

بنام خداوند جان آفرین
حکیم سخن در زبان آفرین



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**ساخت الکترودهای غشایی یون گزین بر پایه PVC با استفاده از یون پذیرهای
جدید جهت اندازه گیری یونهای تیوسیانات، پرکلرات و کادمیوم (II)**

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

سعید باقرپور گوهرکان

استاد راهنما

دکتر رضایی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه آقای سعید باقرپور گوهرگان

تحت عنوان

ساخت الکترودهای غشایی یون گزین بر پایه PVC با استفاده از یون پذیرهای جدید جهت

اندازه گیری آنیون‌های تیوسیانات و پرکلرات و کاتیون کادمیوم (II)

در تاریخ ۱۳۸۶/۱۱/۱۷ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر بهزاد رضایی

۲- استاد مشاور پایان نامه خانم ثریا مقصدی

۲- استاد داور دکتر کیوان رئیسی

۳- استاد داور دکتر محمد تقی جعفری

۴- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر بیژن نجفی

سپاس پروردگارم

دید و پوشید شنید و بازگو نکرد

حسّم را بزرگ انکارید و خطایم کوچک

نعمت را سپاس و دریغ را صد سپاس که جرم کاستی

سپاس که مرا پاک به سوی خود خواهی خواند

سپاس

پدرم سرورم
مادرم هستی ام

کویر زندگی ام با گل وجودمان بهار شد

بهار عمرمان در آفتاب تموز کویرم پر مرد

پر پروازم بودید در آسمان هستی

او جم از سما و تقو طم از کابلی

سپاس به وسعت هستی

سپاس

آموزگار ان استادان دوستان و هر آن کس که حرفی آموختم

که زندگی بی نور معرفت، همچو شام بی ماهتاب دہشتناک است

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

سخن گفتن اندر زبان آفرید

کریم خطابخش پوزش پذیر

به هر در که شد هیچ عزت نیافت

به نام خدایی که جان آفرید

خداوند بخشنده دستگیر

عزیزی که هر کز درش سر بتافت

سپاس و ستایش کردگار یکتایی که ذات بیکرانش آکنده از علم و دانش است و چه با سخاوت از این خوان بی همتا، بشر را موهبتی شگرف ارزانی داشت و دریای کمالات خود را بر روی او گشود. اکنون که در سایه لطف و عنایت پروردگار مهربان توانستم مرحله دیگری از تحصیلات خود را با موفقیت به اتمام رسانم، به رسم ادب و سنت حسنه سپاس، لازم می دانم از تمام کسانی که مرا در این مسیر یاری نمودند، تشکر و قدردانی نمایم.

ابتدا از پدر و مادرم به خاطر حمایت های مستمر و بی دریغشان و اینکه در رسیدن من به این فراز تمام تلاششان را برای برداشتن کلیه موانع از سر راهم سخاوتمندانه بکار گرفتند، صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از برادران بزرگوار و خواهر مهربانم که همیشه مرا مورد لطف خود قرار داده و مشوق من در دوران تحصیل بوده اند، بسیار سپاسگزارم.

تمام عمر منت دار کسانی هستم که حتی کلمه ای به من آموختند.

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر رضایی، به خاطر راهنماییهای ارزنده، تلاش پیگیر و منظم، احساس مسئولیت و حمایت های بی دریغ در انجام این پروژه صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

از استاد مشاور عزیزم سرکار خانم مقدادی به خاطر لطف فراوانشان نسبت به اینجانب صمیمانه تشکر می کنم.

از جناب آقای دکتر جعفری و جناب آقای دکتر رئیسی که زحمت مطالعه، داوری و تصحیح این پایان نامه را تقبل نمودند، صمیمانه سپاسگزارم.

همچنین از تمامی اساتید دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان که در طول این دوره

افتخار کسب دانش و معرفت از محضرشان را داشتم، به خصوص دکتر خیامیان و دکتر نجفی به خاطر راهنماییهای ارزشمندشان کمال تشکر و سپاسگذاری را دارم.

از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی تجزیه، آقایان شبیانی، کبودوند، حاجیان، دمیری، مختاری، سلیمانی، قادری، احمد رحمانیان، حاج علی اکبری، فرجمند، تکی، امید رحمانیان و خانمها صدیقی، نفیسی و مجیدی کمال تشکر را دارم.

از همه دوستان خوبم در دانشکده شیمی که در طول تحصیل در مقطع کارشناسی ارشد از دوستی و هم فکریشان بهره‌مند شدم، به خصوص آقایان تقوی، عزیزی، دیناری، تابان، بهرامی، فریمان فتحی، زراعت کیش، پیمان، ارشدی، صداقت، کریمی، آقایی، شاملویی، عابدینی، امیری، صالحی، مرشدی، تیرگیر و سیدجمالی کمال تشکر را دارم.

از دوستان ارجمندم در سایر دانشکده‌ها آقایان نیامرادی، موسوی، فولادیان، قره شیخ‌لو، کاظمی و حسینی که در این مدت، از مصاحبت و مشاوره آنها بهره برده‌ام، تشکر می‌نمایم.

از کلیه مسئولین، کادر هیات علمی و کارکنان دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، سپاسگزارم.

