

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۱۱۰۵۵۸۴
۸۷/۱۴۲۶

دانشگاه تهران

دانشکده شیمی

طراحی و ساخت الکتروود یون گزین برای یون هلمیوم با استفاده
از یک لیگاندشیف باز

نگارش:

رضا نعمتی جوشقانی

اساتید راهنما:

جناب آقای دکتر محمد رضا گنجعلی

جناب آقای دکتر پرویز نوروزی

استاد مشاور:

سرکار خانم دکتر شمیرانی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

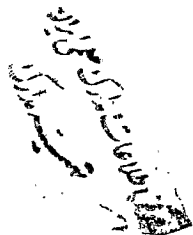
در

رشته شیمی تجزیه

آذر ۱۳۸۷

۱۱۰۵۸۴

۱۱۷ / ۱۵





جمهوری اسلامی ایران
دانشگاه تهران

شماره _____
تاریخ _____
پیوست _____

اداره کل تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب ^{پروفسور} ~~استاد~~ ^{مستعد} می شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه / رساله حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مآخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه / رساله قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. در صورت اثبات تخلف (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پردیس / دانشکده / مرکز دانشگاه تهران می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو

امضاء ^{پروفسور} ~~استاد~~

[Handwritten Signature]

آدرس: خیابان انقلاب اول خیابان فخر رازی - پلاک ۵ - کد پستی: ۱۳۰۴۵/۵۶۸

تلاکس: ۶۱۹۷۳۱۱

۱۳۸۷ / ۱۱ / ۱۵



بنام خدا

دانشگاه تهران

پردیس : علوم

دانشکده : شیمی

گواهی دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

هیات داوران پایان نامه کارشناسی ارشد آقای رضا نعمتی جوشقانی در رشته شیمی گرایش تجزیه

با عنوان :

طراحی و ساخت الکتروود یون گزین برای یون هلمیوم (۳+) با استفاده از یک لیگاند شیفت باز

در تاریخ ۸۷/۹/۲۴

به عدد به حروف

با نمره نهایی : ۱۹/۱ نوزده و یک دهم تمام

ارزیابی نمود.

عالی

و درجه :

ردیف	مشخصات هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضاء
۱	استاد راهنما	دکتر محمدرضا گنجعلی	استاد	تهران	
	استاد راهنمای دوم (حسب مورد):	دکتر پرویز نوروزی	استاد	تهران	
۲	استاد مشاور :	دکتر فرزانه شمیرانی	استاد	تهران	
۳	استاد مدعو : (داور داخلی)	دکتر حسن سرشتی	استادیار	تهران	
۴	استاد مدعو : (داور داخلی)				
۵	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی پردیس یا دانشکده شیمی :	دکتر حسین مهدوی	دانشیار	تهران	

تذکر: این برگه پس از تکمیل توسط هیات داوران در نخستین صفحه پایان نامه درج می گردد.



تقدیرم به

پررم، روشنایی بفش راه زندگیم، امید دهنده فخردهایم،
که استواری را به من آموخت

مادرم، سنگ صبور زندگیم، بهار دلم، یگانه غمخواری که تا
ابد مریون او فوادم بود

شاید بدین وسیله پاسنگوی ذره‌ای از فداکاری‌ها و
محبت‌های آن‌ها باشم.

تقدیرم به خانواده عزیزم و تمامی دوستانم در دانشگاه شریف
وتهران

تقدیرم به تمام معلمان و اساتید زندگیم که با قلم توانای
فویش چگونه اندیشیدن و چگونه زیستن را در ذهنم نقاشی
کردند.

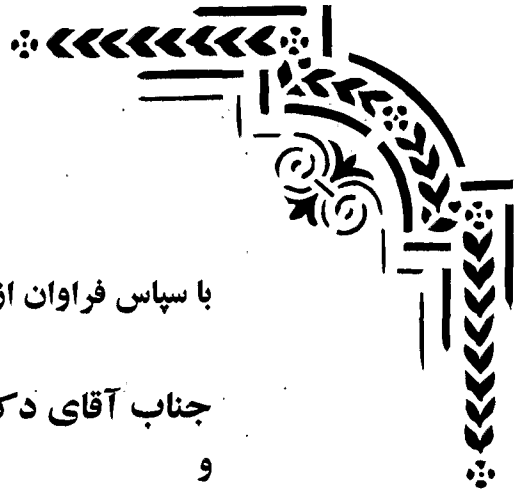
چکیده:

اندازه گیری اسپکتروفوتومتری مشتقی، طیف سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی، طیف سنجی نشر شعله ای، طیف سنجی جذب اتمی و پتانسیومتری مهمترین روش های اندازه گیری یونهای لانتانید می باشند. از میان این روش ها الکترودهای یون گزین براساس غشاهای یون گزین امروزه به طور معمول برای اندازه گیری تعداد زیادی از کاتیون ها و آنیون ها استفاده می شود که برخی از مشکلات روش های بالا مثل پیچیده یا وقت گیر بودن را ندارند، همچنین روش های بالا مستلزم تجهیزات پیچیده می باشند که امکان دسترسی به آنها در تمامی آزمایشگاه ها نمی باشد.

هدف از این تحقیق توسعه حسگر غشایی پتانسیومتری برای یون HO(III) براساس یک مولکول هتروسیکل جدید می باشد که از ویژگی های آن، حفره دارای حساسیت بالا می باشد. پاسخ الکتروود ساخته شده در گستره غلظتی 1×10^{-2} - 1×10^{-6} نرنستی بوده و مقدار حد تشخیص آن نیز $6/3 \times 10^{-7}$ می باشد.

