاده، محمد نیک رفتار، حسن اولیایی، فرخ اقتصادی و علی زابلی

خانم‌ها: منصوره ملامحمدی راوری، راضیه دوست محمدی، نسرن محمودآبادی، فرزانه مرادی و طاهره انفری

که مراد انجام این پروژه یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌نمایم.

امید آنکه این سطور با تمامی ضعف‌ها و لغزش‌ها مورد توجه استادان بزرگوار و به خصوص دوستان علم و دانش قرار گیرد.

چکیده:

در این تحقیق، یک حسگر انتخابگر غشایی پتانسیومتری جدید برای کلسیم بر پایه‌ی N-فنیل آزا ۱۵-کرون-۵ به عنوان حامل خنثی در محیط پلی وینیل کلراید ساخته شد. الکتروود یک پاسخ پویای خطی در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-4}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار با شیب نرنستی $29/3 \pm 0/5$ میلی‌ولت و حد تشخیص $7/0 \times 10^{-5}$ مولار نشان می‌دهد و دارای یک زمان پاسخ خوب (~ 20 ثانیه) و طول عمر بیشتر از ۲ ماه و تکرار پذیری خوبی می‌باشد. بهترین عملکرد با ترکیب غشاء ۳۱/۹٪ پلی وینیل کلراید، ۶۳/۸٪ دی بوتیل فتالات، ۲/۷٪ N-فنیل آزا ۱۵-کرون-۵ و ۱/۶٪ سدیم تترا فنیل بورات به دست آمد. پاسخ پتانسیومتری الکتروود مذکور، مستقل از pH محلول در محدوده‌ی $5 \leq \text{pH} \leq 9$ است. الکتروود مذکور، انتخابگری خوبی نسبت به کلسیم در مقابل بیشتر فلزات قلیایی، قلیایی خاکی معمول و بعضی از فلزات واسطه نشان می‌دهد. ضریب هم‌دمایی این الکتروود $\frac{V}{\%} \times 10^{-4}$ تعیین شد. همچنین این الکتروود به عنوان یک الکتروود شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری یون‌های کلسیم با $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: پلی وینیل کلراید، حسگر پتانسیومتری، N-فنیل آزا ۱۵-کرون-۵، حسگر انتخابگر غشایی کلسیم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۱	فصل اول: مقدمه و تئوری
۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۲-۱- حسگر شیمیایی.....
۴	۳-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی.....
۴	۴-۱- الکترودهای یون گزین.....
۵	۱-۴-۱- تاریخچه‌ی الکترودهای یون گزین.....
۶	۱-۴-۱-۱- الکتروود یون گزین غشایی.....
۷	۲-۴-۱- مزایای الکترودهای یون گزین.....
۷	۳-۴-۱- معایب و مشکلات الکترودهای یون گزین.....
۸	۴-۴-۱- خصوصیات غشاء و انواع الکترودهای یون گزین.....
۹	۵-۴-۱- مکانیسم پاسخ الکترودهای یون گزین.....
۱۰	۶-۴-۱- الکترودهای با غشای پلیمری.....
۱۰	۱-۶-۴-۱- یون دوست‌ها.....
۱۲	۱-۶-۴-۱-۱- یون دوست‌های کاتیون گزین در ساخت الکترودهای غشایی.....
۱۴	۲-۶-۴-۱- افزودنی‌های یونی.....
۱۵	۳-۶-۴-۱- نرم کننده‌ها.....
۱۷	۴-۶-۴-۱- ماتریکس پلیمری.....
۱۷	۵-۱- گزینش پذیری.....
۱۸	۱-۵-۱- روش‌های محاسبه‌ی ضریب گزینش پذیری.....
۱۹	۱-۵-۱-۱- روش مزاحمت ثابت.....
۲۰	۲-۵-۱-۱- روش محلول جداگانه.....
۲۰	۳-۵-۱-۱- روش پتانسیل جفت شده.....
۲۱	۴-۵-۱-۱- روش محلول مخلوط.....
۲۲	۶-۱- حد تشخیص.....
۲۳	۷-۱- محدوده‌ی خطی.....
۲۳	۸-۱- زمان پاسخ.....
۲۴	۹-۱- طول عمر.....
۲۴	۱۰-۱- مراقبت و نگهداری.....
۲۴	۱۱-۱- ضرورت انجام طرح.....