هم مگر پیش نهد لطف شما گامی چند

ما بدان مقصد عالی نتوانیم رسید

سعید باقرپور

بهمن ۱۳۸۶

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
فهرست جداول و اشکال.....	دوازده
چکیده.....	۱
فصل اول	
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- تاریخچه استفاده از الکترودهای یون گزین.....	۳
۳-۱- اندازه گیری آنیون تیوسیانات.....	۸
۱-۳-۱- مقدمه.....	۸
۲-۳-۱- روشهای اندازه گیری یون تیوسیانات.....	۹
۲-۳-۱- الف- روشهای غیر پتانسیومتری.....	۹
۲-۳-۱- ب- روشهای مبتنی بر الکترودهای یون گزین.....	۹
۴-۱- پرکلرات و مروری بر روشهای اندازه گیری آن.....	۱۶
۱-۴-۱- مقدمه.....	۱۶
۲-۴-۱- مروری بر کارهای انجام شده برای تعیین یون پرکلرات.....	۱۷
۵-۱- اهمیت اندازه گیری کادمیوم.....	۲۳
۱-۵-۱- مقدمه.....	۲۳
۱-۵-۱- الف- تاریخچه.....	۲۳
۱-۵-۱- ب- خواص فیزیکی و شیمیائی کادمیوم.....	۲۳
۱-۵-۱- ج- کاربردهای کادمیوم.....	۲۵
۱-۵-۱- د- سمیت کادمیوم.....	۲۶
۲-۵-۱- روشهای اندازه گیری یون کادمیوم.....	۲۷
۲-۵-۱- الف- روشهای غیر پتانسیومتری اندازه گیری یون کادمیوم.....	۲۷
۲-۵-۱- ب- روشهای مبتنی بر الکترودهای یون گزین.....	۲۹
فصل دوم	
۱-۲- مقدمه.....	۳۱
۲-۲- تقسیم بندی عمومی روشهای تجزیه الکتروشیمیایی.....	۳۲
۳-۲- پتانسیومتری.....	۳۳
۱-۳-۲- الکترودهای مرجع.....	۳۳
۲-۳-۲- الکترودهای شناساگر.....	۳۴
۴-۲- تعریف حسگر.....	۳۴
۱-۴-۲- اجزای یک حسگر.....	۳۴

۳۴	۲-۴-۲- طبقه بندی حسگرها
۳۵	۲-۵- الکترودهای یون گزین
۳۷	۲-۶- طبقه بندی الکترودهای یون گزین غشایی
۳۸	۲-۶-۱- الکترودهای غشای شیشه ای
۳۸	۲-۶-۲- الکترودهای حالت جامد
۳۹	۲-۶-۳- الکترودهای ویژه شامل الکترودهای حساس به گاز و الکترودهای آنزیمی
۳۹	۲-۶-۳- الف- الکترودهای حساس به گاز
۴۰	۲-۶-۳- ب- الکترودهای آنزیمی
۴۰	۲-۶-۴- الکترودهای یون گزین غشایی مایع
۴۱	۲-۶-۴- الف- الکترودهای غشایی مایع بر پایه ی تبادل گره های یونی مایع
۴۱	۲-۶-۴- ب- الکترودهای غشایی مایع بر پایه حامل های خنثی
۴۲	۲-۷- خواص عمومی غشاهای یون گزین
۴۲	۲-۸- الکترودهای یون گزین غشایی مایع
۴۳	۲-۸-۱- اجزاء بافت غشا در الکترودهای یون گزین
۴۳	۲-۸-۱- الف- بافت پلیمری غشا
۴۶	۲-۸-۱- ب- یون دوست (حامل یونی)
۴۹	۲-۸-۱- ج- حلال غشا (نرم کننده)
۵۱	۲-۸-۱- د- افزودنی های یونی
۵۴	۲-۹- ویژگیهای الکترودهای یون گزین (ISEs)
۵۴	۲-۹-۱- مکانیسم پاسخ دهی
۵۷	۲-۹-۲- گزینش پذیری
۵۷	۲-۹-۲- الف- مدل نیکولسکی - آیزنمان
۵۸	۲-۹-۲- ب- فرمول بندی جدید گزینش پذیری
۵۹	۲-۹-۲- ج- روش های تعیین گزینش پذیری
۵۹	الف) روش محلول های جداگانه (SSM)
۶۰	ب) روش مخلوط یون ها در محلول (MSM)
۶۱	ج) روش همسان شدن پتانسیل (MPM)
۶۳	۲-۹-۳- حد- تشخیص و گستره اندازه گیری
۶۴	اثر پارامترهای مختلف بر روی حد تشخیص
۶۵	۲-۹-۴- زمان پاسخ
۶۷	۲-۹-۵- تکرار پذیری الکتروود
۶۷	۲-۹-۶- پایداری الکتروود
۶۷	۲-۹-۷- سایر ویژگی ها
۶۸	فصل سوم

- ۱-۳- وسایل و دستگاه های مورد استفاده در اندازه گیری ۶۸
- ۲-۳- ترکیبات و محلول های مورد استفاده ۶۹
- محللول های مربوط به منحنی های تنظیم الکتروود یون گزین ۶۹
- محللول های مربوط به بررسی مزاحمت الکتروود یون گزین ۶۹
- ۳-۳- اندازه گیری پتانسیومتری تیوسیانات با استفاده از الکتروود غشایی بر پایه کمپلکس سنتز شده بیس (بنزوئیل استون) پروپیلن دی ایمین مس (II) ۷۰
- ۱-۳-۳- طراحی و ساخت الکتروود یون گزین پرکلرات بر پایه حامل خشتی کمپلکس مس (II) ۷۰
- ۲-۳-۳- تهیه الکتروود یون گزین تیوسیانات ۷۰
- ۳-۳-۳- اندازه گیری پتانسیل الکتروود یون گزین تیوسیانات ۷۱
- ۴-۳-۳- نتایج تجربی ۷۱
- ۴-۳-۳- الف- بررسی برهمکنش کمپلکس مس (CuL) با یون تیوسیانات با استفاده از طیف UV-Vis ۷۲
- ۴-۳-۳- ب- بهینه سازی ترکیب اجزای غشا ۷۳
- ۴-۳-۳- ج- اثر pH ۷۴
- ۴-۳-۳- د- بررسی اثر غلظت محلول مرجع داخلی ۷۵
- ۴-۳-۳- ه- منحنی پاسخ الکتروود ۷۶
- ۴-۳-۳- و- زمان پاسخ ۷۸
- ۴-۳-۳- ز- دقت و حد تشخیص ۷۹
- ۴-۳-۳- ح- طول عمر الکتروود ۸۰
- ۴-۳-۳- ط- گزینش پذیری الکتروود ۸۰
- ۴-۳- اندازه گیری پتانسیومتری پرکلرات با استفاده از الکتروود غشایی بر پایه کمپلکس سنتز شده بیس (دی بنزوئیل متاناتو) کبالت (II) ۸۱
- ۱-۴-۳- طراحی و ساخت الکتروود یون گزین پرکلرات بر پایه حامل خشتی کمپلکس کبالت (II) ۸۱
- ۲-۴-۳- تهیه الکتروود یون گزین پرکلرات ۸۱
- ۳-۴-۳- اندازه گیری پتانسیل الکتروود یون گزین پرکلرات ۸۱
- ۴-۴-۳- نتایج تجربی ۸۲
- ۴-۴-۳- الف- بررسی برهمکنش حامل $[Co(DBM)_2]$ با یون پرکلرات با استفاده از طیف UV-Vis ۸۲
- ۴-۴-۳- ب- بهینه سازی ترکیب اجزای غشا ۸۲
- ۴-۴-۳- ج- اثر pH ۸۳
- ۴-۴-۳- د- بررسی اثر غلظت محلول مرجع داخلی ۸۴
- ۴-۴-۳- ه- منحنی پاسخ الکتروود ۸۵
- ۴-۴-۳- و- زمان پاسخ ۸۶
- ۴-۴-۳- ز- طول عمر الکتروود ۸۶
- ۴-۴-۳- ح- دقت و حد تشخیص ۸۷
- ۴-۴-۳- ط- گزینش پذیری الکتروود ۸۹