از دیگر مشخصات قابل توجه این الکتروود پاسخ دهی سریع (کمتر از ۱۰ ثانیه) است. بعلاوه تکرارپذیری رضایت بخش با توان تبعیض قائل شدن نسبی خوب برای یونهای هلمیوم (III) با توجه به ضرایب گزینش پذیری از دیگر ویژگی های این الکتروود می باشد.

ساختار غشاء که منجر به نتایج بهینه شد به صورت؛ PVC ۳۰٪، BA ۶۳٪، ۵٪ یونوفور و. ۲٪ NaTPB بدست آمد. بعد از چند سری آزمایش، در گستره pH ۴/۵-۹ پاسخ پتانسیل حسگر به تغییرات pH وابسته نبود. همچنین از این الکتروود بعنوان شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری هلمیوم با آنیون سالیسلات بدست آمده از نمونه قرص آسپرین استفاده کردیم.



با سپاس فراوان از زحمات اساتید عزیز و گرامی:

جناب آقای دکتر محمدرضا گنجعلی

و

جناب آقای دکتر پرویز نوروزی

و

سرکار خانم دکتر شمیرانی

که در انجام این پروژه راهنما و یاریگر بنده
بودند.

فهرست مطالب

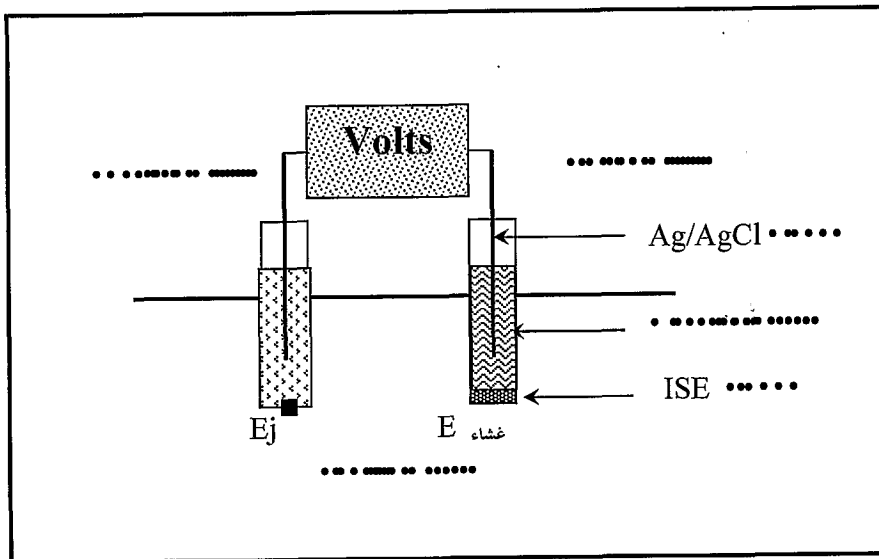
شماره صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه ای بر سنسورهای پتانسیومتری
۲-۱-۱	تجزیه الکتروشیمیایی
۲-۱-۲	اندازه گیریهای پتانسیومتری
۳-۱	سنسورهای شیمیایی
۳-۱-۱	سنسورهای الکتروشیمیایی
۳-۱-۳-۱	سنسورهای پتانسیومتری
۴-۱	تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیومتری
۵-۱	تاریخچه الکترودهای یون گزین
۶-۱	طبقه بندی الکترودهای یون گزین
۶-۱-۱	الکترودهای با غشای شیشه
۶-۱-۱-۱	الکترودهای pH
۶-۱-۲-۱	الکترودهای شیشه برای دیگر کاتیونها
۶-۱-۲-۲	الکترودهای با غشای مایع روی بستر پلیمری
۶-۱-۲-۳	الکترودهای تعویض یونی
۶-۱-۲-۴	الکترودهای با حامل خنثی
۶-۱-۳	الکترودهای با غشاء جامد یا کریستالی
	فصل دوم: مفاهیم تئوری
۱-۲	اجزاء غشاء
۲-۲	حامل یون یا یونوفر
۲-۲-۱	یونوفرهای کاتیون گزین
۲-۲-۲	یونوفرهای آنیون گزین
۳-۲	افزودنی های یونی
۴-۲	حلال غشاء یا پلاستی سایزر
۵-۲	ماتریس پلیمری
۶-۲	مکانیسم پاسخ دهی
۷-۲	حد تشخیص
۸-۲	گزینش پذیری و تعیین ضرایب آن
۸-۲-۱	روش آیزنمن- نیکولسکی
۸-۲-۲	روشهای جدید گزینش پذیری
۹-۲	انواع روشهای تعیین ضرایب گزینش پذیری
۹-۲-۱	روش محلول مجزا (SSM)
۹-۲-۲	روش محلول مجزای بهینه شده (MSSM)
۹-۲-۳	روش محلول مختلط (MSM)
۹-۲-۳-۱	روش مزاحم ثابت (FIM)
۹-۲-۳-۲	روش یون اصلی ثابت (FPM)
۹-۲-۳-۳	روش دو محلولی (TSM)