۲۵ ۱۲-۱- هدف طرح.....
۲۶ فصل دوم: شیمی کرون اترها
۲۷ ۱-۲- مقدمه
۲۷ ۲-۲- خواص عمومی
۲۸ ۱-۲-۲- عوامل موثر بر پایداری کمپلکس‌های کرون اترها.....
۲۸ ۳-۲- کاربردها.....
۲۹ ۴-۲- کرون اترها و الکترودهای یون گزین.....
۳۰ ۱-۴-۲- ویژگی‌های کرون اترها در ساختن الکترودهای یون گزین.....
۳۱ فصل سوم: بخش تجربی.....
۳۲ ۱-۳- مواد و معرف‌های مورد استفاده.....
۳۲ ۲-۳- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده.....
۳۲ ۳-۳- تهیه‌ی غشاء و الکتروود.....
۳۳ ۴-۳- آماده‌سازی الکتروود غشایی یون گزین و اندازه‌گیری پتانسیل محلول‌ها.....
۳۳ ۵-۳- تنظیم pH.....
۳۴ ۶-۳- کاربرد الکتروود غشایی غیر بهینه در اندازه‌گیری پتانسیل محلول‌های کاتیون‌های مختلف..
۳۵ ۷-۳- اثر ترکیب اجزاء غشاء.....
۴۴ ۸-۳- منحنی کالیبراسیون و داده‌های آماری.....
۴۷ ۹-۳- زمان پاسخ ایستا.....
۴۸ ۱۰-۳- اثر pH.....
۴۹ ۱۱-۳- اثر غلظت محلول خارجی.....
۵۰ ۱۲-۳- اثر دما.....
۵۵ ۱۳-۳- بررسی گزینش پذیری.....
۵۷ ۱۴-۳- کاربرد الکتروود ساخته شده در تیتراسیون پتانسیومتری.....
۵۹ ۱۵-۳- بررسی طول عمر.....
۶۵ فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها.....
۶۶ ۱-۴- نتیجه‌گیری.....
۶۸ ۲-۴- پیشنهادها.....
۶۹ مراجع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۱۴	جدول ۱-۱. نمک‌های مهم که به عنوان افزودنی یونی در ساخت غشاء الکترودهای یون گزین استفاده می‌شوند
۱۶	جدول ۱-۲. نام نرم کننده‌های مهم در ساخت غشاء الکترودهای یون گزین
۳۴	جدول ۱-۳. پتانسیل‌های مربوط به پاسخ اولیه‌ی غشاء غیر بهینه به کاتیون‌های مختلف
۳۶	جدول ۲-۳. نتایج مربوط به بهینه‌سازی اجزاء غشاء
۳۶	جدول ۳-۳. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۱ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
۳۷	جدول ۳-۴. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۲ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
۳۸	جدول ۳-۵. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۳ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
۳۹	جدول ۳-۶. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۴ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
۴۰	جدول ۳-۷. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۵ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
۴۱	جدول ۳-۸. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۶ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
۴۲	جدول ۳-۹. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۷ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری

- جدول ۳-۱۰. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به غشای شماره‌ی ۸ در مقادیر مختلفی از $p(a_{Ca^{2+}})$ برای پنج بار اندازه‌گیری
- ۴۳
- جدول ۳-۱۱. پتانسیل‌های مربوط به منحنی کالیبراسیون الکتروود کلسیم گزین
- ۴۵
- جدول ۳-۱۲. پتانسیل‌های (بر حسب mV) مربوط به تکرار پذیری ۸ الکتروود کلسیم گزین با ترکیب بهینه
- ۴۶
- جدول ۳-۱۳. مقادیر پتانسیل‌های الکتروود غشایی در اثر دماهای مختلف در غلظت $1/0 \times 10^{-3}$ مولار از یون کلسیم
- ۵۲
- جدول ۳-۱۴. نتایج مربوط به کارآیی الکتروود کلسیم گزین با دما
- ۵۳
- جدول ۳-۱۵. مقادیر پتانسیل‌های استاندارد فرمال سلول، الکتروود مرجع و الکتروود کلسیم گزین
- ۵۴
- جدول ۳-۱۶. ضرایب گزینش پذیری یون‌های مزاحم برای الکتروود کلسیم گزین ساخته شده به روش محلول جداگانه
- ۵۶
- جدول ۳-۱۷. ضرایب گزینش پذیری یون‌های مزاحم برای الکتروودهای کلسیم گزین مختلف
- ۵۷
- جدول ۳-۱۸. نتایج مربوط به بررسی طول عمر الکتروود کلسیم گزین در هشت هفته‌ی متوالی
- ۶۰

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۱۲	شکل ۱-۱. نمایی از تعادل بین نمونه، غشای یون گزین و محلول داخلی در سه نوع غشای انتخابی پلیمری
۱۹	شکل ۱-۲. تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش FIM
۲۱	شکل ۱-۳. تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش MPM
۲۲	شکل ۱-۴. تعیین حد تشخیص بالا و پایین
۳۵	شکل ۳-۱. منحنی پاسخ اولیه‌ی غشای غیر بهینه به کاتیون‌های مختلف
۳۷	شکل ۳-۲. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۱ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
۳۸	شکل ۳-۳. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۲ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
۳۹	شکل ۳-۴. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۳ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
۴۰	شکل ۳-۵. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۴ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
۴۱	شکل ۳-۶. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۵ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
۴۲	شکل ۳-۷. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۶ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
۴۳	شکل ۳-۸. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۷ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری

- شکل ۳-۹. منحنی‌های پتانسیل بر حسب $p(a_{Ca^{2+}})$ مربوط به غشای شماره‌ی ۸ از جدول ۳-۲ برای پنج مرتبه اندازه‌گیری
- ۴۴
- شکل ۳-۱۰. منحنی کالیبراسیون برای الکترود کلسیم گزین
- ۴۵
- شکل ۳-۱۱. منحنی مربوط به تعیین حد تشخیص الکترود کلسیم گزین
- ۴۶
- شکل ۳-۱۲. منحنی مربوط به تکرار پذیری ۸ الکترود کلسیم گزین با ترکیب بهینه
- ۴۷
- شکل ۳-۱۳. منحنی مربوط به محاسبه‌ی زمان پاسخ ایستای الکترود کلسیم گزین
- ۴۸
- شکل ۳-۱۴. منحنی مربوط به بررسی اثر pH بر پاسخ الکترود یون گزین کلسیم در غلظت $10^{-3} \times 1/0$ مولار از یون‌های کلسیم
- ۴۹
- شکل ۳-۱۵. منحنی‌های بررسی اثر غلظت محلول خارجی بر کارایی الکترود یون گزین کلسیم
- ۵۰
- شکل ۳-۱۶. منحنی پتانسیل بر حسب دما
- ۵۲
- شکل ۳-۱۷. منحنی‌های کالیبراسیون الکترود یون گزین کلسیم در محدوده‌ی دمایی ۱۵ الی ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد
- ۵۳
- شکل ۳-۱۸. منحنی به دست آوردن ضریب هم‌دمایی سلول
- ۵۴
- شکل ۳-۱۹. منحنی به دست آوردن ضریب هم‌دمایی الکترود کلسیم گزین
- ۵۵
- شکل ۳-۲۰. منحنی تیتراسیون ۵۰ میلی‌لیتر محلول کلسیم کلراید $10^{-3} \times 1/0$ مولار با $Na_2H_2Y.2H_2O$
- ۵۹
- شکل ۳-۲۱. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی اول
- ۶۰
- شکل ۳-۲۲. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی دوم
- ۶۱
- شکل ۳-۲۳. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی سوم
- ۶۱
- شکل ۳-۲۴. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی چهارم
- ۶۲
- شکل ۳-۲۵. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی پنجم
- ۶۲
- شکل ۳-۲۶. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی ششم
- ۶۳
- شکل ۳-۲۷. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی هفتم
- ۶۳
- شکل ۳-۲۸. منحنی بررسی طول عمر الکترود در هفته‌ی هشتم
- ۶۴

