دانشگاه تربیت معلم

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان
ساخت الکترود انتخابگر یون نقره با استفاده از یك لیگاند جدید
و
استخراج و اندازه‌گیري داروي سیپروهپتادین به روش استخراج فاز جامد

استاد راهنما

دکترمحمد حسین مشهدی زاده

نگارش

زکیه خوبي آراني

شهریور ۱۳۸۷

Tarbiat Moallem University

Faculty of Chemistry

Thesis for Master of Science Degree in Analytical Chemistry

Title

Preparation of a Silver Selective Membrane Electrode Based on a Recently Synthesized Ligand and Extraction and Determination of Cyproheptadine Hydrochloride by Solid Phase Extraction

Supervisor
Dr. Mohammad Hosein Mashhadizadeh

Student
Zakieh Khoobi Arani

September 2008

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

چکیده

فصل اول: ساخت الکترود انتخابگر یون نقره با استفاده از یک لیگاند جدید (1و'1- تیا-بیس-]1- (کلرواتان-2-استامید-α-اکسی)[نفتول) 1

بخش اول: مشخصات و ویژگی‌های الکترودهای انتخابگر یون 2

1-1-1- مقدمه 3

1-1-2- تاریخچه الکترودهای انتخابگر یون 5

1-1-3- اجزاء تشکیل‌دهنده غشا مایع 7

1-1-3-1- حامل یا یون‌دوست 7

1-1-3-2- حلال غشا یا نرم‌کننده 8

1-1-3-3- ماتریس پلیمری 10

1-1-3-4- افزودنی‌های یونی 11

1-1-4- ویژگی‌های پاسخ الکترودهای غشای مایع انتخابگر یون.....12

1-1-4-1- مکانیسم پاسخ 12

1-1-4-2- گزینش‌پذیری 16

1-1-4-3- حدتشخیص 17

1-1-3-4-1-1- حد تشخیص پایین 18
1-1-3-4-1-2- حد تشخیص بالا 19
1-1-4-4- زمان پاسخ 20
1-1-4-5- طول عمر الکترود 21
1-1-5- مختصری از کاربردهای نقره، روش‌های اندازه‌گیری و الکترودهای انتخابگر آن 12
بخش دوم: تهیه الکترود غشای مایع انتخابگر یون نقره 24
1-2-1- واکنشگرها و مواد 25
1-2-2- دستگاه‌های استفاده شده 25
1-2-3- ساخت الکترود 26
1-2-4- روش انجام آزمایش و اندازه‌گیری EMF 26
1-2-5- تهیه محلول ویتامین B1 و اندازه گیری محتوای آن در قرص 27
1-2-5-1- تهیه محلول قرص 27
1-2-5-2- اندازه‌گیری محتوای قرص 27
1-2-6 - نتایج و بررسی آنها 27
1-2-6-1- بهینه‌سازی ترکیب غشا 28
1-2-6-2- آماده‌سازی الکترود 30
1-2-6-3- گستره اندازه‌گیری 31
1-2-6-4- اثر pH 31
1-2-6-5- تعیین ضرایب گزینش‌پذیری 33

1-2-6-6- زمان پاسخ 36
1-2-6-7- طول عمر الکترود 36
1-2-6-8- کاربرد تجزیه‌ای 37
1-2-7- مقایسه بعضی الکترودهای غشایی انتخابگر نقره قبلاً گزارش شده با پروژه حاضر.....38
1-2-8– نتیجه‌گیری 93
فصل دوم: استخراج و اندازه‌گیری داروی سیپروهپتادین به روش استخراج فاز جامد 40
بخش اول: آشنایی با استخراج فاز جامد.....41
2-1-1- مقدمه 42
2-1-2- تاریخچه و معرفی روش استخراج با فاز جامد 42
2-1-3- اساس روش استخراج با فاز جامد 44
2-1-4- عوامل مؤثر در کارایی یک فرآیند استخراج با فاز جامد.....46
2-1-4-1- خصوصیات آنالیت 46
2-1-4-2- خصوصیات بافت.....46
2-1-4-3- گزارش‌های ارائه شده برای نمونه در سیستم‌هایHPLC 46
2-1-4-4- اطلاع از نوع مکانیسم‌های مؤثر در بازداری گونه‌ها.....46
2-1-5- مکانیسم‌های برهم‌کنش در جاذب‌ها.....48
2-1-6- انواع جاذب‌ها در استخراج با فاز جامد.....50
2-1-6-1- جاذب‌های کلاسیک 51
2-1-6-2- فازهای ساکن پلیمری 51