۳۶ روش پتانسیل همتا شده (MPM)
۳۸ ۱-۲- گستره اندازه گیری
۳۹ ۱۱-۲- زمان پاسخ دهی
۴۰ ۱۲-۲- اثر pH
۴۱ ۱۳-۲- طول عمر غشاء
	فصل سوم: قسمت تجربی و طراحی و ساخت الکتروود یون گزین برای یون هلمیوم
۴۳ ۱-۳- لاتانیدها؛ ویژگی ها و اهمیت اندازه گیری آنها
۴۵ ۱-۱-۳- عنصر هلمیوم (Ho^{3+})
۴۶ ۲-۱-۳- برخی از کاربردهای اصلی هلمیوم و ترکیبات آن
۴۷ ۲-۲- روشهای موجود
۴۸ ۳-۳- آزا ماکروسیکل ها و ویژگی های آنها
۵۰ ۴-۳- قسمت تجزیه
۵۰ ۱-۴-۳- مواد و معرفهای استفاده شده
۵۱ ۲-۴-۳- سنتز یونوفر
۵۲ ۳-۴-۳- تهیه الکتروود
۵۵ ۴-۴-۳- اندازه گیری نیروهای الکتروموتوری
۵۵ ۵-۳- بحث و بررسی پیرامون نتایج
۵۵ ۱-۵-۳- بررسی کمپلکس یونوفر-کاتیون
۵۸ ۲-۵-۳- بررسی مزاحمتها
۵۸ ۳-۵-۳- گزینش پذیری پتانسیومتری
۵۹ ۱-۳-۵-۳- روش پتانسیل همتا شده
۶۰ ۲-۳-۵-۳- روش پتانسیل مجزا
۶۱ ۴-۵-۳- اثر ترکیب درصد غشاء بر پاسخ سنسور Ho(III)
۶۴ ۵-۵-۳- زمان پاسخ دهی پویا
۶۵ ۶-۵-۳- اثر pH بر پاسخ دهی سنسور
۶۶ ۷-۵-۳- مدت زمان پایداری سنسور
۶۸ ۸-۵-۳- کاربردهای تجزیه ای
۶۸ ۱-۸-۵-۳- اندازه گیری اسید سالیسیلیک در نمونه های دارویی با روش تیتراسیون پتانسیومتری
۷۰ ۲-۸-۵-۳- تیتراسیون پتانسیومتری با محلول EDTA
۷۲ ۳-۸-۵-۳- سنجش عملکرد الکتروود طراحی شده در محلول های مرجع تایید شده
۷۲ ۶-۳- در پایان
۷۴ مراجع

صفحه	فهرست جدول ها
۶۰	جدول ۱-۱- تاریخچه پیشرفت الکترودهای یون گزین
۱۵	جدول ۱-۲- ویژگی های الکترودهای بلورین حالت جامد
۲۲	جدول ۱-۲- افزودنیهای کاتیونی متداول
۲۲	جدول ۲-۲- افزودنیهای آنیونی متداول
۲۴	جدول ۳-۲- چند نمونه پلاستی سائزهای غشاء مایع
۵۱	جدول ۱-۳- معرف های عمده مورد کاربرد در تهیه غشای پلیمری
۵۴	جدول ۲-۳- ترکیب درصد های مختلف غشاء
۵۶	جدول ۳-۳- تعیین نسبت یونوفر به یون با استفاده از هدایت سنجی (یون هلمیوم)
۵۸	جدول ۴-۳- تعیین ثابت پایداری یونوفر با یون های مختلف با استفاده از هدایت سنجی
۵۹	جدول ۵-۳- نتایج بررسی مزاحمت های لانتانید های دیگر به روش MPM
۶۱	جدول ۶-۳- نتایج بررسی مزاحمت های سایر یونها به روش MPM
۶۲	جدول ۷-۳- پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین هلمیوم بر پایه یونوفر ATCD در ترکیب درصد های غشایی متفاوت
۶۵	جدول ۸-۳- داده های بدست آمده به منظور رسم منحنی زمان پاسخ دهی
۶۶	جدول ۹-۳- داده های بدست آمده به منظور رسم منحنی تغییرات پتانسیل بر حسب pH
۶۸	جدول ۱۰-۳- مقایسه الکترودهای یون گزین مختلف هلمیوم قبلی و کار حاضر
۷۰	جدول ۱۱-۳- داده های بدست آمده به منظور رسم نمودار تیتراسیون با salicylate
۷۱	جدول ۱۲-۳- داده های بدست آمده به منظور رسم نمودار تیتراسیون با EDTA