فهرست علائم

نشانه	علامت
فعالیت یونی	a_I
دی بوتیل فتالات	DBP
پتانسیل الکتروود	E
ثابت فارادی	F
الکتروود یون گزین	ISE
ضریب گزینش پذیری	K_{IJ}^{Pot}
N-فنیل آزا ۱۵-کرون-۵	$NPA15C5$
نمک دی سدیم اتیلن دی آمین تترا استیک اسید. ۲ آبه	$Na_2H_2Y.2H_2O$
سدیم تترا فنیل بورات	$NaTPB$
پلی وینیل کلراید	PVC
ثابت گازها	R
دما	T
تترا هیدرو فوران	THF

فصل اول

مقدمه و تئوری

از اوایل دهه‌ی ۱۹۳۰ الکتروود شیشه به عنوان مناسب‌ترین وسیله برای تعیین pH مورد استفاده قرار گرفته است. لیکن در طی ۳۰ سال گذشته، توسعه‌ی دیگر الکتروودهای یون‌گزين^۱ مبتنی بر حامل‌های یون^۲، بسیار گسترش یافته، بگونه‌ی که آن‌ها را به یک تکنیک تجزیه‌ای بسیار مهم و متداول تبدیل نموده است. به عنوان مثال در سال ۱۹۹۱ نتایج یک بررسی گسترده‌ی انجام شده از ۶۰۴۱ آزمایشگاه در آمریکا نشان می‌دهد که ۹۶٪ از آنالیزهای مربوط به اندازه‌گیری سدیم و پتاسیم با استفاده از الکتروودهای یون‌گزين، انجام شده و تنها در ۴٪ از موارد از طیف‌سنجی نشر اتمی استفاده گردیده است [۲،۱].

یکی از جنبه‌های توسعه‌ی این الکتروودها، طراحی شیمیایی برای جداسازی یون‌ها یا مولکول‌ها با انتقال گزینشی به داخل یک غشاء است. پتانسیومتری، یکی از روش‌هایی است که با اندرکنش گزینشی یون‌ها با غشاء سروکار دارد. زمینه‌ی مهم دیگر در توسعه‌ی ISEs مبتنی بر غشاهای مایع، حاصل تحقیقات شاتکای (Shatkay) و همکارانش می‌باشد. آن‌ها غشاهای پلیمری حاوی حلال (نرم‌کننده)^۳ را معرفی کردند [۳]. از لحاظ فیزیکی، حلال، یک مایع نفوذناپذیر نسبت به آب با ویسکوزیته‌ی بالا می‌باشد که در فصل مشترک بین دو فاز آبی و آلی قرار می‌گیرد. این حلال، سایر اجزای غشاء شامل: حامل یون، پلی‌وینیل کلرید^۴، نمک‌های چربی دوست^۵ و تبادلگر یون^۶ را در خود حل می‌کند. معمولاً پاسخ این الکتروودها در گستره‌ی 10^{-1} - 10^{-7} مولار می‌باشد که متناسب با فعالیت یون مورد نظر است. حامل‌های یون به سه دسته‌ی کاتیونی، آنیونی و خنثی تقسیم می‌شوند، که اولین حامل‌های خنثی که در این غشاها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، آنتی بیوتیک‌ها بوده‌اند [۴].