2-1-6-3- فازهای پیوندی.....52
2-1-7- جنبه‌های عملی روش 53
2-1-7-1- ریز ستون‌ها.....54
2-1-7-2- کارتریج‌ها و سرنگ‌های یکبار مصرف 54
2-1-7-3- دیسک‌ها 54
2-1-8- گزینش‌پذیری در SPE 55
2-1-9- روش‌های انجام استخراج با فاز جامد 57
2-1-10- موارد استفاده از فازهای جامد 58
2-1-10-1 تغلیظ نمونه‌های شامل غلظت بسیار کم آنالیت 58
2-1-10-2- تمیز کردن نمونه 58
2-1-10-3- نگهداری و ذخیره سازی نمونه ها 58
2-1-10-4- حفاظت از سیستم های تجزیه ای.....58
2-1-10-5- انجام فرآیند مشتق سازی.....59
2-1-10-6- جداسازی دسته های مشابه نمونه 59
2-1-11- پیشرفت‌های اخیر در استخراج با روش SPE.....59
2-1-11-1- استفاده از نانوتیوب‌های کربن به عنوان جاذب SPE.....59
2-1-11-2- SPE با گزینش‌پذیری بسیار بالا 61
2-1-12- استخراج فاز جامد داروها 62
2-1-13- معرفی سیپروهپتادین (CPH) و آشنایی با روش‌های اندازه‌گیری آن 64

2-1-13-1-1- موارد مصرف 65
2-1-13-1-2- مکانیسم اثر 65
2-1-13-1-3- فارما کونتیک 66
2-1-13-1-4- عوارض جانبی 66
2-1-13-1-5- روش‌های اندازه‌گیری سیپروهپتادین 66
بخش دوم: استخراج فاز جامد داروی سیپروهپتادین 69
2-2-1- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده 70
2-2-2- تهیه محلول‌های اولیه 70
2-2-3- تهیه نمونه قرص سیپروهپتادین هیدرو کلراید 71
2-2-4- انتخاب طول موج مناسب برای اندازه‌گیری‌های جذب 71
2-2-5- رسم منحنی کالیبراسیون 72
2-2-6- روش کار استخراج فاز جامد داروی سیپروهپتادین 72
2-2-6-1- آزمایش اولیه جهت بررسی توانایی ستون جامد در بازداری دارو 72
2-2-6-2- روش انجام آزمایش 74
2-2-7- بحث و نتیجه‌گیری 74
2-2-7-1- بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر در پیش تغلیظ داروی سیپروهپتادین 74
2-2-7-1-1- بهینه‌سازی نوع حلال شوینده 74
2-2-7-1-2- بهینه‌سازی مقدار پرکلرات سدیم در حلال شوینده 76
2-2-7-1-3- بهینه‌سازی حجم حلال شوینده 77

2-2-7-1-4- بهینه‌سازی pH محلول نمونه 78
2-2-7-1-5- انتخاب سرعت جریان شوینده 80
2-2-7-1-6- بهینه‌سازی سرعت جریان عبور نمونه از دیسک 80
2-2-7-2- کارایی تجزیه‌ای روش 81
2-2-7-2-1- اندازه‌گیری حجم حد و تعیین فاکتور تغلیظ 81
2-2-7-2-2- تعیین حد تشخیص روش 82
2-2-7-2-3- تعیین محدوده خطی بودن روش 83
2-2-7-2-4- تکرارپذیری روش 84
2-2-7-3- تعیین ظرفیت نگهداری دیسک اصلاح شده 84
2-2-7-4- بررسی اثر مزاحمت‌ها در استخراج داروی سیپروهپتادین 84
2-2-7-5- کاربرد روش برای نمونه حقیقی 85
2-2-7-6- نتیجه‌گیری 86
مراجع 87

1-1-1- مقدمه

روش‌های الکتروشیمیایی شامل روش‌هایی از قبیل پتانسیومتری، ولتامتری، آمپرومتری، کولومتری و اخیراً اسکن‌های الکتروشیمیایی میکروسکوپی (SECM)[1] می‌باشند[1].

برای اجرای تمام روش‌های الکتروشیمیایی تشکیل پیلی با استفاده از محلول آزمایشی و دو الکترود ضروری است. در اغلب موارد یکی از دو الکترود به کار رفته در ساختمان پیل الکترود شاهد بوده که دارای پتانسیلی ثابت و مستقل از ترکیب محلول مورد آزمایش است. الکترود دیگر که پتانسیل آن، نماینده فعالیت یون معینی در محلول می‌باشد الکترود شناساگر نامیده می‌شود و پتانسیومتری اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین این دو الکترود شناور در محلول آزمایش می‌باشد.

الکترودهای شناساگر به دو دسته تقسیم می‌شوند:

1- الکترودهای فلزی

از الکترودهای فلزی می‌توان الکترودهای نوع اول، نوع دوم و الکترودهای اکسایشی کاهشی را نام برد.

2- الکترودهای غشایی

الکترودهای غشایی هم در اصول و هم در طرح با الکترودهای فلزی تفاوت دارند. فعالیت الکترودهای غشایی از رفتار ویژه غشا در تبادل یونهای مختلف نشأت می‌گیرد و بر اختلاف پتانسیل بین محلول‌های قرار گرفته در دو سوی غشا استوار است.