فهرست شکل ها	صفحه
شکل ۱-۱- نمودار طرح گونه یک پیل الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پتانسیومترى	۵
شکل ۲-۱- شمایی از یک الکتروود pH مرکب	۸
شکل ۳-۱- آلکیل آمونیوم کلراید کوآنرنر	۱۲
شکل ۴-۱- شمایی از یک الکتروود انتخابی یون فلوراید	۱۳
شکل ۱-۲- والینوماپسین یونوفر مناسب برای پتاسیم	۲۰
شکل ۲-۲- ساختار کلی یک الکتروود یون گزین	۲۵
شکل ۳-۲- پاسخ الکتروود یون گزین به عنوان تابعی از لگاریتم فعالیت مطابق معادله آیزنمن- نیکولسکی	۲۷
شکل ۴-۲- حد تشخیص بالا و پائین برای یک الکتروود یون گزین مطابق توصیه IUPAC	۲۹
شکل ۵-۲- تعیین ضریب گزینش پذیری بروش محلول مجزا	۳۲
شکل ۶-۲- تعیین ضرایب گزینش پذیری بروش FIM	۳۵
شکل ۷-۲- محاسبه ضرایب گزینش پذیری به روش یون اولیه ثابت	۳۶
شکل ۸-۲- تعیین ضرایب گزینش پذیری بروش پتانسیل همتا شده	۳۷
شکل ۱-۳- ساختار ترکیب پرلین برمید	۴۹
شکل ۲-۳- ساختار ترکیب تتراتیوفولوالن	۴۹
شکل ۳-۳- ساختار کلی لیگاند ماکروسیکل مشتق شده از دی آزاترا تیا-۱۸-کراون-۶ (ATCD)	۵۰
شکل ۴-۳- فرایند کلی تهیه یونوفر ATCD	۵۲
شکل ۵-۳- نمودار هدایت بر حسب نسبت یونوفر به کاتیون هلمیوم	۵۶
شکل ۶-۳- پاسخهای پتانسیلی الکتروود یون گزین براساس ATCD به یون های مختلف	۵۹
شکل ۷-۳- منحنی کالیبراسیون سنسور الکتروشیمیایی هلمیوم برپایه ATCD در ترکیب درصد های غشایی مختلف	۶۳
شکل ۸-۳- منحنی کالیبراسیون سنسور الکتروشیمیایی غشایی هلمیوم برپایه ATCD (غشای شماره ۴)	۶۳
شکل ۹-۳- زمان پاسخ دهی پویای سنسور هلمیوم طی تغییرات مرحله به مرحله غلظت یون Ho^{3+}	۶۴
شکل ۱۰-۳- اثر تغییرات pH محلول آزمایشی ($1.0 \times 10^{-4} \text{ M Ho}^{3+}$) روی پاسخ پتانسیلی الکتروود یون گزین هلمیوم	۶۶
شکل ۱۱-۳- زمان پایداری سنسور هلمیوم طی تغییرات زمانی	۶۷
شکل ۱۲-۳- منحنی تیتراسیون پتانسیومترى محلول $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Ho}^{3+}$ با محلول $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ سالیسیلات در حضور الکتروود شناساگر هلمیوم	۶۹
شکل ۱۳-۳- ساختار شیمیایی اسید سالیسیلیک	۶۹
شکل ۱۴-۳- منحنی تیتراسیون پتانسیومترى ۲۵ میلی لیتر محلول $1.0 \times 10^{-4} \text{ M Ho}^{3+}$ با محلول $1.0 \times 10^{-2} \text{ M EDTA}$ در حضور الکتروود شناساگر هلمیوم	۷۱

فصل اول:



مقدمه ای بر

سنسورهای پتانسیومتری

۱-۱- تجزیه الکتروشیمیایی

فنون الکتروشیمیایی تجزیه، تأثیر متقابل شیمی و الکتریسته، یعنی اندازه گیری کمیت های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می شوند. چنین استفاده ای از اندازه گیری های الکتریکی برای اهداف تجزیه ای، گستره وسیعی از کاربردها را به وجود می آورد که بررسیهای زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه های زیست پزشکی را در بر می گیرد.

بر خلاف بسیاری از اندازه گیری های شیمیایی، که در درون محلول های همگن انجام می گیرند فرآیندهای الکتروشیمیایی در حد فاصل الکترو-محلول قرار دارند. تمایز بین انواع مختلف فنون الکتروشیمیایی تجزیه، ناشی از نوع محرک بکار رفته برای کمی سازی است. دو نوع اساسی از اندازه گیریهای الکتروشیمیایی تجزیه، شامل روشهای پتانسیومتری و پتانسیوستائی است. هر دو نوع حداقل احتیاج به دو الکتروود (هادی) و یک نمونه در تماس با الکتروودها (الکتروولیت) دارند که پیل الکتروشیمیایی را تشکیل می دهند. بنابراین، سطح الکتروود، محل ارتباط یک هادی یونی و یک هادی الکترونی می باشد. یکی از این دو الکتروود به ماده (یا مواد) مورد اندازه گیری جواب می دهد و بنابراین بنام الکتروود شناساگر (یا کار)^۱ نامیده می شود. الکتروود دوم که بنام الکتروود شاهد (مرجع)^۲ نامیده می شود، دارای پتانسیل ثابت است (پتانسیل آن مستقل از خواص محلول می باشد).

۱-۲- اندازه گیریهای پتانسیومتری

در پتانسیومتری، اطلاعات درباره ترکیب یک نمونه از طریق پتانسیلی که بین دو الکتروود ظاهر می شود، به دست می آید. پتانسیومتری یک روش تجزیه ای کلاسیک است که ریشه در زمان های پیش از قرن حاضر دارد. پتانسیومتری فنی است با جریان در حدود صفر (10^{-12} آمپر) که در آن اطلاعات لازم درباره ترکیب نمونه از اندازه گیری پتانسیل بوجود آمده در طول یک غشاء حاصل می شود. با این حال، گسترش سریع الکتروودهای انتخابی جدید و اجزاء الکترونیکی بسیار حساس و پایدار در طول چند سال گذشته، گستره کاربردهای تجزیه ای اندازه گیری های پتانسیومتری را به طرز عجیبی توسعه بخشیده است. سرعتی که با آن این زمینه پیشرفت کرده، معیاری از میزان نیاز شیمیدانان تجزیه ای به اندازه گیری های پتانسیومتری به عنوان تجزیه های سریع، ارزان قیمت و صحیح است [۱، ۲]. در این کار، اصول اندازه گیری های پتانسیومتری، مبتنی بر الکتروودهای انتخابی یون، توصیف خواهند شد.