¹ Ion Selective Electrodes (ISEs)

² Ion-Carriers

³ Membrane Solvent (Plasticizer)

⁴ Polyvinyl chloride (PVC)

⁵ Lipophilic Salts

⁶ Ion Exchanger

۲-۱- حسگر شیمیایی

یک حسگر شیمیایی، وسیله‌ای است که اطلاعات پیوسته‌ای را در مورد خواص شیمیایی محیط اطرافش در اختیار می‌گذارد. حسگرهای شیمیایی پاسخ خاصی را که بگونه‌ای مستقیم با کمیت گونه‌ی شیمیایی بخصوصی مربوط است، تولید می‌کنند و دارای یک عنصر انتقال دهنده‌ی علائم پوشیده از یک لایه‌ی شناساگر شیمیایی یا زیستی می‌باشند، که این لایه با ترکیب آزمایشی مورد نظر وارد واکنش می‌شود و تغییرات شیمیایی به وجود آمده از این برهم‌کنش را، توسط عنصر انتقال دهنده به علائم الکتریکی تبدیل می‌کند [۵]. عملکرد یک حسگر شیمیایی شامل سه مرحله است:

۱. مرحله‌ی تشخیص: در این مرحله، عنصر تشخیص بصورت گزینش پذیری با آنالیت برهم‌کنش می‌دهد و آن را شناسایی می‌کند.

۲. مرحله‌ی تبدیل: در این مرحله، مبدل قادر است فرایند تشخیص را به یک علامت قابل اندازه‌گیری تبدیل نماید.

۳. مرحله‌ی پردازش: در این مرحله، واحد پردازنده پس از تقویت علامت اولیه، آن را به واحد آشنایی مثل pH، گرم بر واحد حجم و... تبدیل می‌کند.

عملکرد یک حسگر شیمیایی با فاکتورهای گزینش پذیری، حساسیت، پایداری، تکرارپذیری، محدوده‌ی پاسخ و عمر آن ارزیابی می‌شود. از امتیازات بزرگ حسگرهای شیمیایی در مقایسه با دیگر روش‌های تجزیه‌ای، حذف مراحل تهیه نمونه و عدم نیاز به افزایش واکنشگر می‌باشد و بسته به نوع مبدل به ۴ دسته تقسیم می‌شوند:

۱. حسگرهای نوری: در این حسگرها، از برهم‌کنش متقابل بین تشخیص دهنده و آنالیت، یک علامت نوری تولید می‌شود. اندازه‌گیری جذب، انعکاس، شکست، لومینسانس و ... در انواع مختلف این حسگرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

۲. حسگرهای جرمی: این حسگرها بر پایه‌ی اثرات پیزوالکتریک استوار می‌باشند که در آن، تغییر جرم روی سطح یک کریستال نوسان کننده، باعث تغییر در فرکانس آن می‌شود که مقدار این تغییر، معیاری از جرم ماده‌ی جذب شده روی سطح کریستال خواهد بود.

۳. حسگرهای دمایی: در این حسگرها که به نام حسگرهای کالریمتری معروف هستند، گرمای یک واکنش شیمیایی شامل آنالیت به وسیله‌ی یک مبدل مثل ترموکوپل پلاتین، اندازه‌گیری و به مقدار غلظت آنالیت ارتباط داده می‌شود [۵].

۴. حسگرهای الکتروشیمیایی: با توجه به اهمیت حسگرهای الکتروشیمیایی، این نوع حسگرها با جزئیات بیشتر بررسی می‌شوند.