با توجه به ماهیت متفاوت غشاهای به کار رفته در ساختمان الکترودهای غشایی، می‌توان آنها را به 5 دسته تقسیم‌بندی نمود:

1. الکترودهای شیشه‌ای
2. الکترودهای با غشای جامد
3. الکترودهای با غشای مایع
4. حسگرهای گازی
5. الکترودهای آنزیمی و حسگرهای زیستی[2]

---

۱) Scanning electrochemical microscopy
۲) Biosensors

الکترودهای با غشای مایع متشکل از یک غشای فعال انتخابگر یون (یون‌گزین) هستند که به انتهای یک لوله پلاستیکی یا شیشه‌ای چسبانده شده است. یک محلول استاندارد از یون مورد نظر (محلول درونی) در این لوله ریخته شده و یک الکترود مرجع در این محلول استاندارد قرارگرفته است. محلول درونی الکترود علاوه بر ثابت نگه‌داشتن فعالیت یون مورد نظر در مجاورت غشا گاهی به عنوان محلول الکترود مرجع نیز عمل می‌کند. متداول‌ترین نوع غشا که عمده ترین بخش تحقیقات در این زمینه را به خود اختصاص داده است غشاهای مایع مبتنی بر ماتریس پلیمری می‌باشند.

انواع مختلفی از غشاهای جامد نیز ابداع شده که مهم‌ترین و پرکاربردترین آن الکترود شیشه‌ای برای اندازه‌گیری pH می‌باشد.

حسگرهای گازی گروه دیگری از حسگرهای غشایی می‌باشند. این وسایل الکترود نیستند بلکه سلول‌های الکتروشیمیایی متشکل از یک الکترود انتخابگر یون و یک الکترود مرجع قرار گرفته در یک محلول درونی می‌باشند که توسط یک غشای گازتراوا نگه داشته می‌شود. گاز مورد نظر در نمونه از طریق غشای گازتراوا نفوذ نموده و واکنشی شیمیایی را در الکترولیت بین این غشا و الکترود انتخابگر یون انجام می‌دهد و باعث افزایش یا کاهش فعالیت گونه‌ای می‌شود که الکترود غشایی به آن حساس است.

الکترودهای آنزیمی نوع دیگری از الکترودهای غشایی هستند که در آنها گزینش‌پذیری آنزیم با گزینش‌پذیری الکترودهای انتخابگر یون یا حسگرهای گاز آمیخته شده و روشی بسیار ویژه در تشخیص و اندازه‌گیری گونه‌های زیستی ایجاد می‌کند[2و3].

امروزه برای نزدیک به پنجاه مولکول، آنیون و کاتیون الکترودهای غشایی تهیه شده که به نام کلی "الکترودهای انتخابگر یون[1]" نامیده می‌شوند.

کاربرد الکترودهای انتخابگر یون معمولاً در تعیین فعالیت یونها و مولکولها به روش پتانسیومتری مستقیم است. لذا به شرح خلاصه‌ای از پتانسیومتری مستقیم می‌پردازیم.

یکی از متداول‌ترین روشهای الکتروشیمیایی تجزیه‌ای روش پتانسیومتری مستقیم است. در این روش از یک پتانسیومتر با امپدانس (مقاومت) داخلی بالا استفاده می‌شود که قرائت مستقیم مقادیر pM یا pX را با استفاده از الکترود انتخابگر یون و یا دیگر الکترودهای شناساگر میسر می‌کند.

$$\Delta E = E_{\text{شناساگر}} - E_{\text{شاهد}}$$

۱) Ion selective electrode

به دلیل مقاومت بالای دستگاه اندازه‌گیری، جریانی که در پتانسیومتری مستقیم از مدار می‌گذرد بسیار ناچیز است. از این رو این روش را پتانسیومتری با جریان صفر نیز می گویند.

در این روش ابتدا پاسخ الکترود نسبت به یک محلول استاندارد سنجیده می‌شود سپس فعالیت نمونه مجهول با مقایسه پاسخ الکترود به محلول مجهول، نسبت به محلول استاندارد به‌دست می‌آید.

در روش پتانسیومتری مستقیم نکات زیر قابل توجه است:

- پتانسیل اتصال مایع که در بسیاری از موارد از آن صرف‌نظر می‌شود. در برخی موارد پتانسیل اتصال مایع برای محلول شاهد و محلول آزمایشی یکسان نیست که در اینصورت مداخله آن در پتانسیل اندازه‌گیری شده باید مورد توجه قرار گیرد.

- الکترودهای انتخابگر یون در محدوده معینی از فعالیت پاسخگو هستند و فعالیت نمونه مجهول باید در محدوده پاسخگویی الکترود انتخابگر یون باشد.

- تأثیر حضور یون‌های مزاحم در پتانسیومتری مستقیم باید ذکر شود.

- در پتانسیومتری مستقیم فعالیت یون‌های آزمایشی به‌دست می‌آید. پس در محلول‌های با قدرت یونی بالا فعالیت یون‌ها از غلظت آنها فاصله‌ی زیادی پیدا می‌کند. بنابراین تأثیر نیروی یونی را باید در اندازه‌گیری به حساب آورد.

1-1-2- تاریخچه الکترودهای انتخابگر یون

قدیمی‌ترین و متداول‌ترین الکترود غشایی انتخابگر یون الکترود شیشه است که نخستین بار در سال 1906 توسط کرمر[1] برای اندازه‌گیری فعالیت H^+ در محلول‌ها به کار گرفته شد[4].