^۱ Indicator electrode

^۲ Reference electrode

۱-۳- سنسورهای شیمیایی^۱

یک سنسور یا حسگر شیمیایی وسیله ای است که اطلاعات پیوسته ای را در مورد خواص شیمیایی محیط اطرافش در اختیار میگذارد. یک سنسور شیمیایی پاسخ خاصی را که بطور مستقیم با کمیت گونه شیمیایی بخصوصی مربوط است، تولید می کند.

سنسورهای شیمیایی دارای یک عنصر انتقال دهنده علائم^۲ پوشیده از یک لایه شناساگر شیمیایی یا زیستی می باشند. این لایه با ترکیب آزمایشی موردنظر وارد واکنش می شود و تغییرات شیمیایی بوجود آمده از این برهم کنش را توسط عنصر انتقال دهنده به علائم الکتریکی تبدیل می کند.

سنسورهای شیمیایی به چهار دسته تقسیم می شوند:

۱-۳-۱- سنسورهای الکتریکی

۲-۳-۱- سنسورهای نوری

۳-۳-۱- سنسورهای گرمایی

۴-۳-۱- سنسورهای جرمی

۱-۳-۱- سنسورهای الکتروشیمیایی

سنسورهای الکتریکی یا الکتروشیمیایی زیر شاخه مهمی از سنسورهای شیمیایی را بوجود می آورند که در آنها الکترودی به عنوان عنصر انتقال دهنده علائم مورد استفاده قرار می گیرد. این ابزارها طوری طراحی می شوند که می توانند به گونه دریکی از فازهای جامد، مایع یا گاز پاسخ دهند. چنین ابزارهایی در حال حاضر از موقعیت برجسته ای در میان سنسورهای موجود برخوردارند و به مرحله تجاری رسیده و گستره وسیعی از کاربردهای مهم در زمینه تجزیه های بالینی، صنعتی، زیست محیطی، کشاورزی و دتکتورهای کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا و کاپیلاری الکتروفورز را پیدا کرده است [۳].

سنسورهای الکتروشیمیایی به سه دسته تقسیم می شوند:

۱-۳-۱-۱- سنسورهای پتانسیو متری^۳

۲-۳-۱-۱- سنسورهای آمپرومتری^۴

۳-۳-۱-۱- سنسورهای هدایت سنجی^۵

^۱ Sensors

^۲ Transducer

^۳ Potentiometric Sensors

^۴ Amperometric Sensors

^۵ Conductometric Sensors

سنسورهای پتانسیو متری در ادامه توضیح داده می شود. سنسورهای آمپرومتری همانطور که از نامشان پیداست شامل اندازه گیریهای آمپرومتری هستند که بوسیله ثبت جریان عبوری از پیل در یک پتانسیل اعمال شده انجام می شود. سنسورهای هدایت سنجی متکی هستند به تغییرات هدایت الکتریکی یک فیلم یا یک حجم از ماده که هدایتش تحت تاثیرگونه مورد تجزیه می باشد. در واقع سنسور، هدایت گونه مورد تجزیه را اندازه گیری می کند.

۱-۳-۱-۱- سنسورهای پتانسیو متری

سنسورهای پتانسیو متری گسترده ترین گروه سنسورهای الکتروشیمیایی هستند. آنها ابزاری هستند که پتانسیل خوانده شده توسط آنها به طور خطی با لگاریتم فعالیت یون مورد اندازه گیری در محلول رابطه دارد. این دسته از سنسورها بسیار ارزان و ساده می باشند و از اوایل دهه ۱۹۳۰ بطور کاربردی مورد استفاده قرار گرفتند.

این سنسورها به چهار گروه تقسیم می شوند که هر یک مکانیسم عمل متفاوتی دارند.

۱-۳-۱-۱-۱ الکترودهای یون گزین^۱ (ISE)

۱-۳-۱-۱-۲ الکترودهای سیم روکش دار^۲ (CWE)

۱-۳-۱-۱-۳ الکترودهای حالت جامد^۳

۱-۳-۱-۱-۴ ترانزیستور با اثر میدان^۴ (FET)

الکترودهای یون گزین یا ISEs مهمترین و کاربردی ترین گروه از این دسته هستند که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند.

الکترودهای سیم روکش دار، از روکش دادن مستقیم یک لایه پلیمری مناسب حاوی ماده فعال بر روی یک هادی تهیه می شوند. هادی می تواند فلزاتی نظیر پلاتین، طلا، مس یا میله گرافیت باشد. حذف محلول داخلی باعث ایجاد مزایای جدیدی گشته است.

ترانزیستور با اثر میدان یک ابزار جامد است که امپدانس ورودی بالا و امپدانس خروجی پایین از خود نشان می دهد بنابراین قادر است از پیدایش بار در روی غشاء حس کننده یون آگاهی دهد.