۳-۱ - حسگرهای الکتروشیمیایی

حسگرهای الکتروشیمیایی، زیر شاخه‌ی مهمی از حسگرهای شیمیایی را تشکیل می‌دهند. که در آن‌ها الکترودی به عنوان عنصر انتقال دهنده‌ی علائم، مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ابزارها طوری طراحی می‌شوند که می‌توانند به یک گونه در یکی از فازهای جامد، مایع یا گاز پاسخ دهند و در حال حاضر از موقعیت برجسته‌ای در میان حسگرهای موجود برخوردارند و به مرحله‌ی تجاری رسیده و در زمینه‌های مختلف از جمله: تجزیه‌های بالینی، صنعتی، زیست محیطی و کشاورزی کاربرد دارند [۶، ۷]. در نتیجه‌ی یک واکنش الکتروشیمیایی بین لایه‌ی تشخیص و آنالیت موجود در محلول، یک تبدیل شیمیایی صورت گرفته و در نهایت یک علامت خروجی تولید می‌شود که بسته به نوع این علامت، این حسگرها به سه دسته تقسیم می‌شوند. خروجی از نوع پتانسیل را، حسگر پتانسیومتری، خروجی از نوع جریان را، حسگر آمپرومتری می‌نامند. روش هدایت سنجی، اگر چه بر پایه‌ی اندازه‌گیری هدایت الکتریکی استوار است و یک واکنش الکتروشیمیایی در مکانیسم پاسخ دخالت ندارد اما جزء حسگرهای الکتروشیمیایی طبقه‌بندی می‌شود. در این میان، حسگرهای پتانسیومتری، گسترده‌ترین نوع آن‌ها هستند که در این حسگرها، پتانسیل بگونه‌ی خطی با لگاریتم فعالیت یون مورد اندازه‌گیری در محلول رابطه دارد. این دسته از حسگرها بسیار ارزان و ساده می‌باشند و از اوایل دهه‌ی ۱۹۳۰ بگونه‌ی کاربردی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۸-۱۰].

۴-۱ - الکترودهای یون گزین

الکترودهای یون گزین که مهم‌ترین و کاربردی‌ترین گروه از حسگرهای پتانسیومتری هستند، می‌توانند بگونه‌ی انتخابی به یون خاصی در حضور دیگر یون‌ها واکنش نشان دهند و لذا از آن‌ها برای اندازه‌گیری مستقیم فعالیت یون‌های مختلف در محلول‌ها، می‌توان استفاده نمود. این حسگرها دارای لایه‌ی نازکی یعنی

غشاء گزینش پذیر به عنوان جزء تشخیص دهنده می‌باشند و به همین دلیل به آن‌ها الکترودهای غشایی نیز می‌گویند. پاسخ آن‌ها به صورت اختلاف پتانسیل، از تغییر انرژی آزاد گیبس حاصل از برهم‌کنش یون‌ها با غشاء در مرز دو فاز به وجود می‌آید. الکترودهای یون‌گزین به همراه یک الکتروده مرجع خارجی، تشکیل یک سلول الکتروشیمیایی را می‌دهد که اختلاف پتانسیل اندازه‌گیری شده بگونه‌ی خطی با لگاریتم فعالیت یون موجود در محلول بستگی دارد [۱۱، ۱۲]. در زیر فهرستی از برخی از زمینه‌های عمده‌ای که الکترودهای یون‌گزین در آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند درج شده است [۱۳]:

۱. تعیین سیانید، فلئورید، کلرید، سولفید، نیترات و غیره در پساب‌های آلوده و آب‌های طبیعی.
۲. در کشاورزی برای تعیین نیترات، کلرید، آمونیوم، پتاسیم، کلسیم، ید و سیانید در خاک، مواد گیاهی، کودهای شیمیایی و خوراک دام‌ها.
۳. در صنایع غذایی برای اندازه‌گیری غلظت نیترات و نیتريت در گوشت، میزان نمک گوشت ماهی، لبنیات، آب‌میوه، فلئور در آب آشامیدنی و سایر نوشیدنی‌ها، کلسیم، پتاسیم در آب‌میوه و اثرات مضر نیترات در کنسروها.
۴. در صنایع شیمیایی برای اندازه‌گیری میزان کلسیم، باریم و فلئور در ساخت پاک‌کننده‌ها و اثرات آن‌ها در کیفیت آب.
۵. در صنایع کاغذسازی برای اندازه‌گیری و سنجش میزان گوگرد و کلرید در خمیر کاغذ.
۶. در صنایع نظامی برای سنجش میزان فلئورید، کلرید و نیترات در ساخت مواد منفجره و محصولات احتراقی.
۷. در آزمایشگاه‌های بیوشیمیایی برای تعیین غلظت یون‌های کلسیم، پتاسیم و کلرید در سیالات بدن (خون، پلاسما و عرق) و نیز میزان فلئورید در استخوان‌ها و دندان‌ها.