کولتوف در سال 1937 از الکترودهای انتخابگر یون استفاده می‌کرد ولی تا هنگام نشر مقاله‌های پونگور[2] در سال 1961 توجه کمی به آنها معطوف شد. در سال 1964 پرسمان[3] و مور[4] کشف کردند که برخی آنتی بیوتیک‌ها نقش انتقال یون در میتوکندری را دارند[5]

۱) Cremer
۲) Pungor
۳) Pressman
۴) Moor

به دنبال آن در سال 1966 سیمون[1] و استفان[2] نخستین الکترودهای انتخاب‌گر یون بر پایه حامل‌های خنثی (آنتی بیوتیک‌ها) را طراحی کردند و ثابت کردند که این آنتی بیوتیک‌ها در محیط خارجی گزینش‌پذیری مشابه با محیط داخلی سلول را دارند[6-8].

در همان زمان پلی اترهای حلقوی و ترکیبات هتروسیکل بزرگ توسط پدرسن[3] و لهن[4] سنتز شدند که این ترکیبات می‌توانند به عنوان کمپلکس دهنده با یونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی برهم‌کنش گزینش پذیر داشته باشند[9-11].

توسعه گسترده در زمینه ساخت الکترودهای انتخابگر یون از زمانی آغاز شد که غشاهای حاوی حلال پلیمری[5] معرفی شدند[12-14]. اولین الکترود انتخابگر یون بر اساس غشا پلی وینیل کلراید برای اندازه‌گیری یون کلسیم در آب آشامیدنی در سال 1970 ساخته شد[15]. هنوز هم PVC به عنوان یک بستر استاندارد برای تهیه الکترودهای انتخابگر یون مورد استفاده قرار می‌گیرد. در طول سی سال گذشته کاربرد الکترودهای انتخابگر یون متکی بر حامل‌ها به مقدار زیادی افزایش یافته و الکترودهای انتخابگر یون برای بیشتر از 50 یون مختلف معرفی شده‌اند و میکروالکترودها برای اندازه گیری در بافتهای زنده پا به عرصه وجود گذاشتند.میکروالکترودهای انتخابگر یون غشای مایع به‌طور کامل جایگزین میکروالکترودهای غشای شیشه‌ای و حالت جامد اولیه شده و به عنوان مهمترین پیشرفت از دیدگاه کاربرد عملی و موفقیت تجاری، پتانسیومتری تکنیک استاندارد برای تجزیه کلینیکی یونهای Na^+، K^+، Ca^{2+} و Cl^- شده است. علاوه بر کاربردهای کلینیکی الکترودهای انتخاب گر یون در بسیاری از زمینه‌ها همچون تجزیه‌های محیطی و زیست محیطی، پاتولوژی، فیزیولوژی و کنترل کیفیت نیز به کار می‌روند. اغلب توسط آنها حتی در یک مخلوط پیچیده، یون ویژه‌ای را می‌توان طی چند ثانیه اندازه‌گیری کرد.

---

۱) Simon
۲) Stefanac
۳) Pedersen
٤) Lehn
٥) Solvent polymeric membrane

1-1-3- اجزاء تشکیل‌دهنده غشا مایع

در الکترودهای غشا مایع، غشا یک فاز آلی است که بین محلول داخلی و خارجی قرار می‌گیرد. اجـزاء تشکیل دهنده غشا مایع در الکترودهای انتخابگر یون عبارتند از:

1. حامل یا یون‌دوست[1]
2. حلال غشا یا نرم‌کننده[2]
3. ماتریس یا بافت پلیمری[3]
4. در صورت لزوم یک افزودنی یونی[4]

در ادامه ویژگی‌ها و نقش هر یک از این اجزا در غشا مورد بررسی قرار می‌گیرد:

1-1-3-1- حامل یا یون‌دوست

یون‌دوست جزء اصلی و کلیدی یک الکترود انتخابگر یون می‌باشد. یون‌دوست‌هـا معمـولاً لیگانـدهای باردار یا بدون باری هستند که الکترود را نسبت به یون موجود در نمونه حساس می‌کنند .برای اینکه یـون‌هـا بتوانند به داخل غشا بروند و اختلاف پتانسیل بین دو طرف غشا به‌وجود آورند احتیاج به حامل‌هـایی دارنـد که به راحتی یون‌ها را بین دو فاز آبی و آلی انتقال دهند. این عامل کمپلکس دهنده، چربی‌دوست می‌باشد کـه می‌تواند به طور برگشت پذیر با یون‌ها پیوند ایجاد کند[16].

یک یون‌دوست باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:[17و18]

1. قادر به تشکیل گزینشی کمپلکس با یون اصلی باشد.
2. نسبت به سایر کاتیون‌ها و آنیون‌ها پاسخ‌ده نباشد.
3. ثابت پایداری کمپلکس تشکیل شده باید در اندازه مناسبی باشد، نه آنقدر کوچک باشد که حساسیت غـشا نسبت به یون شرکت کننده در تشکیل کمپلکس کم باشد و نه آنقدر بزرگ باشد که واکنش تشکیل کمپلکس برگشت‌ناپذیر باشد.