¹ Ion Selective Electrode (ISE)

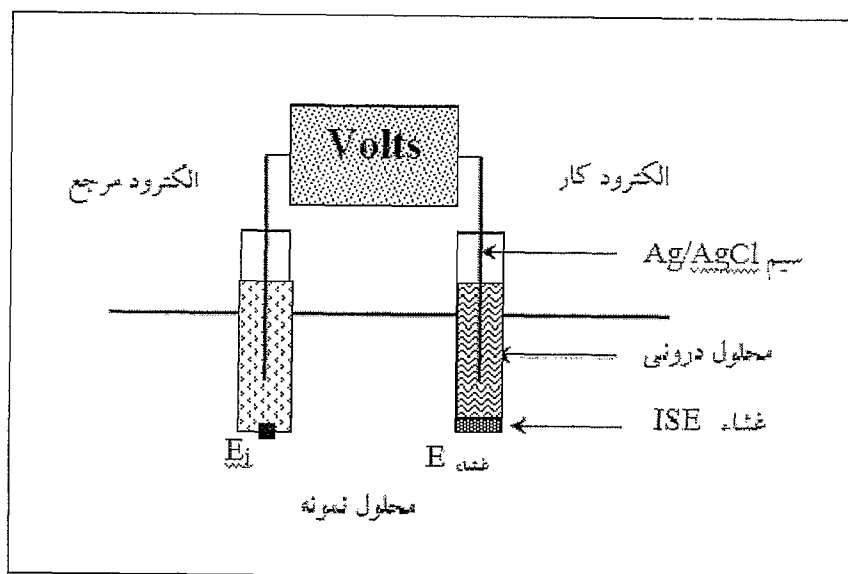
² Coated Wire Electrode (CWE)

³ Solid State Electrode

⁴ Field Effect Transistors (FET)

۱-۴- تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری پتانسیو متری

تجهیزات مورد نیاز برای اندازه گیری های پتانسیو متری مستقیم، شامل یک الکتروود شناساگر، یک الکتروود مرجع و یک وسیله سنجش پتانسیل (یک pH / میلی ولت سنج که قادر به خواندن ۰/۲ میلی ولت یا کمتر باشد) است (شکل ۱-۱). ولت سنج های معمولی را نمی توان بکار برد، زیرا جریان های بسیار کوچکی مجاز به عبور از مدار می باشند. الکتروود انتخابی یون (ISE)، الکتروود شناساگری است که می تواند بطور انتخابی فعالیت یک گونه یونی ویژه را اندازه بگیرد. چنین الکتروودهایی پاسخی سریع و گسترده خطی گسترده ای را نشان می دهند که از رنگ یا کدورت محلول متأثر نمی شوند، در ضمن موجب تخریب نمونه نشده و بسیار کم هزینه می باشند. ظروف آزمایشی طراحی شده به صورت خاص، تجزیه های نمونه های در حال جریان و یا با حجم اندک میکرولیتر را ممکن می سازند [۱، ۳].



شکل ۱-۱- نمودار طرح گونه یک پیل الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پتانسیو متری

۱-۵- تاریخچه الکتروودهای یون گزین

روش های زیادی وجود دارند که می توانند یونها را در محلولهای آبی اندازه گیری کنند، مانند اسپکتروسکوپی UV-Vis، اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله یا کوره ای، نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی ICP، اسپکتروسکوپی جرمی کوپل شده با پلاسمای فلورسانس و فسفرسانس، کروماتوگرافی مایع با

کارایی بالا HPLC، الکتروفورز و ولتامتری و ... همه این روشها بسیار گزینش پذیر هستند ولی قیمت بالا، پیچیدگی دستگاه و اندازه آنها و صرف زمان زیاد جهت آنالیز باعث شده به سراغ الکترودهای یون گزین (ISEs) که مهمترین گروه سنسورهای پتانسیو متری هستند، برویم. در سالهای اخیر استفاده از این الکترودها بدلیل سادگی، ارزانی، انتخاب پذیری، حساسیت و دقت زیادشان نسبت به سایر روشها و وسایل اندازه گیری بکار رفته در شیمی تجزیه بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۷-۴]. از نظر تاریخی یکسری پیشرفتهای اتفاقی و مستقل نقش زیادی در پیشرفت سریع الکترودهای انتخابی یون داشته است. جدول ۱-۱ به طور خلاصه تاریخچه پیشرفت الکترودهای یون گزین را بررسی می کند.

جدول ۱-۱- تاریخچه پیشرفت الکترودهای یون گزین

محقق	تحقیق	مرجع
Nerst & Plank	مطالعه در مورد اختلاف پتانسیل بین دو طرف غشا	۵ و ۴
Ostwald	کشف اختلاف پتانسیل غشاهای نیمه تراوا	۶
Cremer	کشف قابلیت بعضی شیشه ها به یون H^+ در سال ۱۹۰۶	۷
Haber & Klemen	مطالعات بیشتر روی قابلیت شیشه ها	۸
Donnan	بکارگیری الکترودهای شیشه در کارهای زیستی و مطالعات بیشتر بر روی پتانسیل غشا	۹
Teorell & Meyer	کشف مفهوم پتانسیل نفوذ در غشا در سال ۱۹۳۰	۱۱ و ۱۰
Lengyel & Blum	بررسی ارتباط بین ساختار شیمیایی و رفتار الکتروشیمیایی شیشه	۱۲
Nicolosky & Tolmacheva	کشف معادله ساده برای توجیه پاسخ الکترودهای شیشه به یون هیدروژن	۱۳
Kolthoff & Sanders	مطالعه پتانسیلهای غشایی الکترودهای جامد Ag-X	۱۴
Tendloo	ساخت غشا انتخابی برای یون سولفید	۱۵
Eisenman	بررسی غشاء شیشه به طور سیستماتیک	۱۷ و ۱۶
Pungor	ساخت الکترودهای حالت جامد	۱۹ و ۱۸
Ross	ساخت غشا مایع برای یون کلسیم	۲۰
Simon	مطالعه بر روی حاملهای خنثی	۲۱
Frant & Ross	ساخت الکترودهای یون فلوراید از لانتانیم فلوراید	۲۲
Cyril & Moore & Berton & ressmann	در سال ۱۹۶۴ نشان دادند برخی آنتی بیوتیکها نقش انتقال یون را در داخل میتوکندریها ایفا می کنند	۲۳ و ۱۵
Simon	در سال ۱۹۶۶ ساخت الکترودهای یون پتاسیم از والینوماسین	۲۴ و ۱۷
Bloch & Shatkey & Sharoff	در سال ۱۹۶۷ استفاده از اجزاء غشاء روی بستری پلی وینیل کلراید (PVC)	۲۵
Moody & Oke & Thomas	در سال ۱۹۷۰ گسترش استفاده از غشا با PVC	۲۵

۶-۱- طبقه بندی الکترودهای یون گزین

با توجه به ماهیت غشاهای بکار رفته در ساختمان الکترودهای یون گزین میتوان آنها را در سه گروه

طبقه بندی نمود [۳]:

۱-۶-۱- الکترودهای با غشای شیشه

۲-۶-۱- الکترودهای با غشای مایع روی بستر پلیمری

۳-۶-۱- الکترودهای با غشاء جامد یا کریستالی

به اختصار ویژگیهای هر یک از این الکترودها مورد بررسی قرار می گیرد.

۱-۶-۱-۱- الکترودهای با غشای شیشه

الکترودهای شیشه، پاسخگوی کاتیونهای یک ظرفیتی می باشند. برگزیدگی برای کاتیونها با تغییر ترکیب غشا شیشه ای نازک و حساس به یون حاصل می شود.

۱-۶-۱-۱-۱- الکترودهای pH

متداولترین ابزار پتانسیومتری الکترودهای pH است. این الکترودها به طور گسترده برای اندازه گیری های pH در دهه های متعدد به کار رفته است، علی رغم استفاده از آن برای اندازه گیریهای مستقیم pH، این الکترودها معمولاً به عنوان انتقال دهنده در انواع حسگرهای گازی و زیست کاتالیزوری که شامل واکنشهای تولید یا مصرف پروتون می باشند، بکار می رود. موفقیت چشمگیر آن به کارایی تجزیه ای برجسته به ویژه به برگزیدگی بی نهایت زیاد آن برای یونهای هیدروژن، گستره پاسخ دهی بطور چشمگیر وسیع و پاسخ سریع و پایدار آن نسبت داده می شود. پدیده برگزیدگی شیشه در سال ۱۹۰۶ توسط کرمر^۱ گزارش شده است [۷].

الکترودهای شیشه pH با آرایش ها و ابعاد مختلف، برای بیش از شش دهه از زمان ورود آن به بازار توسط بکمن^۲ کاربرد روزمره داشته اند.

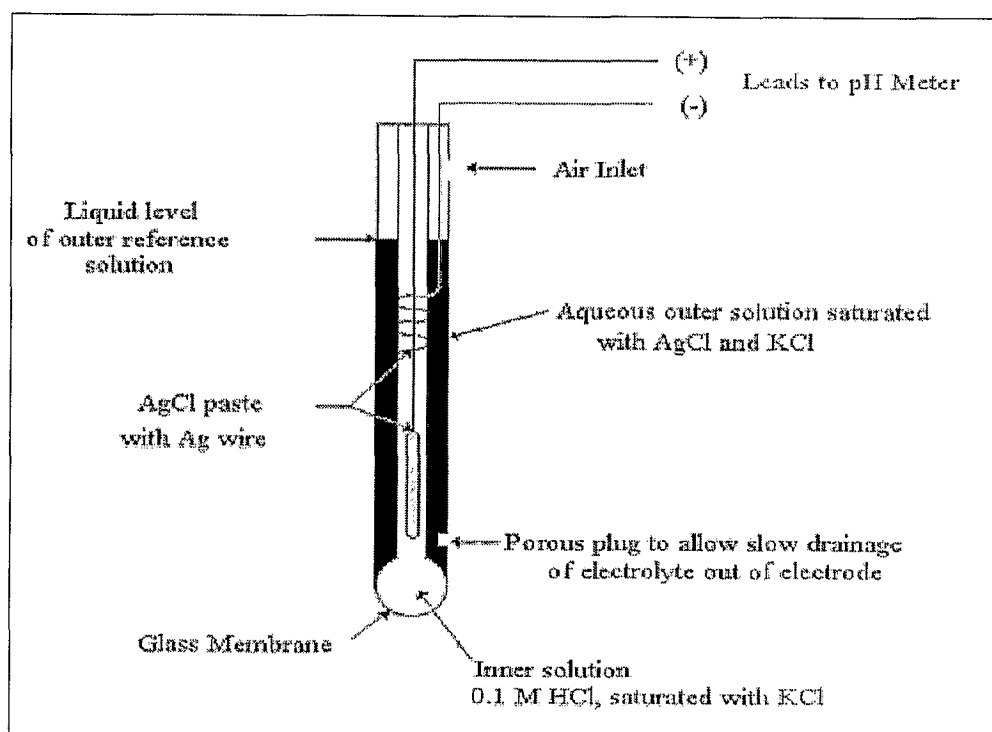
این الکترودها شامل یک غشا شیشه ای نازک حساس به pH است که به انتهای لوله ای از شیشه معمولی جوش خورده است. ترکیب غشا شیشه با احتیاط کنترل می شود. معمولاً غشا شیشه از یک شبکه سیلیکات سه بعدی تشکیل می شود که در آن، اتمهای اکسیژن با بار منفی برای ارتباط با کاتیون های با

¹ Cremer

² Beckman

اندازه مناسب وجود دارند. برخی از شیشه های بسیار متداول دارای ترکیب سه جزئی SiO_2 ۷۲٪، CaO ۲۲٪، Na_2O ۶٪ یا CaO ۸۰٪، SiO_2 ۱۰٪، LiO_2 ۱۰٪ و CaO ۱۰٪ می باشد.

در درون حباب شیشه ای محلول رقیقی از هیدروکلریک اسید و یک سیم نقره ای پوشیده با لایه ای از کلرید نقره وجود دارد. الکتروود در محلولی که باید pH آن اندازه گیری شود، شناور می شود و به یک الکتروود مرجع بیرونی متصل می گردد. در الکتروود موسوم به مرکب، الکتروود مرجع بیرونی با الکتروود انتخابی یون، بدنه واحدی را بوجود می آوردند (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲- شمایی از یک الکتروود pH مرکب

مهمترین بخش این الکتروودها لایه نازکی از شیشه با ساختمان مخصوص میباشد که در این لایه گروههای آنیونی ثابت (سیلیکات) و کاتیون های متحرک قابل تعویض (کاتیون های قلیایی) هستند که همانند یک غشاء مبادله کننده یون عمل می کنند.

برقراری سریع تعادل در خلال غشا شیشه نسبت به یونهای هیدروژن در محلولهای درونی و بیرونی پتانسیلی را بوجود می آورد که نسبت به الکتروود مرجع بیرونی ثبت می شود. پاسخ انتخابی به خواص تعویض یونی سطح شیشه و به ویژه به جایگزینی یونهای سدیم شیشه با پروتونها نسبت داده می شود.

در سطح داخلی غشا معمولاً شرایط ثابتی وجود دارد. ولی در سطح خارجی اگر غلظت کاتیون در محلول اندازه گیری تغییر کند تبادل یون در لایه حلال پوشی شده خارجی ایجاد خواهد شد که باعث تغییری در پتانسیل غشا می شود و زمانی که این تبادل یون به حالت پایدار رسید پتانسیل الکتروود ثابت می شود. بنابراین پاسخ الکتروود شیشه همیشه به ضخامت لایه حلال پوشی شده بستگی دارد. بدین منظور آماده سازی الکتروود در محلول الکتروولیت مناسب قبل از استفاده مهم است [۱۶، ۲۶].

۱-۶-۱-۲- الکتروودهای شیشه برای دیگر کاتیونها

از اولین روزهای بکارگیری الکتروودهای شیشه pH، یادآوری شده است که محلول های قلیایی مزاحمتهایی را در پاسخ به pH ایجاد می کنند. از این رو تغییرات حساب شده در ترکیب شیمیایی غشا شیشه، به ساخت الکتروودهای پاسخگو به کاتیونهای یک ظرفیتی غیر از هیدروژن، شامل سدیم، آمونیوم و پتاسیم منجر شده است. این امر معمولاً متضمن افزایش B_2O_3 یا Al_2O_3 به شیشه های سدیم سیلیکات است تا محلهای آنیونی با بار و وضعیت هندسی مخصوص در لایه بیرونی سطح شیشه بوجود آورند. برای مثال، شیشه انتخابی برای سدیم به ترتیب دارای ترکیبهای Na_2O ۱۱٪، Al_2O_3 ۷۱٪، SiO_2 می باشد. برخلاف شیشه های سدیم سیلیکات که برای اندازه گیری pH استفاده می شوند، شیشه های سدیم آلومینوسیلیکات، دارای محلهای قابل ارائه به صورت $AlOSiO^-$ با قدرت میدان الکترواستاتیکی کمتر و تمایلی چشمگیرتر برای کاتیونهای غیر از پروتن می باشند. مکانیسم کلی پاسخ الکتروود پیچیده است ولی شامل ترکیبی از مراحل تعویض یون در سطح و انتشار یون می باشد. برای کاهش هرچه بیشتر مزاحمت یونهای هیدروژن، بهتر است محلولهایی با مقادیر pH بالاتر از پنج را بکار برند. خواص الکتریکی و مکانیکی اصلاح شده می تواند با استفاده از شیشه های بسیار پیچیده و دارای افزودنیهای مختلف حاصل شود. برای نمونه Kimura و همکارانش برای اولین بار الکتروود غشایی شیشه اصلاح شده ای بر پایه سل-ژل^۱ که حاوی حاملهای خنثی بود، برای اندازه گیری آنیونها ساختند [۲۷-۲۹].

۱-۶-۲- الکتروودهای با غشای مایع روی بستر پلیمری

الکتروودهای انتخابگر یون از نوع غشاء مایع، مبتنی بر مواد مایع غیر قابل اختلاط با آب هستند که در درون غشاء پلیمری نفوذ داده شده اند. این الکتروودها به طور گسترده برای اندازه گیری های پتانسیو متری به کار می روند. این گونه الکتروودهای انتخابی یون، به ویژه به دلیل این که اندازه گیری مستقیم کاتیون های چند ظرفیتی متعدد و نیز برخی آنیون ها را ممکن می سازند، حائز اهمیتند. غشاء پلیمری [معمولاً

^۱ Sol-Gel