۱-۴-۱- تاریخچه‌ی الکترودهای یون‌گزین

تاریخچه‌ی الکترودهای یون‌گزین، با کشف پاسخ pH غشاهای شیشه‌ای فیلم نازک در سال ۱۹۰۶ به وسیله‌ی کرامر (Cremer) شروع شد. بنابراین ساخت الکترودهای یون‌گزین، قدیمی‌ترین دسته‌ی حسگرهای شیمیایی هستند [۱۴]. الکترودهای شیشه‌ای، نخستین الکترودهای یون‌گزین بوده که مورد مطالعه قرار گرفت. در سال ۱۹۰۹ هابر (Hobber) الکترودهای شیشه‌ای را که به شکل لامپ بودند و در سال ۱۹۳۰ آرنولد بکمن

(Beckman)، الکترودهای شیشه‌ای pH را به همراه ولت‌متر ساختند [۱۵]. در سال ۱۹۶۴ مور و پرسمن (Moore and Presman) نشان دادند که آنتی بیوتیک‌ها سبب انتقال یون‌ها در میتوکندری‌ها می‌شوند [۱۶]. به دنبال این کشف در سال ۱۹۶۶ سیمون و استفانس (Simon and Stefanc) نشان دادند که این پدیده، به دلیل تشکیل انتخابی کمپلکس‌های بین این ترکیبات و کاتیون‌های معین می‌باشد. بدین ترتیب، اولین الکترودهای یون‌گزینه مبتنی بر حامل خنثی معرفی شد [۱۵]. در همان سال‌ها پدerson (Pederson) پلیمرهای ماکروسیکلیک و ترکیبات ماکروهتروسیکلیک را سنتز نمود و نشان داد که این ترکیبات به عنوان عوامل کمپلکس‌دهنده برای یون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی می‌توانند عمل نمایند [۱۷]. کارهای روس (Ross) و شاتکای (Shatkay) که غشای حلال پلیمری را مطرح نمودند سهم مهمی در توسعه الکترودهای یون‌گزینه غشای مایع داشت. روس، اولین غشای مایع حساس به کاتیون کلسیم را تهیه نمود [۱۹، ۱۸].

فریزر (Frieser) در سال ۱۹۷۱ اولین الکترودهای یون‌گزینه سیم پوشانده شده^۱ را ساخت. این الکترودها را با فرو بردن نوک سیم پلاتینی در محلولی که از حل نمودن PVC و یک ماده‌ی الکترواکتیو مناسب در تترا هیدرو فوران^۲ تهیه شده بود، ساخت. مزیت عمده‌ی این الکترودها، حذف محلول مرجع داخلی، کاهش در زمان ساخت و ارزان بودن آن‌ها می‌باشد. به علاوه، می‌توانند در ابعاد خیلی ریز طراحی و ساخته شوند و در داخل سلول‌ها مورد استفاده قرار گیرند [۲۰]. نوع دیگر الکترودهای فاقد محلول داخلی، الکترودهای خمیر کربن هستند که در سال ۱۹۵۸ توسط آدامز (Adamz) ابداع شدند که شامل مخلوط ساده‌ای از پودر گرافیت و روغن نوژل به منظور تشکیل یک خمیر سفت بوده که در داخل یک بدنه‌ی نگهدارنده قرار می‌گیرد [۲۱].