---

۱) carrier or ionophore
۲) plasticizer
۳) polymeric matrix
٤) Ionic additive

4. سینیتیک انتقال یون بین فاز آبی و غشا و همچنین تشکیل کمپلکس با لیگاند باید سریع و برگشت‌پذیر باشد. سرعت انتقال یون بر زمان پاسخ الکترود[19] و شیب آن[20] و ضریب گزینش‌پذیری تأثیر دارد.
5. چون ترکیبات غشا از جمله یون‌دوست، در بستر پلیمری قرار دارند بنابراین باید به‌قدر کافی آب‌گریز باشند تا از خروج آنها از غشا جلوگیری شود. می‌توان با اتصال لیگاند به بافت پلیمری یا با افزودن گروه‌های غیر قطبی بزرگ در اطراف سایت‌های اتصال دهنده، یون‌دوست را درون فاز غشا نگاه داشت و طول عمر الکترود را افزایش داد.
6. برای اینکه یون‌دوست‌ها بتوانند در غشا موثر واقع شوند باید ساختار و شکل ساختمانی یون‌دوست، میزان قطبیت، اندازه یون‌دوست، گروه‌های الکترون‌دهنده و گیرنده بر روی یون‌دوست، آرایش گروه‌های قطبی و ... بررسی شده و مورد توجه قرار گیرد. مثلاً برای کاتیون‌های قلیایی و قلیایی خاکی گروه‌های مناسب شامل اتم‌های اکسیژن (اتری و یا کربونیلی) به شکل آمید، استر، کتون یا کربوکسیلیک اسید و برای یون‌های فلزات عناصر واسطه گروه‌های مناسب شامل هترو اتم‌ها مثل نیتروژن و گوگرد می‌باشد.

آرایش این گروه‌ها باید به گونه‌ای باشد که یک حفره قطبی و به اندازه‌ی کافی سخت برای ماکزیمم گزینش‌پذیری ایجاد کند و سطحی از جاذبه یون‌دوقطبی و حلال پوشی اجزاء با پایداری لازم برای تشکیل کمپلکس را فراهم نماید[21].

نه تنها ترکیبات کمپلکس‌دهنده، بلکه ترکیباتی که در یک واکنش برگشت‌پذیر پیوند کووالانسی تشکیل می‌دهند، در صورتی که از تعادلی با سرعت کافی برخوردار باشند می‌توانند به عنوان یون‌گزین مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان مثال می‌توان به تری فلوئورو استوفنون به عنوان حسگر کربنات، یا حسگر حساس به گاز کربن دی اکساید با حامل بنزآلدئید اشاره کرد[22و23].

در مجموع اسیدها و بازهای چربی‌دوست می‌توانند به عنوان حامل‌های انتخابگر باردار یا خنثی برای H^+ عمل کنند، pk_a آنها در داخل غشا محدوده اندازه‌گیری را مشخص می‌کند.

1-1-3-2- حلال غشا یا نرم‌کننده

نرم‌کننده‌ها مواد چربی‌دوست و مایعی هستند که اجزاء غشا را در خود حل کرده و موجب می‌شوند تا غشا دارای خاصیت فیزیکی مناسب شود و اجزاء آن تحرک بیشتری داشته باشند[24].

غشاهای پلیمری مایع که در حسگرهای یونی استفاده می‌شوند معمولاً دارای حدود PVC %30w/w و%60 w/w حلال غشا هستند.

نرم‌کننده باید دارای خصوصیاتی از قبیل موارد زیر باشد:

1. ویسکوزیته کافی
2. چربی‌دوستی زیاد
3. پایداری شیمیایی
4. بی‌اثر بودن نسبت به تشکیل کمپلکس‌های حامل یون و همچنین نداشتن گروه‌های عاملی که بتوانند پروتونه یا دپروتونه شوند.
5. داشتن ثابت دی‌الکتریک مناسب
6. سمیت کم و سازگاری با محیط زیست

به طور کلی نرم‌کننده‌ها بر خصوصیات غشا به صورت زیر تأثیر می‌گذارند:

1. کاهش مقاومت غشا: افزودن نرم‌کننده باعث افزایش تحرک اجزاء و کاهش مقاومت غشا می‌شود و هنگامی که مقدار حلال غشا کاهش می‌یابد مقاومت غشا به سرعت افزایش می‌یابد.
2. پایداری فیزیکی و انعطاف‌پذیر کردن غشا
3. تأثیر بر گزینش‌پذیری الکترود: در صورتی که غشا تنها دارای یک تعویض‌کننده یون بوده و با هیچ یونی برهم‌کنش گزینشی نداشته باشد، گزینش‌پذیری توسط اختلاف بین انرژی‌های آزاد و استاندارد یون‌ها در فازهای آلی و آبی تعیین می‌شود که فقط تحت تأثیر نرم‌کننده‌اند.

در حلال‌های با قطبیت بیشتر یون‌های سه ظرفیتی نسبت به یون‌های دو ظرفیتی و یون‌های دو ظرفیتی نسبت به یون‌های تک ظرفیتی ترجیح داده می‌شوند.

4. تأثیر بر گستره اندازه‌گیری (حد تشخیص بالا و پایین): تغییر قطبیت نرم‌کننده می‌تواند حد تشخیص را کاهش یا افزایش دهد.
5. تشکیل زوج یون[1]ها: تشکیل زوج یون‌ها بین یون‌های کمپلکس شده و یون‌های همراه[2] چربی‌دوست در غشاهای قطبی قابل صرف‌نظرکردن می‌باشد، در حالی که در غشاهای غیرقطبی تشکیل این‌گونه زوج یون‌ها و یا ترکیبات کئوردینانسی ممکن است شیب منحنی پاسخ را تحت تأثیر قرار دهد[25-27].

---

۱) Ion pair
۲) Counter ion

همچنین تشکیل زوج یون‌ها باعث کاهش گزینش‌پذیری غشا می‌شوند چون غلظت یون‌های کمپلکس نشده را کاهش داده و بنابراین اثری مشابه افزایش ثابت تشکیل کمپلکس ایجاد می‌کند.

1-1-3-3- ماتریس پلیمری

پلیمرها به عنوان یک بافت همگن در برگیرنده‌ی اجزاء غشا می‌باشند که اولین بار با حامل‌های باردار مورد استفاده قرار گرفتند[28و29].

مناسب بودن یک بافت پلیمری توسط پارامترهای زیر سنجیده می‌شود:

1. پایداری مکانیکی
2. پایداری شیمیایی
3. بی‌اثر بودن شیمیایی
4. عدم وجود حفره یا منفذ در سطح غشا حاصل
5. پایین بودن مقاومت الکتریکی غشا تشکیل شده
6. سازگاری با محیط زیست

همانطور که گفته شد معمولاً غشاهای پلیمری حاوی حدود PVC %30w/w و w/w% 60 نرم‌کننده می‌باشند. با افزایش نسبت PVC ، افزایش قابل ملاحظه‌ای در مقاومت ویژه غشا مشاهده می‌شود [30]. در مقایسه، گزینش‌پذیری و شیب پاسخ الکترود در محدوده نسبت PVC بررسی شده بدون تغییر می‌ماند.

برای یک پلیمر به عنوان ماتریس حسگر، علاوه بر داشتن حلالیت لازم، فاکتور مهم، داشتن دمای انتقال شیشه‌ای[1] (Tg) زیر دمای اتاق است[31]. به همراه پلیمرهایی که Tg بالایی دارند(مثلاً PVC با جرم مولکولی بالا: $Tg \approx 80°C$) استفاده از نرم‌کننده ضروری است اما پلیمرهایی که Tg پایین دارند (مثل پلی‌اورتان‌های نرم) بدون نرم‌کننده قابل استفاده بوده و در نتیجه اشکال رهاشدن نرم‌کننده برطرف می‌شود اما به طور همزمان قابلیت اصلاح گزینش‌پذیری به وسیله تغییر نرم‌کننده از دست می‌رود.

---

۱) Glass transition temperature

1-1-3-1-4- افزودنی‌های یونی

برای اینکه یک الکترود انتخابگر یون، پاسخ نرنستی مناسبی داشته باشد، لازم است که غشا، خاصیت نفوذپذیری[1] داشته باشد یا به عبارت دیگر تا حد امکان از ورود یون‌های همراه و با بار مخالف به داخل غشا ممانعت به عمل آورد. حتی اگر الکترود به علت ناخالصی‌های یونی که در غشا وجود دارد پاسخ مناسبی نیز ایجاد نماید، بهتر است نمکی از یک یون چربی‌دوست نیز در داخل غشا وجود داشته باشد. به عنوان مثال افزایش نمکی مانند سدیم تترافنیل بورات(NaTPB) به الکترودهای انتخابگر کاتیون به این دلیل است که مزاحمت‌های آنیونی ناشی از حضور آنیون‌های چربی‌دوست نظیر تیوسیانات و پرکلرات را کاهش دهد[32]. در ضمن حضور این مواد باعث کاهش مقاومت الکتریکی غشا می‌گردد که به خصوص در میکروالکترودها بسیار اهمیت دارد[30].

از آنجا که حامل‌های خنثی در حالت کمپلکس نشده خنثی هستند و کمپلکس آنها باری مشابه بار یون آنالیت دارد، غشاهای مربوطه به افزودن یونهای چربی‌دوست با بار مخالف نیاز دارند تا نفوذپذیری انتخابی را تضمین کنند. اما در صورت وجود حامل های باردار، بدون حضور جایگاه تعویض یون نیز نفوذپذیری و شیب نرنستی قابل دستیابی است[33]. زیرا خود حامل دارای خصوصیت مبادله‌کنندگی می‌باشد و نفوذپذیری را تأمین می‌کند. در این مورد حضور افزودنی با بار موافق یون اصلی می‌تواند سودمند باشد[34 و 35].

به طور کلی گزینشی بودن تشکیل کمپلکس با یون، تنها با غشای دارای افزودنی یونی کامل می‌گردد. معمولاً اگر غشا مبتنی بر حامل خنثی باشد، جایگاه یونی با بار مخالف یون اصلی و اگر غشا مبتنی بر حامل باردار باشد، جایگاه یونی با بار موافق یون اصلی به کار برده می‌شود. در مورد حامل‌هایی که می‌توانند به هر دو صورت باردار یا خنثی عمل کنند، با انتخاب یون‌گزین مناسب و یا تغییر pH می‌توان یکی از دو حالت را انتخاب نمود. به عنوان مثال استرهای اورگانو فسفریک در غشاهای انتخابگر کلسیم به عنوان حامل باردار عمل می‌کنند[36].

وجود افزودنی‌ها، همچنین بر پایداری و طول عمر الکترودها موثر هستند، به طوری که تجزیه شدن آنها توسط نور، اسیدی نمودن محیط و حضور اکسنده‌ها باعث کاهش عمر غشا می‌شود و با به کار بردن افزودنی‌های دارای استخلاف بیشتر می‌توان پایداری غشا را افزایش داد.

---

۱) permselectivity

مقاومت الکتریکی غشا را با اضافه کردن نمکی از دو یون چربی‌دوست می‌توان کاهش داد[37]. چنین نمک‌هایی به هیچ وجه دارای خصوصیت مبادله یون نیستند و می‌توان آنها را حتی با نسبت‌های بیشتر از یون‌گزین نیز به کار برد.

1-1-4- ویژگی‌های پاسخ الکترودهای غشای مایع انتخابگر یون

1-1-4-1- مکانیسم پاسخ

از مواردی که همیشه مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است، چگونگی پاسخ الکترودهای انتخابگر یون است. در ابتدا پدیده‌ی انتقال برای توجیه پاسخ الکترود استفاده شد. ولی با توجه به کوتاهی زمان پاسخ و منتقل نشدن یون‌ها توسط غشا از محلول درونی به آب مقطر، این پدیده با مشکل روبه‌رو شد[38]. ولی هنوز هم بعضی از شیمیدانان تجزیه مکانیسم این الکترودها را با پدیده انتقال توجیه می‌کنند[39]. اما به کمک طیف مادون قرمز ثابت شده است که یون‌های محلول می‌توانند به فاصله‌ی 5-10 نانومتر در غشا نفوذ کنند و این موضوع امکان انتقال یون از فاز غشا به طریق انتقال را رد می‌کند[40-42]. بدین ترتیب پژوهشگران مکانیسم الکترودهای انتخابگر یون را بر اساس جذب سطحی شیمیایی[1] بیان کرده‌اند که در اثر این پدیده، اختلاف پتانسیل بر روی سطوح غشا ایجاد می‌شود[41].

الکترودهای غشایی انتخابگر یون در یک سل الکتروشیمیایی همانند شکل1-1-1- در شرایط جریان صفر مورد بررسی قرار می‌گیرند. شمای کلی سل به صورت زیر است:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2, KCl(sat) \mid \text{محلول داخلی} \mid \text{غشا} \mid \text{نمونه} \mid \text{الکترولیت پل} \mid KCl(sat), AgCl \mid Ag$$

نیروی محرکه(emf[2]) این پیل مجموع چندین پتانسیل مجزاست. بسیاری از آنها مستقل از غلظت نمونه‌اند و emf اندازه‌گیری شده را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$emf = E_{const} + E_J + E_M \qquad (1\text{-}1\text{-}1)$$

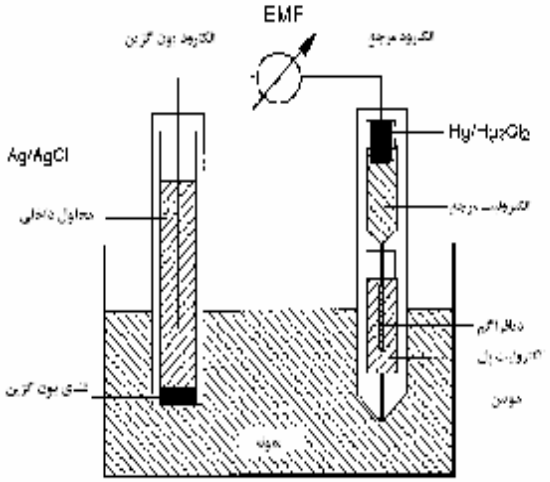
که در آن E_M پتانسیل غشا و E_J پتانسیل اتصال مایع است که از اتصال الکترود مرجع و محلول‌های حاوی گونه تجزیه‌ای در محل پل نمکی حاصل می‌شود. البته مقدار E_J را در شرایط کاملاً مشخص، می‌توان

---

۱) Surface chemisorption
۲) Electromotive force

کوچک و تقریباً ثابت نگه داشته و یا مقدار آن را با استفاده از رابطه هندرسون[1][43] محاسبه نمود. باید توجه داشت که پتانسیل اتصال مایع است که مانع اندازه‌گیری صحیح فعالیت یک تک یون بوسیله الکترودهای انتخابگر یون می‌شود. بنابراین نباید نقش الکترود مرجع در اندازه‌گیری پتانسیل کل نادیده گرفته شود[44].

E_M متشکل از پتانسیل‌های مرز فازی[2] در دوسطح مشترک غشا با محلول‌های دوطرف و پتانسیل نفوذی[3] داخل غشای انتخابگر یون است.



شکل1-1-1- نمودار شمایی یک الکترود غشایی، مدار اندازه‌گیری و ساختار سلول

پتانسیل نفوذی در صورتی اهمیت پیدا خواهد کرد که یون‌ها دارای شیب غلظتی[4] و تحرک یونی متفاوت در غشا باشند، در غیر این‌صورت صفر بوده و در اکثر موارد قابل صرفنظر کردن می‌باشد[16]. برای اینکه هیچ اختلاف غلظتی در بین نقاط مختلف غشا وجود نداشته باشد و بتوان پتانسیل نفوذ را صفر فرض کرد الکترود قبل از استفاده برای یک فاصله زمانی معین تحت آماده سازی[5] قرار می گیرد تا غشا از یون‌ها اشباع گردد. بنابراین پتانسیل غشا به صورت زیر بیان می‌شود:

$$E_M = E_{const} + E_{PB} \qquad (2\text{-}1\text{-}1)$$

که در آن E_{PB} پتانسیل مرز فازی در سطح مشترک نمونه غشا است که از بررسی‌های ترمودینامیکی بنیادی به صورت زیر قابل محاسبه است.

---

۱) Henderson
۲) Phase boundary potential
3) Diffusion potential
٤) Concentration gradient
٥) Conditioning

پتانسیل الکتروشیمیایی یون I ، $\tilde{\mu}$ ، برای فاز آبی (غشا) به ترتیب به صورت زیر نوشته می‌شود[16]:

$$\tilde{\mu}(aq) = \mu(aq) + zF\phi(aq) = \mu^{o}(aq) + RT\ln a_{I}(aq) + zF\phi(aq) \qquad (3\text{-}1\text{-}1)$$

و برای فاز آلی می‌توان نوشت:

$$\tilde{\mu}(org) = \mu(org) + zF\phi(org) = \mu^{o}(org) + RT\ln a_{I}(org) + zF\phi(org) \qquad (4\text{-}1\text{-}1)$$

در این روابط، μ پتانسیل شیمیایی است (μ^{o}تحت شرایط استاندارد)، Z باریون و a_I فعالیت یون کمپلکس نشده I ، ϕ پتانسیل الکتریکی و R ، T و F به ترتیب ثابت عمومی گازها، دمای مطلق و ثابت فارادی می‌باشند.

اگر انتقال یون در سطح مشترک و فرآیند تشکیل کمپلکس به قدری سریع باشندکه تعادل در سطح مشترک برقرار گردد، دراینصورت پتانسیل الکتروشیمیایی هر دو فاز برابراست. در نتیجه رابطه ساده زیر برای پتانسیل مرز فازی به‌دست خواهد آمد:

$$E_{PB} = \Delta\phi = -\frac{\mu^{o}(org) - \mu^{o}(aq)}{zF} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{I}(aq)}{a_{I}(org)} \qquad (5\text{-}1\text{-}1)$$

معادله بالا می‌تواند به عنوان یک معادله مبنا برای توضیح رفتار غشاهای الکترود یون‌گزین استفاده شود.با جایگزینی این معادله در معادله(1-1-2) خواهیم داشت:

$$E_{M} = E_{const} + E_{PB} = E_{const} - \frac{\mu^{o}(org) - \mu^{o}(aq)}{zF} - \frac{RT}{zF}\ln a_{I}(org) + \frac{RT}{zF}\ln a_{I}(aq) \qquad (6\text{-}1\text{-}1)$$

اگر $a_I(org)$ بوسیله نمونه تغییر نکند، پتانسیل غشا تنها به فعالیت یون اصلی نمونه بستگی دارد و پتانسیل کلی الکترود به معادله معروف نرنست تبدیل می‌شود.

$$E_{M} = E^{o} + \frac{RT}{zF}\ln a_{I}(aq) \qquad (7\text{-}1\text{-}1)$$

بر اساس معادله(1-1-6) در صورتی الکترود دارای پاسخ یا شیب نرنستی است که ترکیب لایه سطحی غشا در تماس با نمونه ثابت نگه داشته شود.کمپلکس شدن حامل چربی‌دوست با یون مورد نظر بر مقدار فعالیت و در نتیجه بر پتانسیل مرزی اثر می‌گذارد. به علت کمپلکس شدن قوی، غلظت یون آزاد در غشا نسبت به غلظت کمپلکس شده در غشا ناچیز خواهد بود. بنابراین غلظت حامل و فعالیت یون آزاد در غشا با یکدیگر نسبت عکس دارند، البته در الکترودهای معمولی که دارای دو فصل مشترک غشا محلول هستند