- ۳-۴-۴-ی- تهیه نمونه بزاق افراد سیگاری و غیر سیگاری برای اندازه گیری تیوسیانات ۸۹
- ۳-۵- اندازه گیری پتانسیومتری کادمیوم با استفاده از الکتروود غشایی بر پایه لیگاند سنتز شده ۱ و ۲- بیس (کینولین-۲)- ۹۰
- ۳-۴-۴-کروکسامیدو) - کلروبنزن ۹۰
- ۳-۵-۱- طراحی و ساخت الکتروود یون گزین کادمیوم بر پایه حامل خنثی [H₂Clbqb] ۹۰
- ۳-۵-۲- تهیه الکتروود ۹۰
- ۳-۵-۳- اندازه گیری پتانسیل ۹۰
- ۳-۵-۴- نتایج تجربی ۹۱
- ۳-۵-۴-الف- بهینه سازی ترکیب اجزای غشا ۹۱
- ۳-۵-۴-ب- اثر pH ۹۱
- ۳-۵-۴-ج- بررسی اثر غلظت محلول مرجع داخلی ۹۳
- ۳-۵-۴-د- منحنی پاسخ الکتروود ۹۳
- ۳-۵-۴-ه- زمان پاسخ ۹۳
- ۳-۵-۴-و- طول عمر الکتروود ۹۵
- ۳-۵-۴-ز- دقت و حد تشخیص ۹۶
- ۳-۵-۴-ح- گزینش پذیری الکتروود ۹۷
- فصل چهارم ۹۹
- ۴-۱- مقدمه ۹۹
- ۴-۲- اثر ترکیب غشا ۹۹
- ۴-۳- خصوصیات الکتروود ساخته شده ۱۰۱
- ۴-۴- مقایسه الکتروودهای ساخته شده با سایر الکتروودهای یون گزین مشابه ۱۰۱
- ۴-۴-۱- مقایسه الکتروود ساخته شده برای آنیون تیوسیانات با سایر الکتروودهای یون گزین تیوسیانات ۱۰۱
- ۴-۴-۲- مقایسه الکتروود ساخته شده برای پرکلرات با سایر الکتروودهای یون گزین پرکلرات ۱۰۳
- ۴-۴-۳- مقایسه الکتروود ساخته شده برای کادمیوم با سایر الکتروودهای یون گزین کادمیوم ۱۰۴
- ۴-۵- کاربردهای تجزیه ای ۱۰۵
- ۴-۵-۱- اندازه گیری تیوسیانات در نمونه های حقیقی ۱۰۵
- ۴-۵-۲- اندازه گیری پرکلرات در نمونه های حقیقی ۱۰۵
- ۴-۵-۳- اندازه گیری کادمیم در نمونه های حقیقی ۱۰۷
- ۴-۶- نتیجه گیری ۱۰۸
- ۴-۷- مسیرهای جدید در طراحی الکتروودهای یون گزین ۱۰۹
- ۴-۸- آینده الکتروودهای یون گزین ۱۰۹
- منابع: Error! Bookmark not defined.

فهرست جدول‌ها و شکل‌ها

- فصل اول
- جدول ۱-۱، خصوصیات عنصر کادمیوم ۲۴
- شکل ۱-۱: فردی مبتلا به بیماری ایتای-ایتای ۲۷
- فصل دوم
- جدول ۲-۱: حد تشخیص چندین روش متداول برای اندازه‌گیری کادمیوم ($\mu\text{g kg}^{-1}$ یا $\mu\text{g L}^{-1}$) ۲۸
- شکل (۱-۲) تقسیم‌بندی عمومی روشهای الکتروشیمیایی ۳۳
- شکل (۲-۲) نمایشی از یک مدار اندازه‌گیری الکتروود غشایی و اجزاء سلول ۴۳
- شکل (۳-۲) نمایشی از تعادل بین نمونه و محلول پرکننده داخلی برای حالت ویژه‌ای از محلول پرکننده و داخلی یکسان ۴۴
- شکل (۴-۲): تقسیم‌بندی غشاهای یون‌گزين بر اساس نوع حامل (یون دوست) ۴۷
- شکل (۵-۲) ساختار حامل باردار استفاده شده توسط شولتز در غشای الکتروود یون‌گزين آنیونی ۴۹
- شکل (۶-۲) تقسیم‌بندی غشاهای یون‌گزين ۵۳
- شکل (۷-۲) اندازه‌گیری ضریب نیکولسکی بر اساس روش محلول مجزا بر اساس پیشنهاد کمیسیون آیوپاک ۶۰
- شکل (۸-۲): اندازه‌گیری ضریب نیکولسکی بر اساس روش مزاحمت ثابت بر اساس پیشنهاد آیوپاک ۶۱
- شکل (۹-۲) اندازه‌گیری ضرایب گزینش‌پذیری به وسیله روش پتانسیل هم‌تا شده (MPM) ۶۲
- شکل (۱۰-۲) تعریف حد تشخیص بالا و پائین یک الکتروود یون‌گزين طبق تعریف آیوپاک ۶۴
- فصل سوم
- شکل (۱-۳) ساختار کمپلکس بیس (بنزوئیل استون) پروپیلن دی‌ایمین مس (II) به عنوان حامل برای الکتروود یون‌گزين تیوسیانات ۷۰
- شکل (۲-۳) شمایی از الکتروود ساخته شده ۷۱
- شکل (۳-۳) طیف جذبی UV-Vis کمپلکس بیس (بنزوئیل استون) پروپیلن دی‌ایمین مس (II) ۷۲
- شکل (۴-۳) مکانیسم پیشنهادی برای برهم‌کنش SCN با اتم مرکزی Cu ۷۳
- جدول (۱-۳) بهینه‌سازی اجزاء غشا در الکتروودهای یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL ۷۴
- جدول (۲-۳) بررسی اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL ۷۵
- شکل (۵-۳) اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL ۷۵
- جدول (۳-۳) اثر محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL ۷۶
- شکل (۶-۳) اثر غلظت محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL ۷۶
- جدول (۴-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه CuL به یون تیوسیانات ۷۶
- شکل (۷-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروود یون‌گزين بر پایه حامل CuL به یون تیوسیانات ۷۷
- جدول (۵-۳) بررسی زمان پاسخ الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL ۷۷
- شکل (۸-۳) زمان پاسخ الکتروود یون‌گزين بر پایه حامل CuL ۷۸
- جدول (۶-۳) بررسی پاسخ الکتروود یون‌گزين تیوسیانات بر پایه حامل CuL در طول ۳ ماه ۷۹

- جدول (۷-۳) ضرایب گزینش پذیری آنیونهای مزاحم برای الکتروده غشایی بر پایه حامل CuL با استفاده از روش محلولهای جداگانه (SSM) ۸۰
- شکل (۹-۳) ساختار کمپلکس کبالت (II) استفاده شده به عنوان حامل برای الکتروده یون گزین پرکلرات ۸۱
- شکل (۱۰-۳) طیف جذبی UV-Vis برای محلول های 1.0×10^{-4} مولار $[\text{Co}(\text{DBM})_2]$ ۸۲
- جدول (۸-۳) بهینه سازی اجزاء غشا در الکترودهای یون گزین پرکلرات بر پایه حامل CoL ۸۳
- جدول (۹-۳) بررسی اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه حامل CoL ۸۴
- شکل (۱۱-۳) اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه حامل CoL ۸۴
- جدول (۱۰-۳) اثر محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه CoL ۸۵
- شکل (۱۲-۳) اثر غلظت محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه CoL ۸۵
- جدول (۱۱-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه CoL به یون پرکلرات ۸۶
- شکل (۱۳-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین بر پایه حامل CoL به یون پرکلرات ۸۶
- شکل (۱۴-۳) (a) منحنی زمان- پاسخ برای ClO_4^- - ISE بر پایه CoL ۸۷
- شکل (۱۴-۳) (b): منحنی زمان- پاسخ برای ClO_4^- - ISE و بررسی پایداری الکتروده ۸۷
- جدول (۱۲-۳) بررسی زمان پاسخ الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه حامل CoL ۸۸
- جدول (۱۳-۳) بررسی پاسخ الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه حامل CoL در طول ۲/۵ ماه ۸۸
- جدول (۱۴-۳) ضرایب گزینش پذیری آنیونهای مزاحم برای الکتروده غشایی بر پایه حامل CoL با استفاده از روش محلولهای جداگانه ۸۹
- شکل (۱۵-۳) ساختار لیگاند ۱و۲- بیس (کینولین-۲- کربوکسامیدو)-۴- کلروبنزن استفاده شده به عنوان حامل برای الکتروده یون گزین کادمیم ۹۰
- جدول (۱۵-۳) بهینه سازی اجزاء غشا در الکترودهای یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۲
- جدول (۱۶-۳) بررسی اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۲
- شکل (۱۶-۳) اثر pH روی پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۳
- جدول (۱۷-۳) اثر محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۴
- شکل (۱۷-۳) اثر غلظت محلول مرجع داخلی روی پاسخ الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۴
- جدول (۱۸-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ به یون کادمیم ۹۴
- شکل (۱۸-۳) پاسخ پتانسیلی الکتروده یون گزین بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ به یون کادمیم ۹۵
- جدول (۱۹-۳) بررسی زمان پاسخ الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۵
- شکل (۱۹-۳) زمان پاسخ الکتروده یون گزین بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ ۹۶
- جدول (۲۰-۳) بررسی پاسخ الکتروده یون گزین کادمیم بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ در طول ۲ ماه ۹۷
- جدول (۲۱-۳) ضرایب گزینش پذیری کاتیونهای مزاحم برای الکتروده غشایی بر پایه یون پذیر $[\text{H}_2\text{Clbqb}]$ با استفاده از روش محلولهای جداگانه ۹۷
- فصل چهارم** ۹۷
- جدول (۱-۴) خصوصیات الکتروده یون گزین تیوسیانات بر پایه CuL ۱۰۰
- جدول (۲-۴) خصوصیات الکتروده یون گزین پرکلرات بر پایه CoL ۱۰۰

- جدول (۳-۴) خصوصیات الکتروود یون گزین کادمیوم بر پایه [H₂Clbqb]..... ۱۰۱
- جدول (۴-۴) مقایسه الکتروود ساخته شده با برخی از الکترودهای یون گزین تیوسیانات..... ۱۰۲
- جدول (۵-۴) مقایسه الکتروود ساخته شده با برخی از الکترودهای یون گزین پرکلرات..... ۱۰۳
- جدول (۶-۴) مقایسه بعضی مشخصات الکتروود پیشنهاد شده با الکترودهای یون گزین قبلی به کادمیم..... ۱۰۴
- جدول (۷-۴) اندازه گیری تیوسیانات در نمونه‌های آب دهان با روش پتانسیومتری و مقایسه با روش اسپکتروفوتومتری..... ۱۰۵
- جدول (۸-۴) اندازه گیری پرکلرات در نمونه‌های مختلف بدست آمده از چند منبع با روش پتانسیومتری مستقیم..... ۱۰۶
- جدول (۹-۴) اندازه گیری کادمیم در نمونه‌های مختلف بدست آمده از چند منبع با تکنیک افزایش استاندارد..... ۱۰۷
- جدول (۱۰-۴) اندازه گیری کادمیم در نمونه حقیقی با استفاده از الکتروود پیشنهادی و مقایسه نتایج بدست آمده با روش..... ۱۰۷
- AAS..... ۱۰۷

چکیده

در قسمت اول این پروژه یک الکتروود یون گزین حساس به یون تیوسیانات با استفاده از کمپلکس بیس (بنزوئیل استون) پروپیلن دی‌ایمین مس (II) به عنوان یک یون‌پذیر جدید ساخته شد. الکتروود فوق در محدوده غلظتی 10^{-1} تا 10^{-7} مولار از خود پاسخ خطی نشان داد. شیب نرنستی الکتروود $57/4$ - می‌باشد. حد تشخیص پائین $7/4 \times 10^{-7}$ مولار، زمان پاسخ کوتاه بین ۵ تا ۱۵ ثانیه، تکرارپذیری خوب در طول ۳ ماه (برای غلظت 10^{-3} مولار برابر $1/0$ mV) و محدوده کاربردی وسیع pH از $11/5$ - $1/7$ از دیگر مزایای این الکتروود محسوب می‌شود. این الکتروود گزینش‌پذیری بالایی به آنیون تیوسیانات نسبت به دیگر آنیون‌های معمول از خود نشان داد. از این الکتروود برای تعیین تیوسیانات موجود در بزاق افراد سیگاری و غیر سیگاری استفاده شد. نتایج حاصل با داده‌های حاصل از روش اسپکتروفتومتری مطابقت خوبی نشان داد.

در بخش دوم این پروژه از کمپلکس بیس (دی بنزوئیل متاناتو) کبالت (II) به عنوان یک یون‌فور خنثی در تهیه الکتروود غشایی حساس به پرکلرات استفاده شد. الکتروود به دست آمده در محدوده وسیعی از غلظت پرکلرات (10^{-1} تا 10^{-7} مولار) پاسخ خطی از خود نشان داد. شیب نرنستی الکتروود $60/3$ - می‌باشد. حد تشخیص پائین $5/6 \times 10^{-7}$ مولار، زمان پاسخ کوتاه کمتر از ۱۰ ثانیه، تکرارپذیری خوب در طول $2/5$ ماه (برای غلظت 10^{-3} مولار برابر $0/9$ mV) و محدوده کاربردی pH از $9/0$ - $2/0$ از دیگر مزایای این الکتروود محسوب می‌شود. این الکتروود گزینش‌پذیری بالایی به آنیون پرکلرات نسبت به دیگر آنیون‌های معمول از خود نشان داد. از این الکتروود در اندازه‌گیری پرکلرات موجود در چند نمونه آبی استفاده شد که درصد بازیابی بسیار خوبی از خود نشان داد.

در سومین قسمت این پروژه، الکتروود یون‌گزین کادمیم (II) با استفاده از لیگاند 2 -اویس (کینولین- 2 -کربوکسامیدو)- 4 - کلروبنزن به عنوان حامل خنثی در غشای PVC، ساخته شد. الکتروود فوق در محدوده غلظتی 10^{-1} تا 10^{-6} مولار از خود پاسخ خطی نشان داد. شیب نرنستی الکتروود $30/3$ - می‌باشد. حد تشخیص پائین $8/0 \times 10^{-7}$ مولار، زمان پاسخ کوتاه کمتر از ۱۰ ثانیه، تکرارپذیری خوب در طول ۲ ماه (برای غلظت 10^{-3} مولار برابر $1/1$ mV) و محدوده وسیع پاسخ مستقل از تاثیر pH از $9/0$ - $2/4$ از دیگر مزایای این الکتروود محسوب می‌شود. از این الکتروود در اندازه‌گیری کادمیوم موجود در یک نمونه فاضلاب صنعتی استفاده شد. نتایج حاصل، با داده‌های جذب اتمی مطابقت خوبی نشان داد.

فصل اول

اهمیت و تاریخچه اندازه‌گیری یون‌های تیوسیانات، پرکلرات و کادمیوم

۱-۱- مقدمه

امروزه، نقش شیمی تجزیه در شناسایی و اندازه‌گیری مواد مختلف که از راه‌های صنعتی یا طبیعی به دست می‌آیند بر کسی پوشیده نیست. همچنین نقش آن در اندازه‌گیری مواد موجود در سیستم‌های زنده به خصوص بدن جانداران و گیاهان و به‌ویژه انسان چنان روشن و واضح است که ذکر اهمیت آن چندان ضروری به نظر نمی‌رسد. در همین راستا، نیاز به تجهیزات و وسایل ضروری برای اندازه‌گیری مواد باعث شده است که پیشرفت‌های شگرفی در زمینه تکنولوژی ساخت ابزارها و وسایل اندازه‌گیری و همچنین روش‌های تجزیه‌ای حاصل شود و این پیشرفت‌ها و تلاش‌ها برای اصلاح روش‌ها و وسایل موجود و ابداع شیوه‌ها و وسایل نوین ادامه دارد. روش‌های سنتی و قدیمی در تجزیه مواد عمدتاً یا وقت‌گیر و پرهزینه هستند، و یا از دقت کمی برخوردارند، تا آن‌جا که بسیاری از آن‌ها امروزه منسوخ شده و جای خود را به شیوه‌های مدرن و عمدتاً دستگاهی داده‌اند که نه تنها در وقت و هزینه صرفه‌جویی می‌شود، بلکه دقت آن‌ها نیز بسیار زیاد است. تجزیه یک گونه خاص در یک نمونه که از بافت پیچیده‌ای برخوردار است، همواره مشکلاتی را فراروی کارشناسان تجزیه مواد در رشته‌های مختلف قرار داده است. لذا طی دهه‌های اخیر کارهای زیادی برای ابداع روش‌ها و وسایلی که بتوانند تجزیه یک گونه خاص با مقدار بسیار کم را در حضور سایر اجزا موجود در نمونه با دقت و حساسیت بسیار زیاد ممکن سازد، انجام شده است. از این میان می‌توان به ابداع روش‌ها و دستگاه‌هایی مانند گاز کروماتوگرافی^۱، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^۲، جذب^۳، نشر^۴ و فلورسانس اتمی^۵، اسپکترومتر جرمی^۶ و الکترودهای یون‌گزین (ISEs)^۷ با دقت و صحت بسیار زیاد اشاره کرد. چون هر کدام

^۱-Gas Chromatography

^۲-High-performance Liquid Chromatography

^۳-Absorption

^۴-Emission

^۵-Atomic fluorescence

^۶-Mass Spectrometer

^۷-Ion selective electrode

از این دستگاه‌ها و روش‌ها دارای معایب و مزایایی می‌باشند، لذا انتخاب روش مناسب برای تجزیه یک نمونه خاص حائز اهمیت می‌باشد. در میان روش‌ها و وسایل ذکر شده، روش‌های پتانسیومتری مبتنی بر الکترودهای یون‌گزين به علت مزایایی از قبیل تهیه آسان و سریع، ارزانی تجهیزات، قابل حمل بودن، امکان اندازه‌گیری پیوسته و سهولت کار، در کنار دقت و حساسیت بسیار زیاد، سرعت پاسخ بالا، گزینش‌پذیری بالا با انتخاب اجزای مناسب برای غشا، دامنه خطی پویای وسیع و امکان استفاده از آن‌ها در محیط‌های پیچیده و رنگی و عدم تخریب نمونه، در سال‌های اخیر به عنوان یک روش معمول و روزمره در بسیاری از آزمایشگاه‌ها شناخته شده‌اند [۲۰۱].

خصوصیات ذکر شده سبب گردیده است تا در طی دهه اخیر، حسگرهای پتانسیومتری رشد و توسعه بسیار چشمگیری را در اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای، کلینیکی و فیزیولوژیکی پیدا کنند. امروزه پیش‌بینی می‌شود که بیش از یک میلیارد اندازه‌گیری در سال، به وسیله الکترودهای یون‌گزين در سطح دنیا انجام گردد.

۱-۲- تاریخچه استفاده از الکترودهای یون‌گزين [۳]

امروزه الکترودهای یون‌گزين به عنوان یک ابزار تجزیه‌ای سودمند و مفید با استقبال فراوانی روبرو شده‌اند، تا آن‌جا که اکثر آزمایش‌ها در بسیاری از آزمایشگاه‌ها و به خصوص آزمایشگاه‌های دارویی و پزشکی، شیمیایی و زیست‌محیطی به وسیله این الکترودها انجام می‌گیرد. بررسی‌های انجام شده در طی سال ۱۹۸۱ بر روی اندازه‌گیری یون‌های سدیم و پتاسیم در بیش از شش هزار آزمایشگاه نشان داده که در ۹۶٪ موارد، از الکترودهای یون‌گزين و تنها در ۴٪ موارد از اسپکترومتری نشر اتمی استفاده شده است.

در اواسط قرن نوزدهم میلادی فیزیولوژیست‌ها به مطالعه جریان‌های الکتریکی و اختلاف پتانسیل‌های الکتریکی ایجاد شده بین قسمت‌های مختلف صدمه دیده و سالم ارگانسیم‌ها پرداختند. در سال ۱۸۴۸ میلادی ریموند^۱ پیشنهاد کرد که غشای بیولوژیکی تشکیل شده با خواصی مشابه یک الکتروود در یک پیل گالوانیک، منشأ این چنین پدیده‌های بیوالکتریک است. خصوصیات غشاهای بیولوژیکی زمانی دقیقاً بررسی شد که با توجه به مبانی شیمی فیزیکی، مدل‌های ساده‌ای برای آن‌ها ارائه گردید. روابط ترمودینامیکی برای تعادل در غشاها توسط گیسیس در سال ۱۸۷۵ میلادی بیان گردید. البته در آن زمان، هنوز تئوری محلول‌های الکترولیت (آرنیوس، ۱۸۸۷) ارائه نشده بود، به همین علت تلاش‌های گیسیس نتوانست توجیهی برای یون‌ها و پتانسیل‌های الکتریکی ارائه نماید.

یک مرحله بسیار مهم در این زمینه توسط نرنست^۲ و پلانک^۳ بر روی فرآیندهای انتقال یون در الکترولیت‌ها شروع شد، و برای اولین بار مفاهیم انتشار و پتانسیل الکتریکی در سطح مشترک مایع-مایع بر مبنای تفاوت در سرعت‌های انتقال بیان گردید که این کار آنها کمک شایانی به پیشبرد تحقیقات در این عرصه نمود. بعدها مطالعه الکترو شیمیایی غشاها توسط استوالد^۴ در سال ۱۸۹۰ آغاز گردید که توانست مفهوم غشا نیمه تراوا را معرفی نماید. در فاصله قرن نوزده تا بیست میلادی، تحقیقات وسیعی به منظور ارائه مدل‌های مناسب برای سیستم‌های غشائی انجام شده است. این مدل‌ها در دو دسته‌بندی قرار می‌گیرند، "غشاهای فشرده یا مایع" و "غشاهای متخلخل".

^۱ Du Bios Reymond

^۲ -Nernst

^۳ -Plank

^۴ -Ostwald

در طی مطالعات بر روی غشاهای جامد در ابتدای قرن بیستم (سال ۱۹۰۶)، اولین الکتروود یون‌گزینه (الکتروود شیشه) توسط کرمر^۱ کشف گردید که گزینش‌پذیری قابل توجهی نسبت به یون هیدروژن داشت. او دریافت که وقتی یک غشای شیشه‌ای از دو طرف در تماس با محلولی حاوی غلظت‌های مختلفی از H^+ باشد اختلاف پتانسیلی در آن بوجود می‌آید. این کشف منجر به تولید الکتروود شیشه‌ای شد. اما تئوری بیان شده برای الکتروود شیشه که بر مبنای پتانسیل دونان و یون‌های هیدروژن قابل نفوذ قرار دارد، نمی‌تواند برخی خصوصیات این الکتروود را توضیح دهد. مثلاً گزینش‌پذیری بالای برخی از الکتروودهای شیشه با ترکیب خاص نسبت به یون‌های سدیم، بر این اساس قابل توجیه نیست. این نکته سبب شد تا نیکولسکی^۲ و تولماچوا^۳ در پی مطالعاتشان روی غشاهای شیشه‌ای مفهوم مبادله یون را معرفی نمایند. نهایتاً تئوری الکتروود شیشه مشابه تئوری گلدمن^۴ که برای پتانسیل بیوالکتریک ارائه شده بود، توسط آیزنمان^۵ و همکارانش ارائه گردید.

تئوری پتانسیل غشاهای خلل و فرج دار^۶ توسط تنورل^۷ و همچنین توسط میر^۸ و سویرز^۹ گسترش یافت. در سال ۱۹۳۶ الکتروود حساس به کلسیم توسط تندلو^{۱۰} ساخته شد. در سال ۱۹۳۹ مارشال^{۱۱} و همکارانش از زئولیت‌های خنثی برای اندازه‌گیری یون‌هایی که اندازه آنها در حد ۵۰-۴۰ آنگستروم برای یون‌های تک ظرفیتی و ۳۰-۲۰ آنگستروم برای یون‌های دو ظرفیتی بود، استفاده کرده و غشاهایی برای اندازه‌گیری یون‌های پتاسیم و آمونیوم تهیه کردند. در سال ۱۹۴۹ درلی^{۱۲} مقاله‌ای در ارتباط با وابستگی ترکیبات الکتروود شیشه با pH منتشر کرد.

غشاهای مایع حاوی تعویض‌کننده‌های یونی، ابتدا توسط سولنر و شیم مورد بررسی قرار گرفتند. از سال ۱۹۴۳ تا ۱۹۵۴ سولنر و همکارانش یون‌های زیادی از قبیل آمونیوم، لیتیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم، نقره، فلورید، کلرید، نترات، یدات، کلرات و پرکلرات را با ساخت غشاهای مربوط به آنها اندازه‌گیری کردند. چنین غشاهایی عموماً فاقد خواص گزینش‌پذیری مطلوب برای گونه‌های یونی خاص بودند.

بدنبال کارهایی که پونگر^{۱۳} و هالوس-روکوسینی^{۱۴} و همچنین راس^{۱۵} و فرانت^{۱۶} در دهه ۱۹۶۰ برای استفاده از کریستال‌های جامد در ساخت الکتروود یون‌گزینه انجام دادند، در سال ۱۹۶۷ میلادی اولین استفاده از الکتروودهای یون‌گزینه بر اساس حامل بیس (n-دسیل فسفات) در حلال دی-n-اکتیل فیل فسفات برای کلسیم که یک غشا مایع

¹ -Cremer

² -Nikolskii

³ -Tolmacheva

⁴ Goldman-Hodgkin-Huexly

⁵ Eisenman

⁶ -Porous

⁷ -Teorell

⁸ -Meyer

⁹ -Sievers

¹⁰ -Tendello

¹¹ -Marshall

¹² -Derley

¹³ Pungor

¹⁴ Hallos-Rokosinyi

¹⁵ Ross

¹⁶ Frant

حاوی یک مبادله کننده یون از نوع آنیونی بود، توسط فرانت گزارش گردید. کشف مور^۱ و پرس من^۲ در سال ۱۹۶۴ مبنی بر این که آنتی بیوتیک والینو مایسین تمایل قوی برای بر همکنش با کاتیون‌های فلزات قلیایی دارد ایده‌ای شد تا استفانک^۳ و سیمون^۴ در سال ۱۹۶۶ نشان دهند که کمپلکس‌های چنین ترکیبات ماکروسیکلی با کاتیون‌های فلزات قلیایی را می‌توان به عنوان غشای مایع در الکترودهای حساس به چنین کاتیون‌هایی به کار برد. آنها نشان دادند که این پدیده عمدتاً مربوط به تشکیل گزینشی کمپلکس‌ها بین این ترکیبات و کاتیون‌های مشخصی می‌باشد. آنها اولین الکترودهای یون‌گزين مبتنی بر حامل‌های خنثی را ارائه دادند و ثابت کردند که گزینش‌پذیری این آنتی بیوتیک‌ها در محیط خارجی، شبیه به محیط داخل سلول می‌باشد.

سپس در سال ۱۹۶۹ پیودا^۵ و همکارانش با استفاده از آنتی بیوتیک‌ها، و به طور ویژه والینو مایسین در دی فیل اتر، الکترودهای حساس به یون پتاسیم تهیه کردند؛ چند سال پس از تهیه اولین حامل خنثی گزینشگر Ca^{2+} ، الکترودهای غشائی گزینشگر یونی حاوی حامل‌های خنثی برای یک سری از کاتیون‌های قلیائی، قلیائی خاکی و برخی کاتیون‌های دیگر بر مبنای ماکروسیکل‌ها توسعه یافتند.

اما کراون اترهای^۶ اولیه با توجه به خاصیت چربی‌دوستی پائین و گزینش‌پذیری محدود، برای استفاده در غشاهای الکترودهای یون‌گزين مناسب نبودند. کریپتندها^۷ هر چند از گزینش‌پذیری بالائی برخوردارند، اما فقدان خاصیت چربی‌دوستی و سرعت پائین فرآیند تشکیل کمپلکس در آنها، مانع از کاربرد آنها در حسگرهای غشائی می‌گردد. اما توسعه گسترده در زمینه ساخت الکترودهای یون‌گزين از زمانی انجام شد که غشاهای حاوی حلال پلیمری^۸ معرفی شدند. پلی وینیل کلراید (PVC) خیلی سریع به عنوان یکی از این حلال‌ها پذیرفته شد و تاکنون نیز به عنوان یک بستر استاندارد^۹ برای الکترودهای یون‌گزين مورد استفاده قرار گرفته است.

هر چند از غشاهای مایع به طور وسیعی در تهیه الکترودهای یون‌گزين با گزینش‌پذیری بالا برای کاتیون‌ها استفاده شده است، اما گزارشات کمتری در رابطه با استفاده از آنها در الکترودهای آنیونی‌گزين موجود است. در الکترودهای آنیونی‌گزين این مسأله به خوبی تأیید شده است که ارتباطی میان گزینش‌پذیری یونفور با آب‌گریزی آنیون‌ها وجود دارد. الگوی گزینش‌پذیری این الکترودها که به وسیله چربی‌دوستی آنیون‌ها کنترل می‌شود، تحت عنوان سری هافمیستر^{۱۰} شناخته می‌شود که به ترتیب زیر می‌باشد.

آنیون‌های چربی دوست < پرکلرات < تیوسیانات ~> یدید < نیترت < برمید < کلرید < فلورنورید

الگوی پاسخ نمک‌های آمونیوم طبق الگوی بالا می‌باشد. برای بهبود و افزایش گزینش‌پذیری الکترودها و انحراف از سری هافمیستر، استفاده از یون‌پذیرهای دارای برهم‌کنش ویژه با آنیون‌ها ضروری می‌باشد. برای رسیدن به این

¹ Moore

² Pressman

³ Stefanac

⁴ Simon

⁵ Pioda

⁶ Crown Etters

⁷ Cryptands

⁸ Solvent Polymeric Membrane

⁹ Standard Matrix

¹⁰ Hofmeister

مقصود الکترودهای آنیون‌گزين زيادي طراحي و ساخته شده‌اند که در ادامه به چند مورد از اين الکترودها اشاره مي شود:

دانرت^۱ و باچس^۲ در سال ۱۹۸۹ الکترودهای آنیون‌گزين غشايي بر اساس يک مشتق آبگريز از ويتامين B₁₂ را تهيه کردند که مشخصاً براي يون يديد نسبت به ساير آنيون‌ها گزينش‌پذير بود؛ اما آنيون‌هايي مثل تيوسيانات، پرکلرات، ساليسیلات مزاحمهاي اصلي بودند.

ورتینگ^۳ و همکارانش در سال ۱۹۹۰ الکترودهای آنیون‌گزين بر اساس نمک‌هاي Diquaternary آبگريز تهيه کردند. اين ترکيبات داراي دو گروه آمونيوم نوع چهارم بودند که توسط يک گروه اتيلن و يا پروپيلن از هم جدا مي‌شدند، الکتروود حاصله، از الگوي گزينش‌پذيري آنيوني سري هافميستر انحراف نشان داده و نسبت به آنيون يديد انتخابي عمل مي‌کرد، اما وقتي طول زنجير جدا کننده به سه کربن افزايش مي‌يافت، الگوي گزينش‌پذيري الکتروودها از سري هافميستر تبعيت مي‌کرد.

مالينوسکا^۴ و ميرهوف^۵ در سال ۱۹۹۵ يک الکتروود غشايي پليمري بر اساس تترا فنيل پورفيرين کبالت (III) براي يون نيتريت تهيه کردند.

براون^۶ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ يک الکتروود انخابگر نيترات بر اساس آمينو اسيد بتائين به عنوان حسگر تهيه کردند.

پرتروچلي^۷ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ يک الکتروود حسگر جديد بر اساس هيدروکسي آپاتيت براي يون فسفات تهيه کردند.

دسته ديگر الکترودهای يون‌گزين، الکترودهای سيمي پوشش‌دار^۸ مي‌باشند. کولتوف^۹ و ساندرز^{۱۰} در سال ۱۹۳۷ اولين کساني بودند که سعی کردند نقره کلريد را روي سيم پلاتيني بنشانند، که اين امر منجر به توليد الکترودهای سيمي پوششي^{۱۱} شد و از آن براي اندازه‌گيري يون نقره استفاده گرديد. الکترودهای سيمي پوشش‌دار براي اولين بار در سال ۱۹۷۰ ميلادي به صورت لايه‌اي از پلي وينيل کلريد (پوشش داده شده بر روي يک ميله فلزي) ساخته شده‌اند. مزايای اين الکتروودها نسبت به الکترودهای يون‌گزين متداول ديگر، دامنه وسيع خطي و قيمت نسبتاً پائين آن‌ها و امکان کوچک سازي در مقیاس ميکروالکتروود و امکان ساخت سيستم‌هاي چند الکتروودي مي‌باشد.

بعد از تهيه الکتروود سيمي پوشش‌دار، فریزر^{۱۲} و کاترال^{۱۳} الکترودهای پوشش‌دار زيادي براي اندازه‌گيري کاتيون‌هاي مختلف نظير آهن، مس، جيوه، روي، بيسموت، کبالت، طلا و تاليم ساختند.

¹ Daunert

² Bachas

³ V. J. Wotring

⁴ E. Malinowska

⁵ M. E. Meyerhoff

⁶ J. Braven

⁷ G. C. Pretrucelli

⁸ Coated Wire Ion Selective Electrode

⁹ -Kolthoff

¹⁰ -Sanders

¹¹ -Coated Wire Electrodes

¹² Freiser

¹³ Cattrall