۱-۴-۱- الکترودهای یون‌گزینه غشایی

این الکترودها، عموماً از یک بدنه‌ی شیشه‌ای یا پلاستیکی محکم برای نگهداری الکترودهای مرجع داخلی و نیز محلول داخلی و یک غشاء تشکیل می‌شوند. این غشاء، برای حفظ محلول داخلی و الکترودهای مرجع داخلی استفاده می‌شود و در عین حال در تماس با محلول خارجی (محلول مورد آزمایش) نیز می‌باشد. در این الکترودها از یک غشای نیمه تراوا استفاده می‌شود که بگونه‌ی نسبتاً ایده‌آل نسبت به یون مورد نظر تراوا می‌باشد. زمانیکه الکترودهای انتخابگر در داخل یک محلول شامل یون‌هایی که به آن پاسخ می‌دهد قرار داده می‌شود، پتانسیلی در عرض غشای یون‌گزینه ایجاد می‌شود که وابسته به فعالیت یون در محلول نمونه و نیز

¹ Coated Wire-ISE

² Tetrahydrofuran (THF)

فعالیت یون در محلول مرجع داخلی است. پتانسیومتر، تفاوت پتانسیل بین الکترودهای مرجع و یون گزین را اندازه‌گیری می‌کند و چون پتانسیل الکتروود مرجع و محلول مرجع داخلی ثابت نگه داشته می‌شوند تفاوت پتانسیل، تابع اختلاف پتانسیل در سراسر عرض غشای انتخابگر یون خواهد بود. بنابراین پتانسیل الکتروود یون گزین غشایی به فعالیت یون مورد نظر در هر طرف غشاء وابسته می‌باشد. چنین مجموعه‌ای تشکیل یک الکتروود یون گزین غشایی را می‌دهند که جزء اصلی آن، غشاء الکتروود است که باعث جدایی محلول الکتروود از محلول خارجی یعنی محلول مورد آزمایش می‌شود [۲۲].

۱-۴-۲- مزایای الکترودهای یون گزین

الکترودهای یون گزین دارای مزایایی هستند که در زیر به آن‌ها اشاره می‌شود [۱۳]:

۱. در مقایسه با بسیاری از حسگرهای تجزیه‌ای، نسبتاً ساده و ارزان هستند و گستره‌ی بسیار وسیعی از کاربردها و نیز گستره‌ی غلظتی نسبتاً وسیعی را دارند.
۲. یکی از محدود حسگرهای تجزیه‌ای هستند که می‌توانند هم کاتیون‌ها و هم آنیون‌ها را اندازه‌گیری کنند.
۳. در نمونه‌های رنگی یا کدر می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.
۴. در کاربردهای بیولوژیکی و پزشکی بسیار سودمند هستند زیرا آن‌ها فعالیت یون‌ها را بگونه‌ی مستقیم اندازه‌گیری می‌کنند.
۵. با استفاده‌ی دقیق، کالیبراسیون مکرر و آگاهی از یک سری محدودیت‌ها، می‌توان به صحت و دقتی در حد $\pm 2\%$ تا $\pm 3\%$ برای برخی یون‌ها دست یافته و بنابراین بگونه‌ی مطلوب با شیوه‌های تجزیه‌ای که نیاز به دستگاه‌های گران قیمت‌تر و پیچیده‌تر دارند قابل مقایسه می‌شوند.
۶. مدل‌های حالت جامد با بدنه‌ی پلاستیکی و مدل‌های پرکننده‌ی ژلی برای استفاده در محیط‌های آزمایشگاهی، بسیار ایده‌آل، محکم و پایدار می‌باشند.
۷. برای تنظیم پیوسته‌ی تغییرات در غلظت، مثل تیتراسیون‌های پتانسیومتری بسیار ارزشمند هستند.

۱-۴-۳- معایب و مشکلات الکترودهای یون گزین

باید توجه داشت که هر گونه وسیله‌ای با وجود داشتن مزایا، یقیناً دارای مشکلات و محدودیت‌هایی نیز می‌باشد. الکترودهای یون گزین نیز از این مقوله جدا نیستند که در زیر بعضی از آن‌ها آورده شده است [۱۳]: