

فهرست مطالب

أ	چکیده
۱	فصل اول
۱	مقدمه و تاریخچه
۲	۱-۱- مقدمه ای بر روش های الکتروشیمی
۵	۲-۱- تعریف حسگر
۵	۳-۱- اجزای یک حسگر
۵	۴-۱- طبقه بندی حسگرها
۶	۵-۱- انواع الکترودهای یون گزین
۶	۱-۵-۱- غشاهای جامد
۶	۲-۵-۱- غشاهای مایع
۶	۳-۵-۱- الکترودهای ویژه
۷	۶-۱- ویژگیهای الکترودهای یون گزین (ISEs)
۷	۱-۶-۱- مکانیسم پاسخ دهی
۹	۲-۶-۱- گزینش پذیری
۹	۱-۲-۶-۱- روش نیکولسکی- ایزنمن (N - E)
۱۰	۲-۲-۶-۱- روش گزینش پذیری نوین
۱۰	۳-۲-۶-۱- روش های تعیین ضرایب گزینش پذیری
۱۴	۳-۶-۱- حد تشخیص
۱۶	۴-۶-۱- گستره اندازه گیری
۱۷	۵-۶-۱- زمان پاسخ دهی الکترودها
۱۸	۶-۶-۱- تکرار پذیری الکترودها
۱۸	۷-۶-۱- پایداری الکترودها
۱۸	۸-۶-۱- طول عمر الکترودها
۱۹	۹-۶-۱- اجزا تشکیل دهنده غشا
۱۹	۱-۹-۶-۱- حامل
۲۰	۲-۹-۶-۱- افزودنی های یونی
۲۱	۳-۹-۶-۱- حلال غشا (نرم کننده)
۲۲	۴-۹-۶-۱- ماتریس پلیمری
۲۲	۷-۱- ولتامتری
۲۴	۸-۱- روش های روبش پتانسیل و ولتامتری چرخه ای
۲۵	۱-۸-۱- نمودارهای تافل
۲۶	۲-۸-۱- واکنش های برگشت پذیر
۲۷	۳-۸-۱- واکنش های برگشت ناپذیر
۲۸	۹-۱- کرنوآمپرومتری
۲۹	۱۰-۱- ولتامتری پالسی تفاضلی (DPV)
۲۹	۱۱-۱- کاتالیز الکترو شیمیایی
۳۰	۱۲-۱- تاریخچه

۱-۱۲-۱-پرکلرات و مروری بر روش‌های اندازه‌گیری آن	۳۰
۱-۱۲-۲-تیوسیانات و مروری بر روش‌های اندازه‌گیری آن	۳۵
۱-۱۲-۳-هیدرازین و مروری بر روش‌های اندازه‌گیری آن	۳۸
فصل دوم	۴۶
بخش تجربی	۴۶
۱-۲-ترکیبات و محلول‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری پرکلرات و تیوسیانات	۴۷
۲-۲-سنتز حامل مورد استفاده در الکتروود یون‌گزين تیوسیانات	۴۸
۳-۲-سنتز حامل مورد استفاده در الکتروود یون‌گزين پرکلرات	۴۸
۴-۲-وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری پرکلرات و تیوسیانات	۴۸
۵-۲-تهیه الکتروود یون‌گزين پرکلرات	۴۸
۶-۲-تهیه الکتروود یون‌گزين تیوسیانات	۴۹
۷-۲-اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود یون‌گزين پر کلرات	۴۹
۸-۲-اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود یون‌گزين تیوسیانات	۴۹
۹-۲-تهیه محلول‌های مورد نیاز جهت بررسی عملکرد الکتروود یون‌گزين پرکلرات	۴۹
۱۰-۲-تهیه محلول‌های مورد نیاز جهت بررسی عملکرد الکتروود یون‌گزين تیوسیانات	۵۰
۱۱-۲-ترکیبات و محلول‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری هیدرازین	۵۰
۱۲-۲-تهیه محلول‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری هیدرازین	۵۰
۱۳-۲-دستگاه‌های مورد استفاده در اندازه‌گیری هیدرازین	۵۰
۱۴-۲-آماده‌سازی الکتروود در اندازه‌گیری هیدرازین	۵۰
فصل سوم	۵۱
نتایج و بحث	۵۱
۱-۳-اندازه‌گیری پتانسیومتری پرکلرات	۵۲
۱-۳-۱-بهینه‌سازی اجزا غشا	۵۲
۱-۳-۲-بررسی زمان تعدیل غشا	۵۳
۱-۳-۳-بررسی اثر pH	۵۳
۱-۳-۴-بررسی زمان پاسخ دهی	۵۳
۱-۳-۵-بررسی گزینش پذیری	۵۴
۱-۳-۶-اثر محلول پرکننده داخلی	۵۵
۱-۳-۷-طول عمر الکتروود	۵۶
۱-۳-۸-کاربرد عملی	۵۶
۲-۳-اندازه‌گیری پتانسیومتری تیوسیانات	۵۷
۲-۳-۱-بهینه‌سازی اجزا غشا	۵۷
۲-۳-۲-بررسی زمان تعدیل غشا در محلول تیوسیانات	۵۹
۲-۳-۳-بررسی اثر pH	۵۹
۲-۳-۴-بررسی زمان پاسخ دهی	۶۰
۲-۳-۵-بررسی گزینش پذیری	۶۰
۲-۳-۶-طول عمر الکتروود	۶۱
۲-۳-۷-کاربرد عملی	۶۱

۳-۳- مطالعه اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین در سطح الکتروود کربن شیشه ای توسط حد واسط همگن آلیزارین رد اس.....	۶۲
۳-۳-۱- بررسی پاسخ اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین.....	۶۳
۳-۳-۲- بررسی اثر pH بر روی رفتار الکتروکاتالیزوری آلیزارین رد اس در اکسایش هیدرازین.....	۶۴
۳-۳-۳- بررسی اثر غلظت آلیزارین رد اس بر شدت جریان الکتروکاتالیزوری.....	۶۶
۳-۳-۴- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروکاتالیزوری آلیزارین رد اس در اکسایش هیدرازین.....	۶۶
۳-۳-۵- مطالعه اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین به روش کرنوآمپرومتری.....	۶۸
۳-۳-۶- اندازه گیری هیدرازین توسط اثر الکتروکاتالیزوری آلیزارین رد اس به روش ولتا متری پالس تفاضلی.....	۷۰
۳-۳-۷- بررسی اثر مزاحمت ها.....	۷۱
۳-۳-۸- اندازه گیری هیدرازین به منظور بررسی قابلیت کاربرد روش در تجزیه نمونه های حقیقی.....	۷۲
۳-۴- نتیجه گیری.....	۷۳
مراجع.....	۷۴

فهرست جداول

- جدول (۱-۱): آزمون های تشخیص برای ولتاموگرام های چرخه ای فرایند برگشت پذیر ۲۷
- جدول (۲-۱): آزمون های تشخیص برای سیستم های کاملاً برگشت ناپذیر ۲۷
- جدول (۳-۱): مکانیسم های الکتروشیمیایی همراه با واکنش های شیمیایی ۲۸
- جدول (۱-۳): بهینه کردن درصد غشا در ClO_4^- -ISE ۵۲
- جدول (۲-۳): ضرایب گزینش پذیری با استفاده از روش FPM و FIM برای ClO_4^- -ISE ۵۵
- جدول (۳-۳): تعیین یون پر کلرات ClO_4^- در نمونه های بیولوژیکی ۵۷
- جدول (۴-۳): تعیین یون پر کلرات در نمونه آب ۵۷
- جدول (۵-۳): بهینه کردن ترکیب درصد غشا در SCN^- -ISE 58
- جدول (۶-۳): ضرایب گزینش پذیری با استفاده از روش FIM برای SCN^- -ISE 61
- جدول (۷-۳): تعیین تیوسیانات در نمونه های ادرار با SCN^- -ISE 62
- جدول (۸-۳): تعیین یون تیوسیانات در نمونه های بیولوژیکی 62
- جدول (۹-۳): مطالعه اثر مزاحمت سایر گونه ها در اندازه گیری هیدرازین تحت شرایط بهینه 72
- جدول (۱۰-۳): اندازه گیری هیدرازین در نمونه های آبی 72

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱): خلاصه ای از روش های الکتروتجزیه ای متداول..... ۳
- شکل (۲-۱): نمای یک سلول شامل الکتروده غشایی..... ۷
- شکل (۳-۱): تعیین ضرایب نیکولسکی به روش FIM..... ۱۱
- شکل (۴-۱): تعیین ضرایب نیکولسکی بر طبق روش FPM..... ۱۲
- شکل (۵-۱): تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش تجربی MPM..... ۱۲
- شکل (۶-۱): تعیین ضرایب نیکولسکی بر طبق روش SSM..... ۱۳
- شکل (۷-۱): تعریف حد تشخیص بالا و پایین یک الکتروده یون گزین طبق توصیه آیوپاک..... ۱۵
- شکل (۸-۱): زمان پاسخ یک الکتروده..... ۱۸
- شکل (۹-۱): a: شمای روبش پتانسیل در ولتامتری روبش خطی؛ b: منحنی جریان - ولتاژ در روبش خطی..... ۲۴
- شکل (۱۰-۱): نمودار پتانسیل - زمان در آزمایش ولتامتری چرخه ای..... ۲۴
- شکل (۱۱-۱): ولتامگرام چرخه ای نمونه برای یک فرایند اکسایش - کاهش برگشت پذیر: $Ox + ne \rightleftharpoons R$ ۲۵
- شکل (۱۲-۱): شمای کلی از نمودارهای تافل..... ۲۶
- شکل (۱۳-۱): یک دسته از ولتاموگرام های با روبش خطی برای واکنش $Ox + e \rightarrow R$ در سرعت های مختلف روبش پتانسیل..... ۲۶
- شکل (۱۴-۱): ولتامگرام چرخه ای برای فرایند برگشت پذیر..... ۲۷
- شکل (۱-۲): ساختار حامل برای SCN^- -ISE..... ۴۷
- شکل (۲-۲): ساختار حامل برای ClO_4^- -ISE..... ۴۷
- شکل (۱-۳): منحنی درجه بندی برای ClO_4^- -ISE با استفاده از الکتروده بهینه شده..... ۵۲
- شکل (۲-۳): منحنی های تاثیر pH بر روی پاسخ پتانسیل ClO_4^- -ISE..... ۵۳
- شکل (۳-۳): منحنی زمان - پاسخ برای ClO_4^- -ISE..... ۵۴
- شکل (۴-۳): منحنی های درجه بندی الکتروده یون گزین پرکلرات با محلول های داخلی متفاوت..... ۵۶
- شکل (۵-۳): منحنی درجه بندی برای SCN^- -ISE با استفاده از الکتروده بهینه شده..... ۵۸
- شکل (۶-۳): منحنی های تاثیر pH بر روی پاسخ پتانسیل SCN^- -ISE..... ۵۹
- شکل (۷-۳): زمان پاسخ برای الکتروده SCN^- -ISE ، برای تغییرات پله ای در غلظت تیو سیانات..... ۶۰
- شکل (8-3): ولتا موگرام چرخه ای محلول حاوی واکنش گرهای بر روی الکتروده کربن شیشه ای در pH بافری برابر با ۶/۰ و در سرعت روبش ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه محلول بافری (a) در غیاب هیدرازین ؛ (b) در حضور 0/۱۰ میلی مولار هیدرازین؛ (c) در حضور 0/۱۰ میلی مولار آلپازین رد اس و (d) در حضور 0/۱۰ میلی مولار هیدرازین و 0/۱۰ میلی مولار آلپازین رد اس..... ۶۴
- شکل (۹-۳): ساختار الیزارین رد اس..... ۶۳
- شکل (۱۰-۳): (a) تاثیر pH بر روی پتانسیل پیک؛ (b) تاثیر pH بر روی جریان پیک؛ شرایط: 0/1 میلی مولار هیدرازین؛ 0/1 میلی مولار آلپازین رد اس، سرعت روبش ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه. محدوده پتانسیل 0/2 تا 0/9+ ولت نسبت مرجع Ag/AgCl..... ۶۵
- شکل (۱۱-۳): اثر pH بر روی الکترو اکسایش هیدرازین. شرایط: ۰/۱۰ میلی مولار آلپازین رد اس؛ سرعت روبش پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه محدوده پتانسیل ۰/۳۵+ تا ۰/۸+ ولت نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl ، مقادیر pH برابر است با ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷..... ۶۶

- شکل (۳-۱۲): اثر غلظت آلیزارین رد اس بر روی جریان پیک؛ شرایط: غلظت هیدرازین (۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ میلی مولار)؛ pH برابر با ۶/۰، سرعت روبش پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۶
- شکل (۳-۱۳): (a) تغییرات جریان الکتروکاتالیزوری (Ip) با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل^{۱/۲} (v)؛ (b) تغییرات تابع جریان (Ip v^{-1/2}) بر حسب سرعت روبش پتانسیل (v)؛ شرایط: غلظت های هیدرازین برابرند با (۰/۲a)، (۰/۳b)، (۰/۴c) میلی مولار؛ pH برابر با ۶/۰؛ غلظت ۰/۳ میلی مولار آلیزارین رد اس..... ۶۷
- شکل (۳-۱۴): نمودار تافل در pH برابر با ۶/۰، غلظت ۰/۳ میلی مولار آلیزارین رد اس. ضمیمه ولتاموگرام روبش خطی پتانسیل را نشان می دهد..... ۶۸
- شکل (۳-۱۵): کرنوآمپروگرام در شرایط بهینه برای غلظتهای مختلف هیدرازین. ضمیمه : نتایج حاصل از بررسی کرنوآمپرومتری در شرایط بهینه غلظتی و پتانسیل ۷۰۰/۰ ولت نسبت به مرجع Ag/AgCl..... ۶۹
- شکل (۳-۱۶): شیب خطوط بدست آمده از نمودار ضمیمه شکل (۳-۱۵) بر حسب غلظت هیدرازین برای بدست آوردن D..... ۶۹
- شکل (۳-۱۷): نمودار I_{cat}/I_i بر حسب t^{۱/۲} برای غلظت ۰/۱ میلی مولار هیدرازین در شرایط بهینه برای بدست آوردن k..... ۷۰
- شکل (۳-۱۸): (a) ولتاموگرام های پالس تفاضلی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین توسط حد واسط آلیزارین رد اس بر روی سطح الکتروکربن شیشه ای در محلول بافر فسفات (pH=۶/۰) شامل غلظت های مختلف هیدرازین (b) نمودار تغییرات جریان الکتروکاتالیزوری هیدرازین بر حسب غلظت هیدرازین (منحنی درجه بندی)..... ۷۱

چکیده:

در اولین قسمت، جهت اندازه گیری یونهای پرکلرات (ClO_4^-) و تیوسیانات (SCN^-) الکترودهای یون گزین با استفاده از حاملهای مختلف به همراه نرم کننده و افزودنیهای یونی در غشای PVC طراحی، ساخته و مورد بررسی قرار گرفتند.

در الکترودهای یون گزین تیوسیانات (SCN^-) از کمپلکس UL (N,N) ۱- و ۱- ایزوبوتان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) اورانیوم (II) به عنوان حامل خنثی در غشای مایع استفاده شد. الکترودهای فوق نسبت به یون تیوسیانات پاسخ نرنستی در محدوده غلظتی 10^{-6} - 10^{-7} مولار با شیب $55/5 \pm 1/2$ میلی ولت بر دهه غلظت نشان میدهد. حد تشخیص اندازه گیری 10^{-7} مولار بدست آمد. الکترودهای فوق در محدوده pH $8/5 - 3/5$ قابل کاربرد می باشد.

برای اندازه گیری پرکلرات (ClO_4^-) الکترودهای غشایی بر پایه کمپلکس جدید CuL (N,N) ۴- نیترو-فنیل متان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) مس (II) ساخته شد. نمودار درجه بندی برای این الکترودها در گستره غلظتی 10^{-1} - 10^{-7} مولار پرکلرات دارای شیب نرنستی $55/0 \pm 1/0$ میلی ولت بر دهه غلظت بوده و حد تشخیص اندازه گیری 10^{-7} مولار بدست آمد. این الکترودها در محدوده pH $9/0 - 4/0$ قابل استفاده است. طول عمر الکترودها حداقل ۲ ماه و دارای زمان پاسخ ۲۰-۱۵ ثانیه می باشد.

در قسمت دوم، اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین بر روی الکترودهای کربن شیشه ای در pH برابر با ۶/۰ با استفاده از آلزارین رد اس به عنوان حد واسط همگن مورد مطالعه قرار گرفته است.

در حضور حد واسط آلزارین رد اس، اکسایش آندی هیدرازین در اضافه ولتاژهای پایین (۰/۵ ولت در مقابل الکترودهای مرجع Ag/AgCl) اتفاق می افتد در حالیکه در غیاب حد واسط پیک اکسایش برای این ترکیب مشاهده نمی گردد. نتایج تجربی نشان می دهد که پتانسیل پیک و جریان هیدرازین در حضور برخی کاتیون های فلزی تغییر می کند اما حضور سایر یون ها و ترکیبات همچون Cl^- ، Br^- ، F^- ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، SO_4^{2-} ، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ، CO_3^{2-} ، سیترات، گلوکز، NO_3^- ، EDTA ، H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} در غلظت 10^{-2} مولار تأثیری بر روی جریان پیک و پتانسیل ندارد. پارامترهای سینتیکی مانند: ضریب انتقال الکترون ($\alpha = 0/41$)، ثابت سرعت کاتالیزوری ($k = 5/8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)، ضریب نفوذ ($D = 1/06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) با استفاده از تکنیک های ولتامتری چرخه ای، ولتامتری روبش خطی و کرونوآمپرومتری تعیین گردید. حد تشخیص با استفاده از ولتامتری پالسی تفاضلی 10^{-8} مولار هیدرازین تعیین گردید. پاسخ الکتروکاتالیزوری با توجه به pH محیط، سرعت روبش، غلظت هیدرازین و سایر متغیرها مورد ارزیابی قرار گرفت. از این روش در تعیین هیدرازین در نمونه های حقیقی استفاده شد.

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

۱-۱- مقدمه ای بر روش های الکتروشیمی

الکتروشیمی شاخه ای از شیمی می باشد که وابسته به اثرات الکتریکی و شیمیایی است. بخش بزرگی از این شاخه در رابطه با مطالعه تغییرات شیمیایی بوجود آمده در اثر عبور جریان الکتریکی و نیز ایجاد انرژی الکتریکی توسط واکنش های شیمیایی بحث می نماید. دانشمندان اندازه گیری های الکتروشیمیایی را برای سیستم های شیمیایی به دلایل متعددی انجام می دهند. برخی از آنها تمایل دارند یک حد واسط ناپایدار همچون یون رادیکال را تولید نموده و سرعت تجزیه ای و یا خواص طیف بینی آن را مطالعه کنند و بعضی دیگر می خواهند یک محلول را برای تعیین مقادیر بسیار جزئی یون های فلزی یا گونه های آلی موجود در آن تجزیه نمایند. در این قبیل کاربردها، روش های الکتروشیمی به عنوان ابزاری در مطالعه سیستم های شیمیایی به همان طریقی که روش های طیف بینی بکار می روند، مورد بهره برداری قرار می گیرند [۱]. روش های الکتروتجزیه ای مزایایی بردیگر روش های تجزیه ای دارند. اول اینکه اندازه گیری های الکتروشیمی غالباً برای حالت اکسایش خاص یک عنصر به صورت ویژه^۱ عمل می نمایند. دوم اینکه دستگاهوری مربوط به این تکنیک ها نسبتاً قیمت های پایین تری دارند. سومین جنبه روش های الکتروشیمی که می توان آن را مزیت و یا عیب تلقی نمود این است که اطلاعات بدست آمده به جای غلظت های گونه های شیمیایی درباره فعالیت ها می باشند که در مطالعات فیزیولوژیکی بسیار حائز اهمیت است زیرا که فعالیت یون هایی چون کلسیم و پتاسیم اهمیت بیشتری نسبت به غلظت های مربوطه دارند [۲].

روش های الکتروتجزیه ای دارای تنوع گسترده ای بوده و متداول ترین این روش ها در شکل (۱-۱) آورده شده است. این روش ها به دو دسته کلی روش های مرزی^۲ و توده ای^۳ تقسیم می شوند که دسته اول کاربرد گسترده تری دارد. روش های مرزی بر اساس پدیده هایی است که در سطح تماس بین سطوح الکتروود و لایه نازکی از محلول که درست در مجاورت این سطوح است روی می دهند. در مقابل روش های توده ای بر اساس پدیده هایی است که در توده محلول انجام می شوند. روش های مرزی را می توان به دو دسته اصلی ایستا^۴ و پویا^۵ تقسیم نمود که این تقسیم بندی حاکی از آن است که سلول های الکتروشیمیایی در غیاب یا حضور جریان کار می کنند. روش های ایستا شامل اندازه گیری های پتانسیل سنجی است که به علت گزینش پذیری و سرعت بالا حائز اهمیت هستند. این روش ها شامل روش های تیتراسیون پتانسیل سنجی و الکترودهای انتخابگر یون هستند [۲].

روش های مرزی پویا که در آنها جریان در سلول های الکتروشیمیایی نقش اصلی دارد، به چند زیرگروه تقسیم می شوند. در روش های آمپرومتری، ولتامتری و کولومتری در پتانسیل ثابت الکتروود، پتانسیل سلول کنترل شده و سایر متغیرها اندازه گیری می شوند. در روش های پویای جریان ثابت، جریان در سلول ثابت نگه داشته شده و سایر داده ها جمع آوری می شوند [۲].

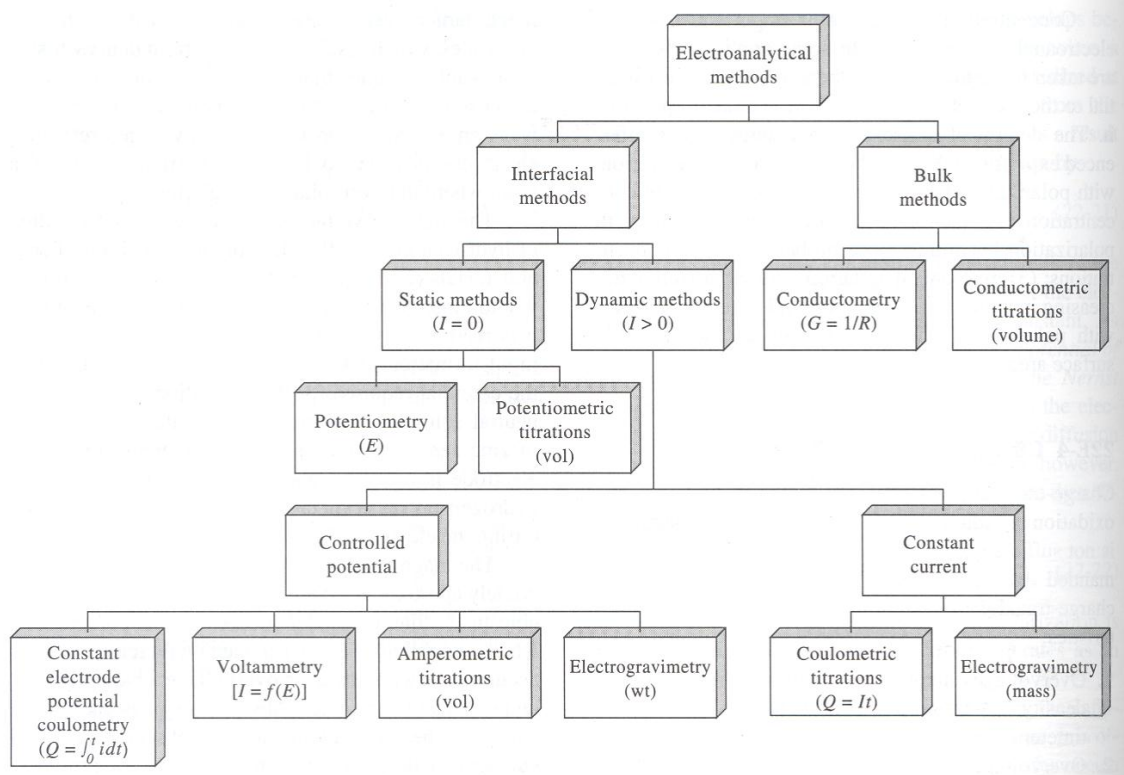
¹-Specific

²-Interfacial

³-Bulk

⁴-Static

⁵-Dynamic



شکل (۱-۱): خلاصه ای از روش های الکتروتجزیه ای متداول. کمیت های اندازه گیری شده داخل پرانتزها عبارتند از: (I = جریان، E = پتانسیل، R = مقاومت، G = رسانایی، Q = مقدار بار، t = زمان)

طی دهه های اخیر کارهای زیادی برای ابداع روش ها 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 می توان به ابداع روش ها و دستگاههایی مانند گاز کروماتوگرافی^۱، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا^۲، جذب^۳، نشر^۴ و فلورئوسانس اتمی^۵، اسپکترومتر جرمی^۶ و الکترودهای یون گزین (ISEs)^۷ اشاره نمود. در میان روش ها و وسایل ذکر شده تجزیه ای، استفاده از الکترودهای یون گزین به علت سادگی و ارزان بودن وسایل مربوطه و همچنین سهولت کار و دقت و حساسیت بسیار زیاد، در سالهای اخیر به عنوان یک روش معمول در بسیاری از آزمایشگاهها شناخته شده است. مقالات نرنست^۸ [۳،۴] و پلانک^۹ [۳،۴] که به بررسی پدیده انتقال در الکترولیتها می پردازد، کمک شایانی به پیشبرد تحقیقات در این عرصه نمود، در این مقالات آنها برای اولین بار مفاهیم پتانسیل انتشار و پتانسیل الکتریکی در سطح مشترک مایع - مایع را معرفی نمودند. بعدها مطالعه الکترو شیمیایی غشاها توسط استوالد^{۱۰} [۷] آغاز گردید که توانست مفهوم غشا نیمه تراوا را معرفی نماید.

^۱-Gas Chromatography

^۲-High-performance Liquid Chromatography

^۳-Absorption

^۴-Emission

^۵-Atomic fluorescence

^۶-Mass Spectrometer

^۷-Ion selective electrode

^۸-Nernst

^۹-Plank

^{۱۰}-Ostwald

در طی مطالعات بر روی غشاهای جامد در ابتدای قرن بیستم، اولین الکتروُد یون گزین (الکتروُد شیشه) [۸،۹] کشف گردید که گزینش پذیری قابل توجهی نسبت به یون هیدروژن داشت.

تئوری پتانسیل غشاهای خلل و فرج دار^۱ توسط تنورل^۲ [۱۰] و همچنین توسط میر^۳ و سویرز^۴ [۱۱،۱۲] گسترش یافت. نیکولسکی^۵ و تولماچوا^۶ [۱۳] در پی مطالعاتشان روی غشاهای شیشه ای مفهوم مبادله یون را معرفی نمودند و در ادامه غشاهای مایع حاوی مبادله کننده یون حل شده، برای اولین بار توسط سولنر^۷ و شیان^۸ [۱۴،۱۵] استفاده گردید. بدنبال کارهایی که پونگر^۹ و هالوس-روکوسینی^{۱۰} [۱۶] و همچنین راس^{۱۱} و فرانت^{۱۲} [۱۷] در دهه ۱۹۶۰ برای استفاده از کریستالهای جامد در ساخت الکتروُد یون گزین انجام دادند، در سال ۱۹۶۷، فرانت^{۱۳} [۱۸] توانست یک غشا مایع حاوی یک مبادله کننده یون از نوع آنیونی را که به کاتیونهای دوظرفیتی گزینش پذیر بود ابداع نماید.

کشف مور^{۱۳} و پرس من^{۱۴} [۱۹] در سال ۱۹۶۴ مبنی بر این که آنتی بیوتیک والینو مایسین تمایل قوی برای بر همکنش با کاتیونهای فلزات قلیایی دارد ایده ای شد تا استفانک^{۱۵} و سیمون^{۱۶} [۲۰] نشان دهند که کمپلکسهای چنین ترکیبات ماکروسیکلی با کاتیونهای فلزات قلیایی را می توان به عنوان غشای مایع در الکتروُد های حساس به چنین کاتیونهایی به کار برد.

استفاده از الکتروُد های یون گزین به دلایل ذکر شده در زیر، به عنوان یک روش معمول و روزمره در بسیاری از آزمایشگاهها شناخته شده است:

✓ در مقایسه با بسیاری از فن آوریهای تجزیه ای دیگر، الکتروُد های یون گزین ارزان و استفاده از آنها سهولت امکان پذیر بوده و کاربرد فراوان و گستره غلظتی وسیع دارند.

✓ تحت شرایط کاملاً ایده ال، یعنی هنگام اندازه گیری یونها در محلولهای آبی نسبتاً رقیق و عاری از یونهای مزاحم این الکتروُد ها را می توان به سرعت و سهولت به کار برد.

✓ این الکتروُد ها برای کنترل پیوسته تغییرات غلظت بسیار سودمند می باشند.

✓ امکان استفاده از این الکتروُد ها در محدوده دمایی وسیع (۰-۵۰°C) در محلولهای آبی وجود دارد.

✓ از جمله محدود ابزاری هستند که می توان از آنها برای اندازه گیری یونهای مثبت و منفی استفاده نمود.

✓ با این الکتروُد ها می توان به صحت و دقت $\pm 2\%$ یا $\pm 3\%$ در صد برای برخی عناصر دست یافت.

شرط اصلی برای استفاده از آشکارسازهای الکتروشیمیایی در روش های تجزیه ای قابلیت اکسایش یا کاهش گونه مورد نظر در پتانسیل نسبتاً پایین می باشد متأسفانه بسیاری از ترکیبات در پتانسیل های نسبتاً بالا اکسید یا احیا می

^۱ -Porous
^۲ -Teorell
^۳ -Meyer
^۴ -Sievers
^۵ -Nikolskii
^۶ -Tolmacheva
^۷ -Solner
^۸ -Shean
^۹ -Pungor
^{۱۰} -Hallos-Rokosinyi
^{۱۱} -Ross
^{۱۲} -Frant
^{۱۳} -Moore
^{۱۴} -Pressman
^{۱۵} -Stefanac
^{۱۶} -Simon

گردند. به عبارت دیگر اکثر واکنش‌ها از اضافه ولتاژ بالایی برخوردار می‌باشند و این مسأله منجر به کاهش حساسیت و گزینش پذیری روش‌های تجزیه‌ای الکتروشیمیایی می‌گردد [21].

یک روش برای کاهش اضافه ولتاژ واکنش‌های الکتروشیمیایی استفاده از حد واسط کاتالیزوری می‌باشد. این ترکیبات، فعال الکتروشیمیایی هستند که انتقال الکترون بین گونه مورد اندازه‌گیری و الکتروود را تسریع می‌نمایند. حضور حد واسط باعث بهبود قابل توجه حساسیت و گزینش پذیری و نیز کاهش حد تشخیص روش‌های الکتروشیمیایی می‌گردد.

۱-۲- تعریف حسگر^۱

حسگر شیمیایی ابزاری است که به یک آنالیت خاص به طور گزینش پذیر بر پایه یک واکنش شیمیایی پاسخ می‌دهد لذا می‌توان برای تعیین کمی یا کیفی آنالیت مورد نظر مورد استفاده قرار گیرد. چنین تعریفی همه حسگرهای بر پایه واکنش‌های شیمیایی و همچنین بیو حسگرها را شامل می‌شود.

۱-۳- اجزای یک حسگر

اصولاً یک حسگر از دو بخش اصلی تشکیل شده است که در تماس با یکدیگرند: یک سیستم تشخیص شیمیایی (مولکولی) به نام گیرنده^۲ یا تشخیص دهنده^۳ و یک مبدل^۴ فیزیکی شیمیایی. معمولاً بخش مبدل را با نام‌های دیگری مثل الکتروود، حسگر یا آشکارساز می‌شناسند، که جهت تبدیل و انتقال علامت از حوزه خروجی لایه تشخیص^۵ به قلمرو الکتریکی در بیشتر حالتها می‌باشد.

۱-۴- طبقه بندی حسگرها

با توجه به نوع مبدل، حسگرهای شیمیایی به چهار دسته تقسیم بندی می‌شوند:

۱. حسگرهای نوری: در این حسگرها از برهمکنش متقابل بین تشخیص دهنده و آنالیت یک علامت نوری ایجاد می‌شود. اندازه‌گیری جذب، انعکاس، شکست، لومینسانس و ... در انواع مختلف حسگرها مورد استفاده قرار گرفته‌اند.
۲. حسگرهای گرمی: این حسگرها بر پایه اثرات پیزوالکتریک استوار می‌باشند که در آن تغییر جرم روی سطح یک بلور نوسان کننده باعث تغییر در فرکانس آن می‌شود. مقدار این تغییر معیاری از جرم ماده جذب شده روی سطح بلور خواهد بود.

۳. حسگرهای دمایی: نام دیگر این نوع حسگرها، کالریمتری می‌باشد. در این حسگرها گرمای یک واکنش شیمیایی شامل آنالیت بوسیله یک مبدل مثل ترمومتر پلاتین اندازه‌گیری و به مقدار غلظت آنالیت ارتباط داده می‌شود.

۴. حسگرهای الکترو شیمیایی: در یک حسگر الکترو شیمیایی در نتیجه برهمکنش (یک واکنش الکترو شیمیایی) بین لایه تشخیص و آنالیت موجود در محلول یک تغییر شیمیایی صورت می‌گیرد و در نهایت یک علامت خروجی ایجاد می‌شود. بسته به نوع این علامت می‌توان این حسگرها را به سه دسته تقسیم کرد. اگر خروجی از نوع پتانسیل باشد آن را حسگر پتانسیومتری و اگر خروجی از نوع جریان باشد به آن حسگر آمپرومتری اطلاق می‌شود روش هدایت سنجی اگر چه بر پایه اندازه‌گیری هدایت الکتریکی استوار است و یک واکنش الکتروشیمیایی در مکانیسم پاسخ دخالت ندارد، اما جز

^۱ -Sensor
^۲ -Receptor
^۳ -Recognit
^۴ -Transducer
^۵ -Recognition

حسگرهای الکتروشیمیایی طبقه بندی می شود. اندازه گیری الکتروشیمیایی معمولاً در سلی انجام می گیرد که یکی از اجزا اصلی آن الکتروودکار یا شناساگر یا همان حسگر الکتروشیمیایی می باشد. از جمله این حسگرها الکتروودهای یون گزین (ISEs) می باشند که بیشتر در روش پتانسیومتری مورد استفاده قرار می گیرند. الکتروود یون گزین، حسگرهای شیمیایی، با طولانی ترین تاریخچه و احتمالاً با بیشترین کاربرد می باشند.

۱-۵- انواع الکتروودهای یون گزین

انواع مختلف الکتروودهای غشایی یون گزین را می توان به صورت زیر تقسیم بندی نمود [22]

۱-۵-۱- غشاهای جامد^۱

بهترین مثال شناخته شده از این غشا، الکتروود شیشه با محلهای آنیونی می باشد که این محلهای ناشی از نقص در شبکه اکسید سیلیسیم و جاهای خالی ناشی از ساختمان غیر سیلیکاتی شیشه می باشد. رسانش در بین دو سطح مشترک شیشه- محلول، شامل انتقال کاتیونهای تک بار متحرک، مثلاً پروتون از شیشه به محلول در یک سطح مشترک و از محلول به شیشه در سطح مشترک دیگر است. وضعیت این دو تعادل توسط غلظتهای نسبی یون هیدروژن در محلولهای درون و بیرون بر طبق قانون اثر جرم تعیین می شود. هنگامیکه این دو سطح وضعیت متفاوت داشته باشند، سطحی که در آن تفکیک پذیری بیشتری انجام می شود، نسبت به سطح دیگر منفی خواهد بود، از این رو پتانسیلی به وجود می آید که بزرگی آن به اختلاف غلظت یون هیدروژن در دو طرف غشا بستگی دارد [23].

۱-۵-۲- غشاهای مایع^۲

غشاهای مایع تبادلگر یون، فازهای همگنی هستند که از مایعات آلی غیر قابل امتزاج^۳ با آب تشکیل شده و بر پایه بازها، نمکها و اسیدهای آگریز قرار دارند. این سیستم ها نخستین بار در سال ۱۹۳۳ توسط بیو تر^۴ مطالعه شد. از نتیجه مطالعه مشاهده شد که غشاهای مایع باید به تغییرات شرایط محلول خارجی پاسخ بدهند. فرض شد، که پاسخ پتانسیل به پتانسیلهای مرز فازی^۵ بستگی دارد که آن هم منعکس کننده تعادلهای بین محلولهای آبی و فاز غشا می باشد [24]. همچنین معلوم شده است که واکنشگرهای کمپلکس کننده یون که از لحاظ الکتریکی خنثی، چربی دوست و دارای جرم مولکولی نسبتاً پایین باشند، می توانند به عنوان حامل یا حامل یون عمل کنند.

۱-۵-۳- الکتروودهای ویژه

این دسته از الکتروودها شامل الکتروودهای حساس به گاز^۶ و الکتروودهای سوبسترای آنزیمی^۷ می باشند.

^۱ -Solid membrane

^۲ -Liquid membrane

^۳ -Immiscible

^۴ -Beutner

^۵ -Phase boundary membrane

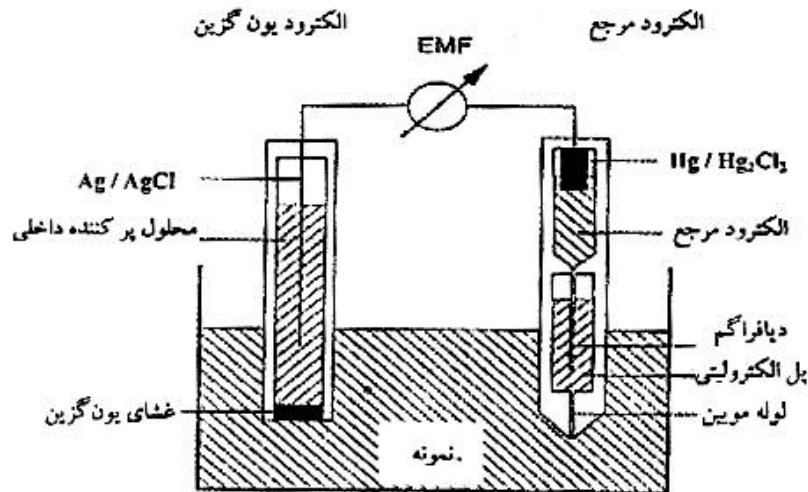
^۶ -Gas-sensing electrode

^۷ -Enzyme-substrate electrode

۶-۱- ویژگیهای الکترودهای یون گزین (ISEs)

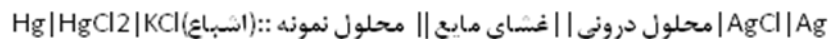
۱-۶-۱- مکانیسم پاسخ دهی

تئوری الکترودهای یون گزین بویژه به خاطر کارهای قبلی گروه ایزمن^۱ و سایرین به خوبی شناخته شده است [25]. اساس تئوری پاسخ الکترودهای غشایی با حلال پلیمری از دهه های گذشته شناخته شده است [11,23-29].



شکل (۲-۱): نمای یک سلول شامل الکتروده غشایی

الکترودهای یون گزین عموماً تحت شرایط جریان - صفر^۲ در یک پیل گالوانیک به صورت زیر بررسی می شود :



نیروی الکتروموتوری^۳ (emf) پیل مجموع تمام پتانسیل های مجزا می باشد.

$$\text{emf} = E_{\text{const.}} + E_j + E_m \quad (1-1)$$

$E_{\text{const.}}$ ، مقداری ثابت و E_m ، پتانسیل غشا و E_j ، پتانسیل اتصال مایع درمرز الکترولیت با نمونه می باشد که می توان آن را در شرایط کاملاً تعریف شده، کوچک و ثابت در نظر گرفت و یا مطابق با تئوری فرمالیسم هندرسون^۴ برآورد کرد [30].

چون غشا معمولاً بین نمونه و محلول الکترولیت مرجع داخلی قرار دارد، ساده تر است که پتانسیل غشا، E_m را به سه پتانسیل مجزا پتانسیل مرزی فاز^۵ E_{PB} در دو طرف سطوح مشترک محلول - غشا و پتانسیل انتشار^۶ در داخل غشا یون گزین تقسیم نمود [31]. در حالتی که اختلاف غلظت یون های با تحرک متفاوت در غشا به مقدار قابل توجهی زیاد شود، پتانسیل انتشار ممکن است قابل ملاحظه باشد، ولی در اکثر حالت های عملی پتانسیل انتشار قابل چشم پوشی است، و

^۱ -Eisenman's group

^۲ -Zero-current

^۳ -Electromotive force

^۴ -Handerson formalism

^۵ -Phase boundary potential

^۶ -Diffusion potential

نیمه‌گزینش‌پذیری^۱ کاتیونی غشاهای بر پایه PVC و بدون افزودنی‌های یونی ناشی از حضور ناخالصی‌های آنیونی در ماتریس پلیمری است. اگر هیچ اختلاف غلظتی وجود نداشته باشد، پتانسیل انتشار داخل غشا برای الکتروود یون‌گزین برابر صفر خواهد بود، بنابراین:

$$E_m = E_{const.} + E_{pB} \quad (2-1)$$

که E_{pB} پتانسیل مرزی فاز در سطح مشترک غشا - نمونه می‌باشد، که می‌توان آن را از روابط ترمودینامیکی بدست آورد. پتانسیل الکترو شیمیایی، μ^- ، برای فاز آبی و فاز آلی به ترتیب از معادلات زیر محاسبه می‌شود:

$$\mu^- (aq) = \mu (aq) + zF \Phi (aq) = \mu^\circ (aq) + RT \ln a_1 (org) + zF \Phi (aq) \quad (3-1)$$

$$\mu^- (org) = \mu (org) + zF \Phi (org) = \mu^\circ (org) + RT \ln a_1 (org) + zF \Phi (org) \quad (4-1)$$

که μ پتانسیل شیمیایی، μ° پتانسیل شیمیایی در شرایط استاندارد، Z ظرفیت و a_1 فعالیت یون آزاد، Φ پتانسیل الکتریکی، R ثابت عمومی گازها، T دمای مطلق و F ثابت فارادی می‌باشد. چنانچه فرض کنیم که فرایند تشکیل کمپلکس و انتقال یون نسبتاً سریع است، بنابراین در سطح مشترک تعادل برقرار و پتانسیل الکترو شیمیایی برای هر دو فاز برابر می‌باشد. این فرض منجر به معادله ساده‌ای برای پتانسیل سطح مشترک فاز می‌شود [32].

$$E_{pB} = \Delta\Phi = -(\mu^\circ (org) - \mu^\circ (aq) / zF) + (RT / zF) \ln (a_1 (aq) / a_1 (org)) \quad (5-1)$$

اگر $a_1 (org)$ توسط نمونه به مقدار قابل توجهی تغییر نکند، E_{pB} تابع ساده‌ای از فعالیت یون نمونه خواهد بود. با توجه به تشکیل کمپلکس قوی یون با حامل درون غشا، غلظت یون آزاد در غشا نسبت به کمپلکس آن کوچک است. تحت شرایطی که $a_1 (org)$ تغییر نکند معادله (۲-۱) را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$E_m = E_{const.} + E_{pB} = E_{const.} - (\mu^\circ (org) - \mu^\circ (aq) / zF) - (RT / zF) \ln a_1 (org) + (RT / zF) \ln a_1 (aq) \quad (6-1)$$

$$= E^\circ + (RT / zF) \ln a_1 (aq)$$

E° سهم پتانسیل مستقل از نمونه می‌باشد.

معادله (۶-۱) در حقیقت همان معادله معروف نرنست می‌باشد و نشان می‌دهد که ترکیب لایه سطحی غشای در تماس با نمونه باید ثابت نگه داشته شود تا یک پاسخ دقیق برای الکتروود بدست آید [33].

برای رسیدن به ترکیب ثابت توده غشا^۲ چند نکته را باید در نظر داشت:

❖ غشا باید خواص تعویض یونی^۳ داشته باشد.

❖ غشا باید به طور قابل ملاحظه‌ای آبریز باشد تا از ورود یون مخالف نمونه به درون غشا جلوگیری شود.

❖ غشا نباید با یون‌های مزاحم هم‌بار تعویض یونی انجام دهد، زیرا در این صورت $a_1 (org)$ کاهش یافته و شیب

زیر - نرنستی خواهیم داشت. برای جلوگیری از این اثر باید از حامل‌هایی که به طور گزینشی با یون آنالیت کمپلکس می‌دهند، استفاده نمود.

❖ گونه‌های مزاحم دیگر که می‌توانند به درون غشا استخراج شوند و $a_1 (org)$ را تغییر دهند، نباید حضور داشته

باشند.

❖ اگر لیگاند یا حامل مورد استفاده با یون آنالیت بر همکنش قوی نداشته باشد، آنگاه استخراج همزمان I^+ (aq)

X^- (aq) صورت می‌گیرد که به این پدیده نقص دونان^۱ می‌گویند.

^۱-Permselectivity

^۲-Membrane bulk

^۳-Ion exchange

به عبارت دیگر، اگر $a_1(\text{org})$ به $a_1(\text{aq})$ بستگی نداشته باشد، پاسخ الکتروود یون گزین شیب نرنست $59/z$ خواهد داشت. انحراف از این شیب ناشی از تغییر $a_1(\text{org})$ با $a_1(\text{aq})$ و یابواسطه اختلاف بین $a_1(\text{aq})$ در سطح غشا و در توده محلول نمونه است.

۱-۶-۲-گزینش پذیری

گزینش پذیری، یکی از مهمترین ویژگی های یک حسگر می باشد، یک توصیف گزینش پذیری نظری به محققان اجازه می دهد، تا پارامتر های کلیدی را برای بهتر کردن کارایی حسگر های پتانسیومتری، با تنظیم پارامترهای وزنی یا انتخاب نرم کننده های مختلف یا بافت های^۲ گوناگون بدست آورند [34-35].
تمام بررسی های گزینش پذیری مبتنی بر معادله نیمه تجربی نیکولسکی - ایزنمن^۳ $(N - E)$ ، بوده اند [36]. حالت ایده ال آن است که الکتروود نسبت به یون اصلی، نرنستی و برای یون های مزاحم رفتار غیر نرنستی نشان دهد، در حالیکه این وضعیت با پیش فرض های معادله $(N - E)$ در تناقض است چرا که این معادله برای یون اولیه^۴ و یون مزاحم^۵ رفتار کاملاً نرنستی در نظر می گیرد. در نتیجه این معادله تصحیح شده و روش های نوینی برای محاسبه ضرایب گزینش پذیری بکار گرفته شده است [37-38].

۱-۶-۲-۱-روش نیکولسکی - ایزنمن $(N - E)$

بر اساس روش $(N - E)$ تحت شرایط ایده ال تابع پاسخ الکتروود به صورت زیر است:

$$E = E^\circ + (RT/zF) \ln a_1' \quad (7-1)$$

که a_1' فعالیت یون اصلی بدون حضور یون مزاحم است. براساس این مدل فعالیت یون اصلی I در حضور یون مزاحم J تغییر خواهد کرد و به صورت زیر خواهد بود:

$$a_1' = a_1 + K_{IJ} + a_j^{(Z_i/Z_j)} \quad (8-1)$$

و بنابراین معادله $(7-1)$ به شکل زیر تبدیل خواهد شد:

$$E = E^\circ + (RT/zF) \ln (a_1 + K_{IJ}^{pot} a_j^{(Z_i/Z_j)}) \quad (9-1)$$

که a_1' ، a_1 و a_j به ترتیب فعالیت یون I به تنهایی، فعالیت یون I در حضور یون مزاحم و فعالیت یون مزاحم در حضور یون اصلی می باشد. ایزنمن، K_{IJ}^{pot} را به عنوان معیاری از حساسیت یون مزاحم J نسبت به حساسیت یون اصلی I در نظر گرفت.

ایزنمن و همکارانش در مطالعات اولیه معادله $(10-1)$ را برای الکتروود های شیشه ای پیش بینی نموده و سپس به صورت تئوری نشان دادند که پتانسیل غشای مایع تبادل یون، که نسبت به یون های تک ظرفیتی گزینش پذیری دارد و همچنین پتانسیل غشای مایع با حامل خنثی در مخلوطی از یون های نمونه را نیز می توان بر این معادله منطبق نمود [39-40].

$$E = \text{Const.} + (RT/F) \ln [a_1^{(1/n)} + (K_{IJ}^{pot})^{(1/n)} a_j^{(1/n)}] \quad (10-1)$$

^۱ -Donnan failure

^۲ -Matrices

^۳ -Nicolosky-Eiesnman

^۴ -Primary ion

^۵ -Interfering ion

مطالعات انجام گرفته بر روی یونهای یک و دو ظرفیتی ، منجر به تایید و بکارگیری معادله زیر برای محاسبه پتانسیل شده است.

$$E = \text{Const.} + (RT/zF) \ln [a_I + \sum_{II}^J K_{II}^{\text{pot}}(a_J)^{(Z_I / Z_J)}] \quad (11-1)$$

محدودیت جدی معادله (N – E) در محاسبه K_{II} برای یونهای با ظرفیت مختلف این است که جواب الکتروود یون گزین مربوط به مخلوط یون ها بستگی به این دارد که کدام یون به عنوان یون اصلی و کدام یک به عنوان مزاحم در نظر گرفته شود و علت آن این است که در این روش فرض بر این است که در لایه غشا تنها یک یون فعالیت دارد و فعالیت آن بطور مجزا در نظر گرفته می شود[41].

از طرف دیگر معادله (N – E) همان طور که بیان شد برای یون اولیه و یون های مزاحم رفتار کاملاً نرنستی در نظر می گیرد در حالیکه اکثر الکتروود های یون گزینی که تا کنون ساخته شده اند، به یون اولیه پاسخ نرنستی و به یون های مزاحم پاسخ غیر نرنستی نشان می دهند که این موضوع مشکل اصلی و ایراد ذاتی معادله (N – E) است. مطالعات نشان داده است که ضرایب نیکو لسی (K_{II}) تنها زمانی با معنی می باشد که پاسخ الکتروود و شیب آن بر مبنای معادله نرنست باشد. شیب های غیر نرنستی تکرار پذیری ندارد و به شرایط آزمایش از قبیل غلظت نمونه، محلول اندازه گیری قبلی (اثر حافظه)^۱ و سرعت هم زدن نمونه بستگی دارد.

باید توجه کرد که معادله (N – E) در محدوده فعالیت که در آن یون های اولیه و مزاحم با بارهای متفاوت به طور قابل توجه ای در پتانسیل سهیم هستند، پاسخ سیستم را به درستی توصیف نمی کند. معادلات پیچیده تری را می بایست برای توصیف صحیح چنین پاسخ های یونی مختلطی بکار برد.

۱-۲-۲-۲-۶-۱ روش گزینش پذیری نوین

برای رفع محدودیت های روش گزینش پذیری (N – E) اخیراً روشی مبتنی بر مدل پتانسیل سطح مشترک و تعادل انتقال فاز^۲ در سطح مشترک غشا با نمونه توسعه یافته است[37]. طبق این روش پاسخ الکتروود را بر اساس فعالیت یون ها می توان به صورت زیر نشان داد:

$$E = \text{Const.} + (RT / z_I F) \ln (a_I + K_{II}^{(Z_I / Z_J)} a_I^{(1 - Z_I / Z_J)} a_J) \quad (12-1)$$

در این روش فرض بر این است که موازنه بار و جرم به صورت تابعی از زمان نمی باشد، هر چند که ممکن است غشا ناهمگن باشد و یا غلظت اجزا غشا در اثر پدیده استخراج تغییر پیدا کند. این روش برای غشاهایی قابل استفاده است که تنها شامل مقادیر جزئی اضافی از حامل آزاد باشد. این روش برای یون های با بار یکسان همان نتایج روش (N – E) را نشان می دهد.

ضریب گزینش پذیری یک ثابت تعادل نمی باشد و نه تنها به ثابت های پایداری مربوط به کمپلکس های حامل با یون های اصلی و مزاحم و چربی دوستی یون های غیر کمپلکس بستگی دارد، بلکه به غلظت کل مواضع یونی و حامل وابسته می باشد[42]. محاسبه ضرایب گزینش پذیری با روش های مختلف انجام می شود که مختصراً به شرح آنها می پردازیم.

۱-۲-۲-۳-۶-۱ روش های تعیین ضرایب گزینش پذیری

الف) روش های محلول مخلوط^۱

^۱-Memory Effect

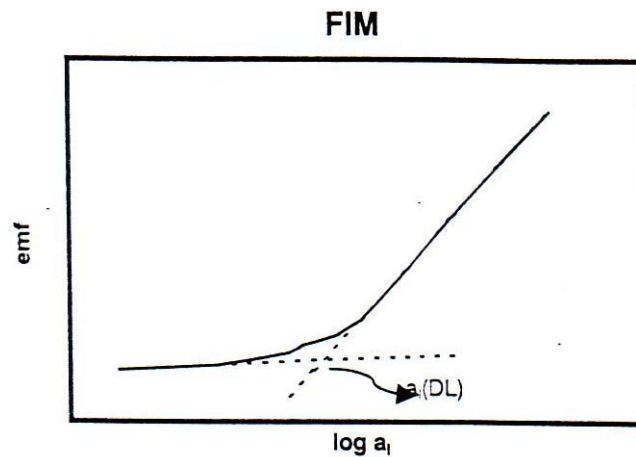
^۲-Phase transfer equilibria

(۱) روش یون مزاحم ثابت^۲ (FIM) [42]

در روش FIM، پتانسیل یک سل حاوی الکتروود یون گزین و یک الکتروود مرجع، با محلول هایی که غلظت یون مزاحم، a_J ، در آن ثابت و غلظت یون اصلی، a_I ، در آن متغیر است، اندازه گیری شده و مقادیر پتانسیل بدست آمده بر حسب غلظت یون اصلی در یک نمودار رسم می شود شکل (۳-۱). محل تقاطع قسمت های خطی برون یابی شده این نمودار غلظت a_I را که برای محاسبه K_{IJ}^{pot} طبق معادله زیر، نیاز است نشان می دهد:

$$K_{IJ}^{pot} = a_I / (a_J)^{(Z_i / Z_j)} \quad (13-1)$$

که Z_i و Z_j هم علامت هستند، یعنی یا هر دو مثبت و یا هر دو منفی هستند. a_I بدست آمده از این طریق همچنین نشان دهنده حد تشخیص پایین^۳ (LDL) روش می باشد.



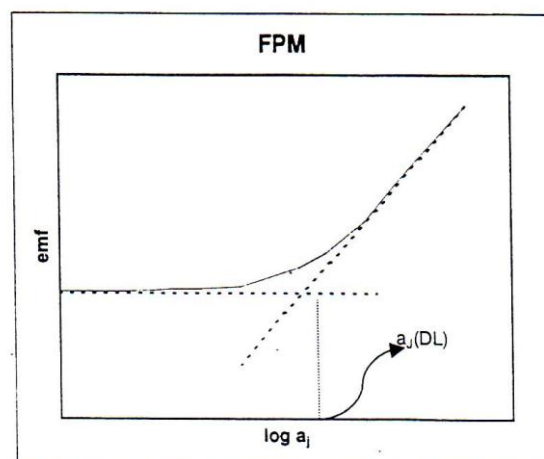
شکل (۳-۱): تعیین ضرایب نیکولسکی به روش FIM طبق توصیه آیوپاک

در این روش، اگر یون های مزاحم تغییرات زیادی در کمترین حد تشخیص به وجود نیاورند، کاربرد آن بی معنی می باشد و تمام گونه های مزاحم یک جواب ارائه می دهند.

(۲) روش یون اولیه ثابت^۴ (FPM) [43]

در روش FPM، پتانسیل یک سل حاوی یک الکتروود یون گزین و یک الکتروود مرجع با محلول هایی با غلظت ثابت از یون اصلی، a_I ، و غلظت های متغیر از یون مزاحم، a_J ، اندازه گیری می شود. مقادیر پتانسیل بدست آمده بر حسب فعالیت یون مزاحم، a_J ، رسم می شود شکل (۴-۱). محل تقاطع قسمت های خطی برون یابی شده در این نمودار، مقدار a_J را که برای محاسبه K_{IJ}^{pot} از معادله زیر مورد استفاده قرار می گیرد، نشان می دهد.

$$K_{IJ}^{pot} = a_I / (a_J)^{(Z_i / Z_j)} \quad (14-1)$$



^۱ -Mixed solution method
^۲ -Fixed interference method
^۳ -Lower detection limit
^۴ -Fixed primary ion method

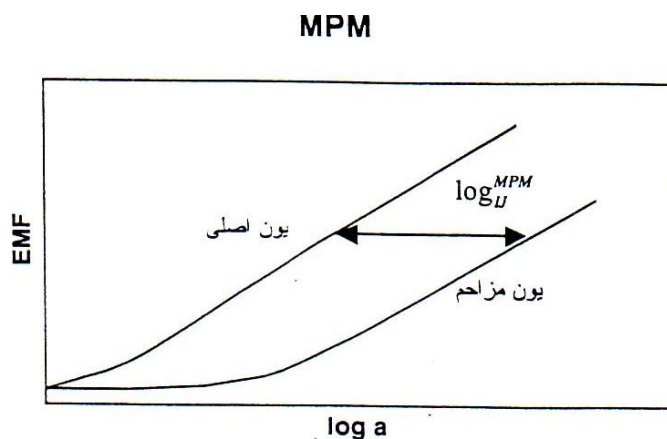
شکل (۴-۱): تعیین ضرایب نیکو لسکی بر طبق روش FPM

(ب) روش پتانسیل انطباق یافته^۱ (MPM)

این روش در سال ۱۹۹۵ توسط آیوپاک به عنوان روشی که مقادیر K_{IJ}^{pot} تجربی معقول تری ارائه می دهد، توصیه شده است [42]. روش های بالا تنها هنگامی که پاسخ های هر دو گونه آنالیت و مزاحم تابعیت نرنستی داشته باشند قابل استفاده اند. برای رفع این مشکل، این روش در اواسط سال ۱۹۸۰ بوسیله گادزکپو^۲ و کریستین^۳ [38,44] ارائه گردید که کاملاً مستقل از معادله (N - E) است. در این روش، ضریب گزینش پذیری به عنوان نسبت فعالیت (غلظت) یون اصلی و یون مزاحم که در یک محلول مرجع، تغییرات پتانسیل یکسانی می دهند، تعریف می شود. برای تعیین ضریب گزینش پذیری ابتدا تغییر در پتانسیل با تغییر در فعالیت یون اصلی اندازه گیری می شود. سپس یون مزاحم به یک محلول مرجع یکسان اضافه می شود تا همان تغییر پتانسیل ایجاد شود. تغییر در پتانسیل باید در یک زمینه اولیه ثابت از یون اصلی انجام گیرد و باید در هر دو حالت یکسان باشد، شکل (۵-۱). ضریب گزینش پذیری، به صورت زیر تعیین می شود:

$$K_{IJ}^{MPM} = (\Delta a_I / a_I), \Delta a_I = a_I' - a_I \quad (۱۵-۱)$$

به طوریکه a_I ، فعالیت (غلظت) یون اصلی اولیه و a_I' فعالیت یون اصلی در حضور یون مزاحم با فعالیت a_I می باشد.



شکل (۵-۱): تعیین ضرایب گزینش پذیری به روش تجربی MPM

ویژگی های روش پتانسیل انطباق یافته به شرح زیر است :

- ❖ عدم نیاز به در نظر گرفتن تعداد بارهای یون های اصلی و مزاحم.
- ❖ عدم نیاز به پاسخ گویی نرنستی برای هیچ کدام از یون های اصلی و مزاحم.

^۱ -Matched potential method

^۲ -Gadzekpo

^۳ -Christian

در نتیجه مشکل جمله توان دار در معادله (N - E) برای یون های با بارهای مخالف برطرف می شود. و این روش گستره کاربرد وسیعی حتی برای یون های مزاحم با پاسخ غیر نرنستی دارد.

نکته دیگری که باید به آن اشاره شود این است که گاهی اوقات حتی با افزایش مقادیر زیاد از یون مزاحم ΔE یکسان بدست نمی آید. در چنین مواردی بایستی مقدار افزایش غلظت یون اولیه کم باشد و یا اینکه اندازه گیری ΔE در محلول مرجع رقیق تر انجام شود.

به هر حال باید در نظر داشت که مقادیر گزینش پذیری بدست آمده با این روش به میزان زیادی تحت تاثیر شرایط آزمایش تغییر می کند ولی در عین حال از آنجائی که این روش اساس تجزیه ای دارد، مقادیر K_{IJ}^{MPM} عملی واقع بنیانه تری ارائه می دهد.

در گزارش منتشر شده از طرف آیوپاک در سال ۱۹۹۵ موارد زیر توصیه شده است [42]:

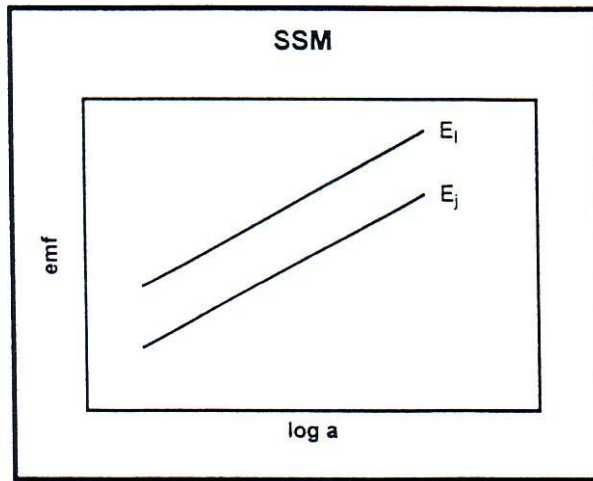
۱. در شرایطی که یون های اصلی و مزاحم هر دو پاسخ نرنستی می دهند و بار یون ها یکسان باشد، معادله (N - E) یا شکل های اصلاح شده آن توصیه می گردد.

۲. در شرایطی که یون های اصلی و مزاحم هر دو پاسخ نرنستی می دهند و بار یون ها یکسان نباشد، روش MPM توصیه می گردد.

۳. وقتی یون های مزاحم و یا یون اصلی شرایط رضایت بخشی ندارند، حتی اگر بار آنها یکسان باشد، روش MPM توصیه می گردد.

ج) روش محلول مجزا ($a_I = a_J$) (SSM) [42]

در این روش پتانسیل سل حاوی یک الکتروود یون گزین و یک الکتروود مرجع، برای دو محلول جداگانه اندازه گیری می شود، که یکی حاوی یون I با فعالیت a_I (بدون وجود J) و دیگری حاوی یون J با همان فعالیت (اما بدون حضور I) می باشد، شکل (۱-۶).



شکل (۱-۶): تعیین ضرایب نیکولسکی بر طبق روش SSM

اگر مقدار پتانسیل اندازه گیری شده برای دو محلول به ترتیب E_I و E_J باشد، مقدار K_{IJ}^{pot} را می توان از طریق معادلات زیر محاسبه نمود:

$$E_I = E_I^\circ + (2/303 RT) / (z_I F) \log a_I \quad (16-1)$$

^۱ -Separate solution method

$$E_J = E_J^\circ + (2/303 RT) / (z_j F) \log a_j \quad (17-1)$$

$$\log K_{II}^{pot} = (z_I F (E_J - E_I)) / (2/303 RT) + \log(a_I / a_J^{(Z_i / Z_j)}) \quad (18-1)$$

د) روش محلول مجزا (SSM) ($E_I = E_J$) [42]

رابطه $\log a$ بر حسب E یک الکتروود یون گزین برای یون های اولیه و مزاحم به طور مستقل تعیین می شود. چنانچه از روی نمودار نقطه ای را در نظر بگیریم که پتانسیل E_I و E_J برابر باشند از روی فعالیتی که متناسب با این پتانسیل الکتروودی برابر باشد بر طبق معادله زیر برای تعیین K_{II}^{pot} استفاده می کنند:

$$K_{II}^{pot} = (a_I / a_J^{(Z_i / Z_j)}) \quad (19-1)$$

این روش تنها زمانی که الکتروود یک پاسخ نرنستی نشان دهد، توصیه می گردد و تا زمانی که پتانسیل از تابع نرنست پیروی کند، K_{II} ، از فعالیت یون ها مستقل می باشد و آن را می توان به صورت زیر نوشت:

$$K_{II} = \exp [(E_J^\circ - E_I^\circ) (z_I F / RT)] \quad (20-1)$$

بنابراین تحت چنین شرایطی ضریب نیکولسکی یک مقدار ثابت و یک خصوصیت مفید برای الکتروود یون گزین می باشد.

۱-۶-۳- حد تشخیص ۱

حد تشخیص عبارتست از حدی که برای بدست آوردن اطلاعات کمی قابل اطمینان وجود دارد. بر اساس پیشنهاد آیوپاک حد تشخیص به صورت $LOD = (K E_r / SEN)$ تعریف می شود که E_r انحراف استاندارد اندازه گیری های شاهد می باشد و SEN بیانگر حساسیت (شیب منحنی تنظیم) و K عدد ثابتی است که معمولاً ۳ در نظر گرفته می شود [45]. به عبارت دیگر حد تشخیص عبارت است از کمترین غلظت تجزیه ای که می تواند با سطح معینی از اطمینان مقدار آنالیت موجود در نمونه را گزارش کند و به صورت دو یا سه برابر انحراف استاندارد نسبی اندازه گیری یک نمونه شاهد (۳۳ تا ۵۵ درصد) تعریف می شود. چنانچه غلظت آنالیت در نمونه تجزیه ای کمتر از حد تشخیص باشد تکنیکهای الکتروشیمی نمی تواند بدون مراحل پیش تغلیظ استفاده شود بنابراین حد تشخیص یک رقم شایستگی بحرانی است. برای بدست آوردن دقت قابل قبول (۵ درصد انحراف استاندارد یا کمتر) غلظت تجزیه ای باید معمولاً بالاتر از ده برابر حد تشخیص باشد.

هر الکتروود یون گزین یک حد تشخیص پایین (LDL) و یک حد تشخیص بالا^۲ (UDL) دارد، که در این نقاط پاسخ الکتروود شروع به یک انحراف قابل توجه از شیب الکتروود نرنستی می کند. این نقاط معمولاً در گستره هایی از غلظت قرار می گیرند که الکتروود شروع به از دست دادن حساسیت نسبت به یون های اصلی می کند. طبق توصیه آیوپاک در سال ۱۹۷۶ [45]، حد تشخیص از روی تقاطع دو خط برون یابی شده از قسمت خطی منحنی درجه بندی تعریف می شود، شکل (۷-۱).

حد تشخیص پایین (LDL) به دو علت به وجود می آید:

^۱ -Detection limit

^۲ -Upper detection limit

۱- اختلاف در فعالیت (غلظت) نمونه در لایه سطحی توسط غشا یا به عبارت دیگر آشفستگی در فعالیت یون های نمونه در لایه مرزی به وسیله غشا.

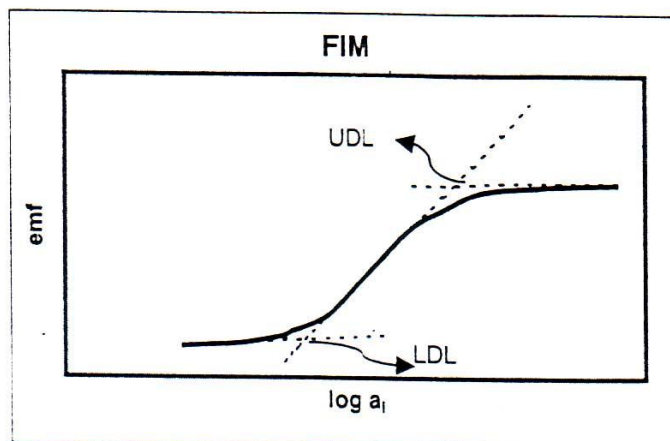
۲- مزاحمت یون های رقابت کننده با نمونه.

در حالت اول مقدار کمی از یون های اصلی به طور ثابت از طرف غشا به سمت نمونه وارد می شود [46]. فعالیت یون اصلی غیر صفر موضعی را در سطح مشترک محلول _ غشا القا می کند. هر چند که پاسخ نرنستی هنوز در این حالت معتبر است، فعالیت یون در سطح مشترک به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر از توده محلول می باشد، به طوریکه پاسخ الکتروود نسبت به تغییرات فعالیت نمونه غیر حساس می شود.

در مورد حالت دوم برای الکتروود های یون گزین با گزینش پذیری محدود، یون های مزاحم با یون های اصلی رقابت می کنند و حد تشخیص تابع گزینش پذیری حسگر می باشد. در این حالت حد تشخیص $a_i(DDL)$ به ضرایب نیکولسکی و فعالیت یون مزاحم بستگی دارد، زیرا:

$$a_i(DDL) = K_{ij}^{pot} a_j^{(Z_i/Z_j)}$$

حد تشخیص بالا مربوط به فرایند هم استخراجی یون اصلی (کاتیون یا آنیون) و یون مزاحم (آنیون و کاتیون) از نمونه به درون غشا یون گزین می باشد که منجر به از دست دادن نفوذ پذیری انتخابی می شود. این فرایند با افزایش پایداری کمپلکس بین حامل و یون اصلی و افزایش چربی دوستی آنیون های نمونه مساعد تر شده و با افزایش غلظت نمونه، آنیون های موجود نیز همراه با کاتیون ها به داخل غشا استخراج می شوند (برای الکتروود های یون گزین کاتیون). حد تشخیص بالا در مورد الکتروود های آنیون گزین هم به طرز مشابهی توصیف می شود.



شکل (۷-۱): تعریف حد تشخیص بالا و پایین یک الکتروود یون گزین طبق توصیه آیوپاک

روش های مختلفی برای اندازه گیری حد تشخیص یک تکنیک وجود دارد: اگر یون اصلی و مزاحم بار یکسان n_i داشته باشند، حد تشخیص به عنوان یک تابع از ضریب گزینش پذیری به وسیله رابطه زیر محاسبه می شود [47]:

$$\text{Log } C_i(DDL) = 1/2 \log \sum (1/n_i K_{i,j}^{pot} C_j qR_T + \log(\sqrt{2}-1)) \quad (21-1)$$

در این رابطه R_T غلظت مبادله کننده یون در غشا، C_j غلظت گونه مزاحم در نمونه و فاکتور q نسبت ضریب انتشار یون در هر دو فاز می باشد. برای یک یون اصلی دو ظرفیتی و یک یون مزاحم تک ظرفیتی رابطه فوق به صورت زیر در می آید [47]:

$$\text{Log } C_i (\text{DL}) = 1/3 \log \{ K_{ij}^{\text{pot}} (1/2 C_j q R_T)^2 \} + \log (1 - (1/\sqrt[3]{4})) \quad (22-1)$$

اثر پارامترهای مختلف بر روی حد تشخیص

حد تشخیص اغلب الکترودهای یون گزین غشا پلیمری که در گذشته گزارش شده اند در حد میکرو مولار و بالاتر بوده است [48,49] اما در کارهای اخیر با محلول نمونه های حاوی معرف های تشکیل دهنده کمپلکس به عنوان بافر های یونی که مکانیسمی مشابه با الکترودهای یون گزین دارند یا با استفاده از محلول های داخلی حاوی یون مزاحم، به مقادیر پایین تر حد تشخیص دست یافته اند [48,50]. بسته به ترکیب نمونه و غلظت محلول داخلی، یک گرادیان غلظت در دو طرف غشا الکترودهای یون گزین ایجاد می شود. حد تشخیص کمتر بوسیله انتشار یون اصلی از نمونه به غشا بدست می آید به طوریکه انتخاب محلول های رقیق به عنوان محلول داخلی موجب بهبود حد تشخیص پایینی می شود، در حالیکه غلظتهای خیلی بالا از یون اصلی در محلول داخلی اثر منفی بر روی حد تشخیص پایینی و ضریب گرینش پذیری دارد. افزایش ضخامت غشا الکترودهای یون گزین موجب بهتر شدن منحنی پاسخ الکترودهای می شود به طوریکه افزایش چهار برابر ضخامت غشا، سبب کاهش گرادیان غلظتی و نزدیک تر شدن پاسخ به مقدار ایده آل می شود [51]. باید توجه داشت افزایش ضخامت غشا زمان مورد نیاز برای رسیدن به حالت ایستار را افزایش می دهد. ضرایب انتشار در غشا می تواند بوسیله تغییر نسبت غلظت پلیمر به حلال غشا تغییر کند [52]. افزایش مقدار پلیمر غشا الکترودهای یون گزین، منجر به کاهش ضرایب انتشار در غشا و حد تشخیص های پایین تر می شود. غلظت مبادله گر چربی دوست، به هم خوردن نمونه در حین آزمایش، زمان تعدیل و آماده سازی نیز بر روی حد تشخیص مؤثر می باشند [53].

۱-۶-۴- گستره اندازه گیری^۱

گستره اندازه گیری الکترودهای یون گزین، به صورت نسبت فعالیت (غلظت) حد تشخیص بالا به پایین تعریف می شود و تقریباً مطابق با گستره ای از غلظت است که الکترودهای طبق معادله نرنست جواب می دهد. روابط نیمه کمی مختلفی برای اندازه گیری حدود تشخیص بالا و پایین الکترودهای یون گزین بیان شده است و می تواند برای تخمین حداکثر گستره اندازه گیری ممکن برای الکترودهای یون گزین مبتنی بر حامل مورد استفاده قرار گیرد. حد تشخیص بالا با استخراج کاتیون های اصلی همراه با آنیون های نمونه به داخل غشا معین می شود. می توان فرض کرد که آنیون های استخراج شده در داخل فاز غشا پایداری زیادی ندارند و در اکثر موارد زوج یون های^۲ غیره ویژه تشکیل می شود، بنابراین این حد تشخیص بالا اصولاً توسط ثابت پایداری کمپلکس کاتیون _ حامل چربی دوست نمک استخراج شده و غلظت گونه های موجود مشخص می شود. حد تشخیص پایین الکترودهای کاتیون گزین به وسیله مزاحمت های کاتیون های دیگر تعیین می شود، هر چه یون مزاحم پایدار تر باشد گستره اندازه گیری کوچکتر خواهد بود. بنابراین این، اگر یون مزاحم به طور کامل با حامل کمپلکس ندهد، حداکثر گستره قابل دسترسی خواهد بود. چنین حالتی اغلب برای حسگر های H^+ - گزین معتبر می باشد، لذا انتظار می رود الکترودهای pH بر پایه حامل های خنثی بیشترین گستره اندازه گیری را داشته باشند.

^۱ -Dynamic range

^۲ -Ion pair

گستره اندازه گیری را می توان با جستجوی حامل های با خواص کمپلکس کننده متفاوت به شدت توسعه داد. ماهیت غشا، نوع و غلظت الکترولیت مزاحم، حداکثر گستره اندازه گیری را تعیین می نماید، نرم کننده های مختلفی را می توان پیدا کرد که گستره های اندازه گیری متفاوت را ایجاد کنند [54-55].

پایداری و تشکیل کمپلکس یون های استخراج شده به وسیله نرم کننده و (یا) مواضع یونی در داخل غشا نیز نقش مهمی را ایفا می کند (یک عامل اساسی نرم کننده ها ثابت دی الکتریک می باشد که بر میزان یون استخراج شده به داخل غشا مؤثر می باشد). غلظت های بالای حامل و ترکیب غشا به طوریکه کاتیون های مزاحم و آنیون های استخراج شده را پایدار نکند باعث افزایش گستره اندازه گیری می شود. آزمایشات نشان داده که الکترودهای یون گزین مربوط به یون های دو ظرفیتی نسبت به یون های تک ظرفیتی، گستره اندازه گیری بزرگتری را نشان می دهند، که این تفاوت به شیب کمتر یون های دو ظرفیتی مربوط می شود [55].

۱-۶-۵- زمان پاسخ دهی^۱ الکتروده

چون زمان پاسخ دهی یکی دیگر از ویژگی های مهم الکتروده یون گزین می باشد به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است [56].

در توصیه های آیوپاک زمان پاسخ دهی ایستا به عنوان فاصله زمانی بین لحظه ای که الکترودهای مرجع و الکتروده یون گزین در تماس با محلول قرار می گیرند و یا زمانی که غلظت یون در یک محلول در تماس با الکتروده مرجع و الکتروده یون گزین تغییر می کند، و اولین لحظه ای که پتانسیل سلول معادل با مقدار حالت تعادلی آن با اختلاف حدود ۱mV می شود و به پایه ۹۰٪ مقدار نهایی می رسد به طوریکه غلظت از 10^{-x} به $10^{-(x+1)}$ تغییر کند، تعریف می شود، شکل (۷-۱)، این دو مقدار غلظت باید در گستره خطی الکتروده قرار داشته باشد [57].

علاوه بر زمان پاسخ ایستا ممکن است زمان پاسخ لحظه ای هم گزارش شود که برابر است با زمان لازم برای رسیدن به لحظه ای که در آن تغییرات پاسخ الکتروده نسبت به زمان به حداکثر مقدار خودش برسد، یعنی t در $[dR/dt]_{max}$. کلاً زمان پاسخ انعکاس دهنده خصوصیات الکترودهای یون گزین نیست، بلکه علاوه بر خصوصیات غشا، بیان کننده کیفیت تکنیک اندازه گیری و لوازم الکترونیکی است. عوامل مؤثر بر زمان پاسخ دهی عبارتند از:

✓ چنانچه یک محلول رقیق بعد از یک محلول غلیظ اندازه گیری شود به علت پاسخ لگاریتمی الکتروده زمان پاسخ دهی به طور قابل ملاحظه ای طولانی تر خواهد بود.

✓ بزرگی تغییر غلظت هر چه بیشتر باشد به همان میزان زمان پاسخ طولانی تر می گردد.

✓ هم زدن سریع، به علت کاهش ضخامت لایه انتشار در نزدیک سطح الکتروده، باعث کاهش زمان پاسخ دهی می شود.

✓ نحوه تغییر غلظت بر زمان پاسخ دهی تاثیر گذار است. وقتی الکتروده را از یک ظرف به ظرف دیگر که دارای یونهای یکسان ولی غلظتهای متفاوت هستند منتقل گردد، زمان پاسخ دهی سریعتر از هنگامی است که با رقیق کردن محلول ظرفی که الکتروده در آن فرو رفته است غلظت تغییر داده شود. زیرا در این حالت افزایش زمان یکنواخت شدن محلول باعث افزایش زمان پاسخ دهی می گردد.

✓ فازهای غیر قطبی غشا، باعث کاهش هم استخراجی و تسریع پاسخ الکتروده می شود.

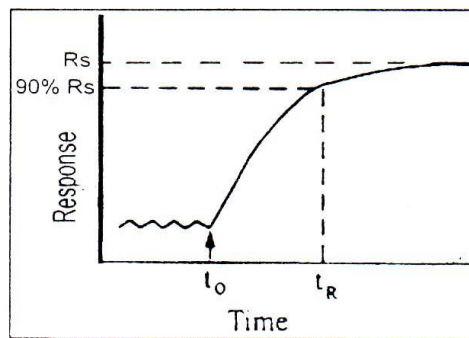
✓ افزایش غلظت مکانهای آنیونی در غشا، نیز هم استخراجی را کاهش داده و چنانچه انتظار می رود پاسخ دهی را تسریع می کند [56].

✓ افزایش دما به دلیل افزایش در سرعت به تعادل رسیدن محلول، زمان پاسخ دهی را کاهش می دهد.

^۱ -Response time

✓ نوع غشا نیز بر زمان پاسخ دهی موثر است، به طور کلی غشاهای حالت جامد پاسخ سریعتری نسبت به سایر غشاها دارند.

✓ با استفاده از ترکیبات با چربی دوستی کم می توان زمان پاسخ دهی را که به وسیله انتشار در غشا تعیین می شود، افزایش داد [58].



شکل (۸-۱): زمان پاسخ یک الکتروود

۱-۶-۶- تکرار پذیری الکتروود

تکرار پذیری برای یک الکتروود معیاری از میزان دقت در نتایج بدست آمده در یک دوره زمانی می باشد. این پارامتر معمولاً برای غلظتهایی از آنالیت که در گستره خطی قرار دارند گزارش می شود.

۱-۶-۷- پایداری الکتروود

پایداری پاسخ الکتروود یعنی زمانی که یک الکتروود در حضور آنالیت به مقدار پاسخ نهایی خود رسید بعد از آن در این پاسخ تغییر حاصل نشود و پاسخ دچار کاهش (یا افزایش) مجدد نگردد. برای بیان این پارامتر از منحنی پاسخ بر حسب زمان در یک غلظت مشخص از آنالیت بهره می برند.

۱-۶-۸- طول عمر الکتروود

به مدتی که غشا پاسخ نرنستی می دهد، بدون اینکه تغییرات قابل ملاحظه ای در پتانسیل، شیب، گستره خطی و کمترین حد تشخیص بوجود بیاید، طول عمر الکتروود می گویند. از دلایل کاهش طول عمر، خارج شدن نرم کننده، حامل یا افزودنیهای یونی از لایه پلیمری است که این امر سبب جابجا شدن تعادلهای درگیر در الکتروود می شود. با اینکه کاهش غلظت آهسته می باشد این عمل به طور همزمان در سطح خارجی غشا و محلول داخلی رخ می دهد، پس گزینش پذیری کاهش یافته و شیب الکتروود نیز کم می شود. در اغلب حالات، کاهش شیب الکتروود وقتی اتفاق می افتد که غلظت حامل موجود در غشا نسبت به مکانهای یونی کم می شود. اگر الکتروود یون گزین برای اندازه گیری نمونه های نسبتاً آب گریز بکار رود طول عمر غشا بیشتر می شود. برطبق پیشنهاد آیوپاک طول عمر، مدت زمانی است که حساسیت الکتروود (در گستره خطی) از مقدار اولیه اش به کاهش ۱۰٪ برسد [42].

۱-۶-۹-۱ جزا تشکیل دهنده غشا

قسمت اصلی الکتروُد یون گزین بر پایه حامل، یک غشا پلیمری حساس به یون است که به طور فیزیکی یک مایع غیر قابل امتزاج با آب و با گرانروی بالاست و بین محلول داخلی و محلول نمونه (فاز آبی) قرار می گیرد . ماهیت و مقدار حامل، نسبت PVC به نرم کننده و به ویژه ماهیت افزودنی های مورد استفاده تأثیر قابل ملاحظه ای روی حساسیت و گزینش پذیری الکتروُد های یون گزین دارد.

۱-۶-۹-۱-۱ حامل^۱

حامل یک کمپلکس دهنده چربی دوست است که قادر به انجام پیوند برگشت پذیر با یون ها می باشد. تا اواخر دهه ۶۰ ، حامل های از لحاظ الکتریکی خنثی، محدود به چند آنتی بیوتیک طبیعی و پلی اتر های حلقوی بزرگ بودند، سپس توسط تئوری های سطح مولکولی، حامل های یون سنتری بکار گرفته شدند که امروزه حامل های مختلف کاتیونی ، آنیونی ، خنثی در تهیه الکتروُد های یون گزین طراحی شده است [59,60,61].

رفتار انتخابگر حامل ها بر پایه اثرات ویژه آنها روی انرژی های آزاد انتقال یون ها بیان می شود. انرژی آزاد فعال سازی تشکیل کمپلکس، یک عامل اساسی در طراحی حامل ها می باشد، زیرا زمان پاسخ دهی الکتروُد ممکن است به وسیله سینتیک واکنش ها در سطح مشترک محدود شود [62].

رفتار انتخابگر الکتروُد نیز به ثابت تعادل واکنش مبادله یون هدف و یون های مزاحم بین فاز آبی و آلی مربوط می شود که قویاً به نسبت ثابت های کمپلکس این یون ها با حامل در فاز غشا آلی مربوط می شود. حامل مناسب باید شرایط زیر را داشته باشد [63]:

- ❖ حامل باید از گروه های قطبی و غیر قطبی غنی بوده تا قابلیت بر همکنش گزینش پذیر با کاتیون ها و آنیون ها را داشته باشد.

- ❖ به سایر کاتیون ها و آنیون ها پاسخ ندهد.

- ❖ باید چربی دوست باشد، تا درون فاز غشا باقی بماند. این کار می تواند با افزودن گروه های غیر قطبی بزرگ در اطراف مکان های اتصال دهنده انجام شود به طوری که به عنوان یک اثر پوششی برای گروه های قطبی و کمپلکس باردار ، از محیط، عمل نماید، هر چند که مولکول نباید بسیار حجیم باشد یا از نفوذ کمپلکس به درون غشا جلوگیری نماید.

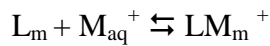
- ❖ کمپلکس باید در غشا قادر به انتشار آزاد در جهت اختلاف پتانسیل باشد.

- ❖ ثابت پایداری کمپلکس، β ، که با معادله (۱-۲۳) تعریف می شود نباید بسیار بزرگ یا بسیار کوچک باشد.



که در این معادله M_{aq} یون مورد نظر در محیط آبی ، L_m حامل در غشا و LM_m کمپلکس حاصله در غشا می باشد.

- ❖ سینتیک انتقال یون بین فاز آبی و غشا و تشکیل کمپلکس با لیگاند باید سریع و برگشت پذیر باشد.



برای اینکه حامل ها در غشا های الکتروُد های یون گزین مؤثر واقع شوند باید ساختار و شکل ساختمان آنها ویژگی های خاصی داشته باشد، تا این شرایط برقرار باشد. این ویژگی ها شامل حضور گروه های قطبی می باشد که به طرز خاصی آرایش یافته اند، تا آنها بتوانند بر هم کنش های قوی با یون های مورد نظر داشته باشند. مثلاً برای کاتیون های قلیایی و قلیایی خاکی گروه های مناسب شامل اتم های اکسیژن اتری و یا کربونیل (به شکل آمید، استر، کتون، یا کربوکسیک اسید) و برای یون های فلزات انتقالی ، هترو اتم ها مانند نیتروژن یا سولفور می باشند و این گروه ها باید طوری آرایش

^۱-Ion-carrier

یابند که یک حفره قطبی^۱ به اندازه کافی سخت^۲ برای حداکثرانتخابگری ایجاد کرده و یک سطحی از جاذبه یون _ دو قطبی و حلال پوشی اجزا با پایداری لازم برای تشکیل کمپلکس را فراهم نمایند [64]. ترکیبات بزرگ حلقه و غیر بزرگ حلقه با توجه به خواص منحصر به فرد هر کدام از آنها مورد توجه وسیعی قرار گرفته اند [65,66,67]. لیگاندهای بزرگ حلقه توانایی دارند تا بین شعاع یون های فلزی مربوطه (اثر اندازه حلقه)، تمایز قائل شوند [68].

۱-۶-۹-۲- افزودنی های یونی^۳

لازمه بدست آوردن یک پاسخ تئوری با غشاهای الکترودهای یون گزین، نفوذپذیری انتخابی آنهاست؛ بدین معنا که نباید مقادیر قابل توجهی از یونهای همراه وارد غشا شود. برای رسیدن به این امر که در حاملهای خنثی دافعه دونان^۴ نامیده می شود باید یونهای همراه (مکانهای یونی) محبوس شده در غشا، وجود داشته باشند، هر چند که غشاهای الکترودهای یون گزین مبتنی بر حاملهای خنثی ممکن است وقتی که فقط حاوی مقادیر بسیار کمی از مکانهای یونی (مثلاً ناخالصیها) هستند به طور مناسبی کار کنند، اما افزایش یک نمک از یون چربی دوست به دلایل متعدد به صلاح و سودمند است. به عنوان مثال انگیزه مناسب برای افزودن نمکهای تترافیل بورات به غشاهای الکترودهای کاتیون گزین کاهش مزاحمتهای آنیونی مشاهده شده در حضور آنیونهای چربی دوست شبیه تیوسیانات یا پرکلرات می باشد [67]. که همزمان با آن مقاومت الکتریکی غشا کاهش می یابد که به خصوص در مورد میکروالکترودها مهم است [68]. توصیه فوق در رابطه با افزودن نمکهای هگزادسیل، تری متیل آمونیوم برمید و مشابه آن که دارای کاتیون حجیم می باشند، برای غشاهای آنیون گزین صادق است.

افزودنیهای یونی خود مبادله کننده های یونی هستند که اگر حامل وجود نداشته باشد و یا به مقدار کم باشد یک جواب انتخابی را در غشا ایجاد می کنند. بنابراین غلظت آنها را باید به طور دقیق تنظیم کرد. مقاومت الکتریکی غشا را می توان با افزودن نمکی از دو یون چربی دوست کاهش داد [69]. که در این حالت یکی از نمکها که خاصیت مبادله یونی ندارد می تواند نسبت به یون دوست به مقدار زیادتری اضافه شود.

علاوه بر این، مکانهای یونی یک تاثیر اصلاح کنندگی روی انتخابگری دارند که مقدار آنها در غشا میزان یونهای با بار مخالف را تعیین می نماید. تنظیم نسبت مولی مکان های یونی به حامل، به گونه ای که حامل نسبت به یون اصلی به مقدار اضافه ولی نسبت به یون مزاحم به مقدار کمتر وجود داشته باشد، می تواند رفتار گزینش گری الکتروود یون گزین را بهبود بخشد. نشان داده شده است که این مقدار در حدود ۵۰٪ مولی نسبت به حامل می باشد [54].

غشاهای الکتروود یون گزین مبتنی بر حاملهای باردار، به افزودن محللهای یونی برای بدست آوردن پاسخ نرنستی نیاز ندارند، زیرا خود حامل دافعه دونان را القا می کند هر چند که اخیراً نشان داده شده که حضور آنها سودمند است [70]، اما عکس غشاهای مبتنی بر حامل خنثی، باید آن ها دارای بار مشابه با یون اصلی باشند.

به طور کلی این افزودنی ها، مقاومت اهمی و حد تشخیص را پایین می آورند [71]. در فعالیت های بالای نمونه، مزاحمت آنیون ها را به حداقل می رسانند [72]، گزینش پذیری و پاسخ الکتروود را بهبود می بخشد [72-73] و در مواردی که توانایی استخراج حامل ضعیف است، حساسیت غشا را بالا می برند. علاوه بر این مکان های یونی ممکن است، فرایند انتقال فازی را در مواردی که سینتیک در سطح مشترک غشا کند است، کاتالیز کنند [74]. یک نکته مهم در استفاده از این افزودنی ها این است که باید تا حد ممکن چربی دوست باشند تا از نشت آنها از غشا به محلول جلوگیری

^۱ -Cavity

^۲ -Rigid

^۳ -Ionic additive

^۴ -Donnan exclusion

شود، به همین علت ممکن است برای این کار از ماتریس های پلیمری سولفونه شده استفاده شود [75]، اخیرا تترافنیل بورات های پیوند داده شده به ماتریس پلیمری با پیوند کووالانسی نیز گزارش شده اند.

۱-۶-۹-۳-حلال غشا (نرم کننده)

نرم کننده ها موادی چربی دوست و مایع هستند که به غشا PVC اضافه شده و باعث می شوند که غشاها خواص فیزیکی مطلوب پیدا کرده و اجزا غشا تحرک نسبتا زیادی داشته باشند [76]. گزینش پذیری الکتروود های یون گزین به شدت تحت تأثیر حلال آلی قرار می گیرد. برای مثال تغییر حلال غشا از O-NPOE قطبی به DBS یا DOS کم قطبی برای ISE - Ca^{2+} با حامل ETH - 1001 گزینش پذیری Ca^{2+} را به شدت کاهش می دهد [77]. مشخص شده که این اثر مربوط به قطبیت نرم کننده است که از بر همکنش نمونه های باردار با یک ثابت دی الکترونیک معین می تواند بر آورده شود، (مدل بورن)^۱ [78]. در حلال های قطبی یون های دو ظرفیتی نسبت به یون های تک ظرفیتی ترجیح داده می شوند [79]. غشا های پلیمری حاوی حلال، که در حسگرهای یونی استفاده می شوند معمولا مبتنی بر ماتریسی شامل حدود ۳۳٪ از PVC و ۶۶٪ از نرم کننده می باشند. این مقدار زیاد نرم کننده باعث کاهش مقاومت غشا می شود [80]. مقدار و ماهیت نرم کننده ها بر روی رفتار گزینش پذیری الکتروود های یون گزین اثر می گذارد.

مقدار مطلوب نرم کننده ها حدود ۶۵٪ - ۵۵٪ می باشد و به منظور بدست آوردن یک فاز آلی همگن، حلال غشا باید خواص فیزیکی سازگار با پلیمر داشته باشد. نوع نرم کننده بر روی گزینش پذیری الکتروود مؤثر می باشد برای یک غشا یون گزین فاقد حامل و بر پایه مبادله کننده یونی که قادر به بر همکنش های ویژه نمی باشد، گزینش پذیری به وسیله تفاوت میان انرژی های استاندارد یون ها در فاز آبی و آلی بدست می آید که تنها تحت تأثیر حلال غشا می باشد. حلال غشا، همچنین بر روی گستره اندازه گیری (حد تشخیص بالا و پایین) مؤثر می باشد [81-82]. عامل دیگری که تحت تأثیر شدید حلال غشا قرار می گیرد تشکیل زوج - یون^۲ می باشد. تشکیل زوج-یون بین یون های کمپلکس شده و یون های همراه^۲ در غشاها قطبی قابل صرف نظر کردن می باشد در حالیکه در غشا های غیر قطبی بطور قابل ملاحظه ای وجود دارد [83]. تشکیل زوج یون ها یا ترکیبات کنوردیناسیون^۴ ممکن است روی شیب پاسخ نیز تأثیر بگذارد. برای مثال اگر کاتیون دو ظرفیتی M^{2+} با یک آنیون یک ظرفیتی X^{-} مجتمع شود، به طوریکه گونه یک ظرفیتی MX^{+} عمدتا در تعادل انتقال فاز شرکت کند [84] و یا در غشا وجود داشته باشد، شیب پاسخ ویژه یون های یک ظرفیتی را می تواند ایجاد کند [84]. تشکیل زوج یون ها همچنین می تواند گزینش پذیری را تحت تأثیر قرار دهد. زیرا تشکیل زوج یون ها در غشا غلظت یون های کمپلکس نشده را کاهش می دهد و اثر مشابهی در افزایش ثابت تشکیل کمپلکس دارد این اثر تقریبا غیر اختصاصی است و برای یون های اصلی و مزاحم مشابه عمل می کند و باعث از دست رفتن گزینش پذیری می شود [85]. همچنین انتخاب نوع نرم کننده به نحوه کاربرد الکتروود یون گزین نیز بستگی دارد. مثلا برای اندازه گیری های انجام شده در بافت خون یا سرم، گونه های باردار لخته شده (اساسا پروتئین ها) روی سطح غشا قرار گرفته و موجب ازدیاد انحراف پتانسیل می شوند. این عیب نیز با کاربرد نرم کننده های قطبی تر مرتفع می گردد نشت نرم کننده هایی با چربی دوستی بالا از غشا، به ویژه در بافت های زنده موجب التهاب و تورم می شود این مشکل با استفاده از یک نرم کننده با وزن مولکولی بالا و یا از طریق فوتو پلیمریزاسیون آن بعد از تهیه بر طرف می گردد.

^۱-Born model

^۲-Ion pair

^۳-Counterions

^۴-Cordination compounds

۱-۶-۹-۴-ماتریس پلیمری

از پلیمرها ابتدا در غشا‌های با حامل باردار استفاده شد. غشا‌های مایع یون‌گزين اوليه با فرو بردن مواد متخلخل (مثلا كاغذ صافى) در يك محلول از حامل در يك مایع آلى ویسكوز غير قابل اختلاط با آب بدست می آمدند [86]. اولین غشا‌های پلیمری یون‌گزين، مبتنی بر حامل‌های خنثی، با استفاده از والینومایسین در لاستیک سیلیکونی یا PVC ولی بدون افزودن مکان‌های یونی چربی دوست تهیه شدند [87]. در آن زمان پلیمر به عنوان یک ماتریس خنثی که می‌بایست خواص فیزیکی مناسبی، چون پایداری مکانیکی و انعطاف‌پذیری داشته باشد در نظر گرفته می‌شد، ولی امروزه به خوبی مشخص شده که این الکترودها تنها در حضور مقداری ناخالصی یونی در PVC، یک پاسخ نرنستی نشان می‌دهند [87-88]. غشا‌های ساخته شده از PVC دارای عمر بیشتری نسبت به سایر غشا‌های پلیمری می‌باشند و از طرفی، PVC تشکیل شبکه‌های میکروسکوپی می‌دهد که مبادله‌کننده و حلال در آنها نفوذ کرده، باعث متورم شدن توده PVC می‌گردد.

در انتخاب پلیمر علاوه بر حلالیت مورد نیاز برای اجزا غشا، عامل مهم دمای شیشه‌ای شدن پلیمر T_g می‌باشد که باید پایین‌تر از دمای اتاق باشد. برای پلیمرهای با T_g بالا (مانند PVC با وزن مولکولی بالا $T_g \approx 80^\circ C$) باید از نرم‌کننده استفاده نمود در حالیکه آنهایی که T_g پایین دارند (مانند پلی‌اورتان‌های نرم، لاستیک سیلیکونی، پلی‌وینیلیدین کلرید و پلی‌سیلوکسان‌ها) بدون استفاده از نرم‌کننده می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [89-90]. هرچند در این حالت عیب نشت نرم‌کننده به بیرون از غشا از بین می‌رود اما امکان اصلاح‌گزينش‌پذیری یون بوسیله تغییر نرم‌کننده نیز از بین می‌رود. اگر چه پلیمر تنها اثر ناچیزی بر روی عملکرد الکترودهای یون‌گزين دارد، تحقیقات دقیق نشان می‌دهد که پلیمر تنها یک ماتریس بی‌اثر نمی‌باشد بلکه بر روی بسیاری از خواص غشا تأثیر می‌گذارد. چندین نوع PVC اصلاح شده به طریق شیمیایی شامل گروه‌های کربوکسیلیک، آمینو یا هیدروکسی به منظور بهبود خواص چسبندگی غشا بر روی سطح الکترودها تهیه شده است [83,91].

۱-۷-ولتامتری

ولتامتری شامل گروهی از روش‌های الکتروتجزیه‌ای است که در آنها اطلاعات مربوط به آنالیت از طریق اندازه‌گیری جریان به صورت تابعی از پتانسیل بکار رفته، بدست می‌آید. این روش‌ها در شرایطی انجام می‌شوند که تمایل به پلاریزه شدن الکترودها یا شناساگر وجود دارد. عموماً برای افزایش پلاریزه شدن از میکروالکترودها به عنوان الکترودهای کار در ولتامتری استفاده می‌شود. بنابراین روش ولتامتری بر اساس اندازه‌گیری جریان‌هایی است که در یک سلول الکتروشیمیایی تحت شرایط پلاریزاسیون غلظتی کامل انجام می‌شود. در مقابل اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری در جریان‌های نزدیک صفر و در غیاب پلاریزاسیون انجام می‌گیرند.

از نظر تاریخی، روش ولتامتری از پلاروگرافی توسعه پیدا کرد. پلاروگرافی یک نوع خاصی از ولتامتری است که در اوایل دهه ۱۹۲۰ توسط هیروفسکی^۱ ابداع گردید. روش پلاروگرافی که هنوز هم یک شاخه مهم ولتامتری به حساب می‌آید به دلیل استفاده از نوع خاصی میکروالکترودها که الکترودهای قطره‌ای جیوه می‌باشد، از دیگر انواع ولتامتری متمایز می‌گردد. ولتامتری به طور وسیعی توسط شیمیدان‌های معدنی، شیمی فیزیک و زیست‌شناسان برای مطالعات پایه‌ای فرایندهای اکسایش - کاهش در محیط‌های متعدد، فرایندهای جذبی روی سطوح و مکانیسم انتقال الکترون در سطوح الکترودهای اصلاح شده مورد استفاده قرار گرفته است. ولتامتری ابزاری مهم در دست شیمیدانان برای اندازه‌گیری یون‌های معدنی و گونه‌های آلی در محلول‌های آبی نیز می‌باشد.

¹ -Heyrovksy

در ولتامتری، الکترولیت حامل جهت کاهش مقاومت محلول، حذف جریان مهاجرت و اطمینان از حمل کامل جریان بوسیله پدیده نفوذ استفاده می شود. الکترولیت حامل اغلب شرایط بهینه را برای اندازه گیری های خاص فراهم می آورد. برای مثال یک بافر با pH مشخص برای یک گونه ممکن است به طور گزینشی عمل کند. محلول های شامل اسید یا باز قوی و بافرها باعث می شود سهم مهاجرت در جریان بسیار ناچیز و قابل صرف نظر باشد.

در اواسط دهه ۱۹۶۰ اصلاحات اساسی در تکنیک های ولتامتری کلاسیک انجام گرفت که باعث افزایش قابل توجه حساسیت و گزینش پذیری این روش شد. تقریباً در همین زمان با ورود تقویت کننده های ارزان قیمت، امکان توسعه تجاری تجهیزات نسبتاً ارزان فراهم گردید. نتیجه این توسعه باعث شد که علاقه فراوانی در کاربرد روش های ولتامتری برای اندازه گیری تعداد زیادی از گونه ها خصوصاً در نمونه های دارویی، محیطی و بیولوژیکی فراهم شود [۲].

انواع روش های ولتامتری:

- روش های روبش خطی پتانسیل
 - پلاروگرافی dc کلاسیک در سطح الکتروود قطره ای جیوه
 - ولتامتری با جریان نمونه برداری شده
 - ولتامتری چرخه ای
 - روش های پتانسیل پله ای
 - ولتامتری پالسی نرمال^۱
 - ولتامتری پالسی تفاضلی^۲
 - ولتامتری موج مربعی^۳
 - کولن - زمان سنجی (کروئوکولومتری)
 - روش های ولتامتری حساس به فاز با جریان متناوب
 - ولتامتری ac
 - روش های هیدرو دینامیک
 - ولتامتری با الکتروود صفحه یا حلقه چرخان
 - ولتامتری با الکتروودهای شناور در محیط های روان
 - روش های ولتامتری عاری سازی
 - ولتامتری عاری سازی آندی^۴
 - ولتامتری عاری سازی کاتدی^۵
 - ولتامتری عاری سازی جذبی^۶
 - روش های پتانسیل کنترل شده در سیستم های روان :
 - تیتراسیون های آمپرسنجی
 - سنجش های آمپرومتری در پتانسیل ثابت
- اکنون برخی از تکنیک های فوق که با پروژه حاضر ارتباط نزدیکتری دارند به اختصار مورد بررسی قرار می گیرند.

¹ -Normal pulse Voltammetry (NPV)

² -Differential Pulse Voltammetry (DPV)

³ -Square Wave Voltammetry (SWV)

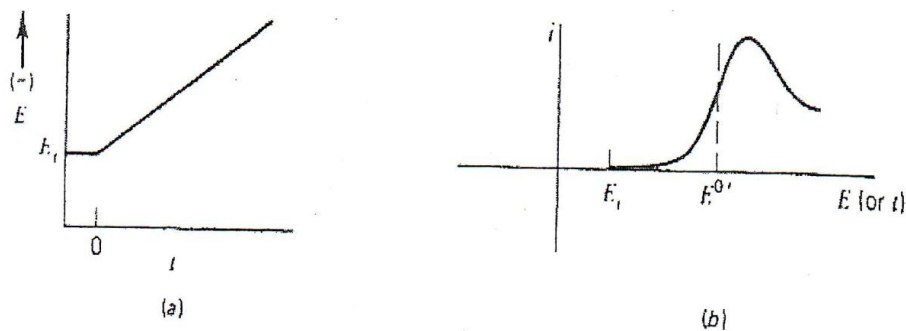
⁴ -Anodic Stripping Voltammetry (ASV)

⁵ -Cathodic Stripping Voltammetry (CSV)

⁶ -Adsorptive Stripping Voltammetry (ADSV)

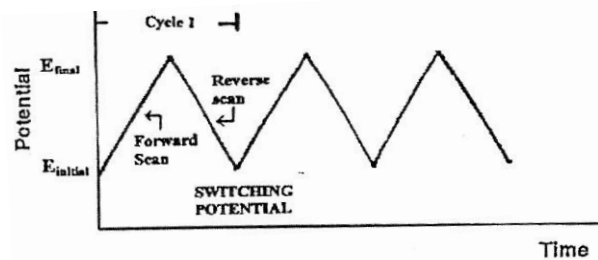
۸-۱- روش های روبش پتانسیل و ولتامتری چرخه ای

این روش ساده ترین شکل ولتامتری است که در آن روبش خطی پتانسیل انجام شده، جریان حاصله اندازه گیری می شود. ساده ترین این روش ها ولتامتری با روبش خطی (LSV) است که شامل روبش پتانسیل الکتروود بین دو حد E_2 با E_1 با سرعت معین (v) قبل از توقف روبش پتانسیل می باشد [92]. اگر در ولتامتری روبش پتانسیل، سرعت روبش زیاد انتخاب شود، ابتدا جریان تا حدی زیاد شده و سپس با وجود انتقال گونه به سطح الکتروود افت جریان مشاهده می شود. این افت جریان مربوط است به اینکه سرعت واکنش الکتروود خیلی بیشتر از سرعت انتشار گونه به سطح الکتروود می باشد. بنابراین دیاگرام هایی به صورت آنچه در شکل (۹-۱) نشان داده شده است مشاهده می شود.



شکل (۹-۱): a: شمای روبش پتانسیل در ولتامتری روبش خطی؛ b: منحنی جریان - ولتاژ در روبش خطی [۱]

روش بسیار مفید دیگر ولتامتری چرخه ای (CV) می باشد. در این حالت شکل موج های موجود در ابتدا مشابه LSV است، اما به محض رسیدن به پتانسیل E_2 روبش پتانسیل در جهت معکوس انجام می گیرد. ولتامتری چرخه ای یکی از متداولترین تکنیک های مورد استفاده برای بدست آوردن اطلاعات کیفی در مورد واکنش های الکتروشیمیایی است. ولتامتری چرخه ای شامل روبش خطی پتانسیل الکتروود کار ساکن (در یک محلول ساکن) با استفاده از موج پتانسیل مثلثی می باشد. در شکل (۱۰-۱) نمودار پتانسیل - زمان مشاهده می شود.



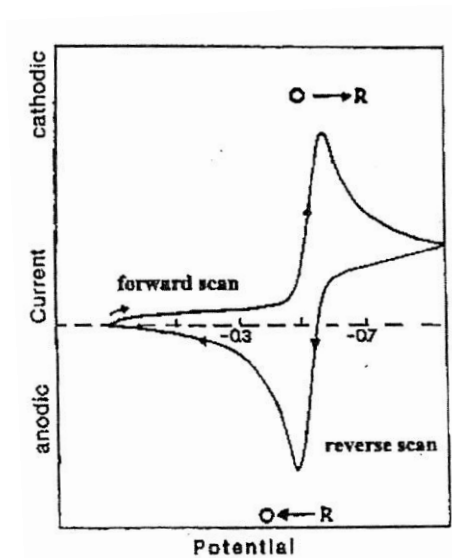
شکل (۱۰-۱): نمودار پتانسیل - زمان در آزمایش ولتامتری چرخه ای [93]

بسته به اطلاعات موردنظر می توان از یک چرخه یا چرخه های متوالی استفاده نمود. در حین روبش پتانسیل، پتانسیواستات، جریان حاصل از پتانسیل بکار رفته را اندازه گیری می کند. نمودار حاصل از رسم جریان در برابر پتانسیل، ولتاموگرام چرخه ای نام دارد. یک ولتاموگرام چرخه ای تابعی است پیچیده از متغیر زمان و مشتمل بر تعداد زیادی متغیرهای فیزیکی و شیمیایی می باشد. شکل (۱۱-۱) پاسخ مورد انتظار یک زوج اکسایشی - کاهش پذیر را در حین تک چرخه پتانسیل نشان می دهد. در اینجا فرض شده است که تنها شکل اکسایشی از ابتدا در محلول حضور دارد.

¹ -Linear Sweep Voltammetry

² -Cyclic Voltammetry

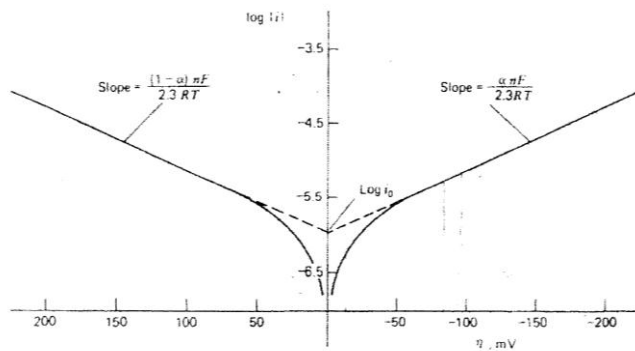
بنابراین یک روبش منفی پتانسیل برای نیم چرخه اول انتخاب می شود. این پتانسیل از جایی شروع می شود که هیچ واکنش احیایی انجام نشود همچنان که پتانسیل بکار رفته به مقدار E^0 فرایند اکسایشی - کاهش می شود جریان کاتدی شروع به افزایش نموده و نهایتاً پیک مشاهده می گردد. بعد از گذشت از ناحیه ای از پتانسیل که در آن فرایند کاهش روی می دهد (حداقل $90/n$ میلی ولت بعد از پیک) جهت روبش پتانسیل معکوس می گردد. در حین روبش معکوس گونه های کاهیده R (که در نیم چرخه رفت تولید شده و نزدیک سطح جمع شده اند) دوباره اکسید شده و پیک آندی نتیجه خواهد شد.



شکل (۱۱-۱): ولتامرگرام چرخه ای نمونه برای یک فرایند اکسایش - کاهش برگشت پذیر: $Ox + ne \rightleftharpoons R$

۱-۸-۱- نمودارهای تافل

منحنی های $\log i$ نسبت به η به عنوان منحنی های تافل نامیده می شوند که اطلاعات مناسبی برای ارزیابی پارامترهای سینتیکی در اختیار قرار می دهند. به طور کلی شاخه آندی در این معادلات و نمودارها دارای شیب $(1-\alpha)n_\alpha F/2/3RT$ و شاخه کاتدی دارای شیب $-\alpha n_\alpha F/2/3RT$ می باشد. در آن α ضریب انتقال، n_α تعداد الکترون های مرحله تعیین کننده سرعت واکنش، T دما بر حسب کلوین، R ثابت گازها و F عدد فاراد می باشد. شکل (۱۲-۱) شمای کلی از نمودارهای تافل را ارائه می دهد که با استفاده از این نمودارها و روابطی که از آن بدست می آید می توان مقدار α و n_α را بدست آورد [۱].

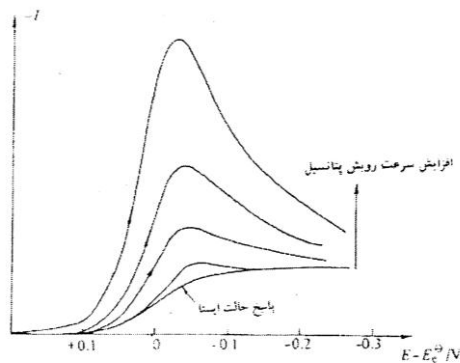


شکل (۱-۱۲): شمای کلی از نمودارهای تافل

۱-۸-۲- واکنش های برگشت پذیر

در واکنش $Ox + e \rightarrow R$ با روبش خطی آهسته ای از پتانسیل به سیستم برگشت پذیر، ولتاموگرام ثبت شده همانند منحنی I بر حسب E حالت ایستا خواهد بود. با این وجود با افزایش سرعت روبش ارتفاع دماغه نیز چنان که در شکل (۱-۱۳) مشاهده می شود افزایش می یابد [۹۲].

وقتی غلظت سطحی به صفر می رسد برش غلظتی حالت ایستا نمی تواند بیشتر تغییر کند و در سرعت های روبش زیاد برش های غلظتی، دیگر خطی نیستند. به محض رسیدن غلظت در سطح الکتروود به صفر، گرادیان غلظت به سبب اثر آسایش شروع به کاهش می کند و جریان برقرار شده نیز کم می شود و سبب ایجاد پاسخی به شکل دماغه برای تغییرات جریان - پتانسیل خواهد شد.

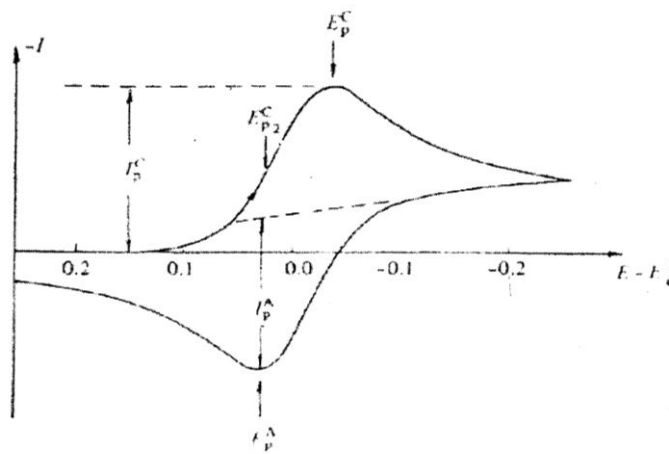


شکل (۱-۱۳): یک دسته از ولتاموگرام های با روبش خطی برای واکنش $Ox + e \rightarrow R$ در سرعت های مختلف روبش پتانسیل [۹۲]

هنگامیکه روبش پتانسیل معکوس شود در سرعت روبش پایین جریان باید مسیر رفت را دنبال کند. اما در مورد روبش های سریعتر این مطلب صادق نیست. در این حالت وقتی روبش معکوس می شود غلظت زیادی از R در سطح الکتروود وجود دارد و تشکیل R ادامه می یابد تا پتانسیل به E_e^0 برسد و واکنش اکسایش آغاز شود و جریان معکوس برقرار گردد. در این حالت به علت انتشار مقداری از R به توده محلول، مقدار جریان آندی در مقایسه با جریان کاتدی کمتر است. این امر در شکل (۱-۱۴) نشان داده شده است. روابط جدول (۱-۱) در سیستم برگشت پذیر صادق است [۹۲].

جدول (۱-۱): آزمون های تشخیص برای ولتاموگرام های چرخه ای فرایند برگشت پذیر [۹۲]

۱.	$\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n \text{ mV}$
۲.	$ E_p - E_{p/2} = 59/n \text{ mV}$
۳.	$ I_p^A / I_p^C = 1$
۴.	E_p مستقل از سرعت روبش و I_p متناسب با سرعت روبش است.
۵.	در پتانسیل بیشتر از E_p , $I \propto t^{-1/2}$



شکل (۱-۱۴): ولتاموگرام چرخه ای برای فرایند برگشت پذیر

۱-۸-۳-واکنش های برگشت ناپذیر

در سرعت های روبش کم در سیستم برگشت ناپذیر سرعت انتقال الکترون بیشتر از سرعت انتقال جرم است و ولتاموگرام چرخه ای ثبت شده برگشت پذیر خواهد بود. به محض اینکه سرعت روبش زیاد شود سرعت انتقال جرم زیاد و قابل مقایسه با سرعت انتقال الکترون می گردد و دو دماغه پیک از هم فاصله می گیرند. در یک سیستم برگشت ناپذیر روابط موجود در جدول (۲-۱) صادق است.

جدول (۲-۱) آزمون های تشخیص برای سیستم های کاملاً برگشت ناپذیر [۹۲]

۱.	دماغه برگشت مشاهده نمی شود.
۲.	$I \propto v^{1/2}$
۳.	E_p^C به اندازه $30 / (\alpha C n \alpha) \text{ mV}$ به ازای هر ده برابر افزایش در روبش پتانسیل جابجا می شود.
۴.	$ E_p - E_{p/2} = 48 / (\alpha C n \alpha) \text{ mV}$

۴-۸-۱- واکنش های همگن همراه

یکی از بهترین روش های بررسی واکنش های همگن و شیمیایی همراه، ولتامتری چرخه ای است. این روش برای بررسی های اولیه مکانیسم مثل تشخیص و شناسایی حد واسط های واکنش بکار می رود [۹۲]. مکانیسم واکنش های الکتروشیمیایی دیگر را نیز به همین ترتیب می توان تشخیص نمود. در جدول (۳-۱) فهرستی از انواع مهم مکانیسم های الکتروشیمیایی همراه با واکنش های شیمیایی آورده شده اند [۹۴].

جدول (۳-۱) مکانیسم های الکتروشیمیایی همراه با واکنش های شیمیایی [۹۴]

E : واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر
EE : دو واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر پیاپی (محصول واکنش اول متحمل واکنش دوم می شود)
EEE : سه واکنش انتقال الکترون پیاپی
CE : واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر بدنبال واکنش شیمیایی
EC : واکنش شیمیایی بدنبال واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر
CEC : دو واکنش شیمیایی قبل و بعد از واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر
ECE : دو واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر قبل و بعد از واکنش شیمیایی
Cdisp : واکنش شیمیایی - تسهیم نامتناسب شدن
Cdim : واکنش شیمیایی - دimer شدن
C ⁺ : واکنش شیمیایی - کاتالیست شدن

نیکلسون^۱ و شاین^۲ کلیه روابط این توابع را بر حسب سرعت رویش و ثابت سرعت محاسبه نمودند و از روی نحوه تغییرات این توابع با سرعت روبش مکانیسم واکنشها را معین کردند [۹۵].

۹-۱- کرنوآمپرومتری^۳

کرنوآمپرومتری شامل تغییر لحظه ای پتانسیل الکتروودکار از مقداری که در آن واکنش فارادی رخ نمی دهد به پتانسیلی که در آن غلظت سطحی گونه الکتروفعال به طور مؤثر برابر با صفر می گردد. در این روش یک الکتروودکار ساکن و محلولی که بهم زده نمی شود مورد استفاده قرار می گیرد. وابستگی جریان حاصل نسبت به عامل زمان پیگیری می شود. در کرنوآمپرومتری رابطه جریان - زمان به معادله کاترل^۴ معروف است که به صورت زیر تعریف می شود :

$$i = nFAD^{1/2}C/\pi^{1/2}t^{1/2} \quad (24-1)$$

در این رابطه n تعداد الکترون های شرکت کننده در واکنش، A سطح الکتروود بر حسب (cm²)، F ثابت فارادی بر حسب (C mol⁻¹)، D ضریب انتشار بر حسب (cm²s⁻¹) و C غلظت گونه بر حسب (mol cm⁻³) است. بر اساس این رابطه می توان ضریب انتشار و یا تعداد الکترون های شرکت کننده در واکنش کلی را بدست آورد.

¹ -Nicholson

² -Shain

³ -Chronoamperometry

⁴ -Cottrell equation

۱-۱۰-ولتا متری پالسی تفاضلی^۱ (DPV)

در روش پالس تفاضلی از مزیت کاهش نسبتاً سریع جریان خازنی در مقایسه با جریان فاراده ای پس از اعمال پتانسیل به الکتروود استفاده می گردد.

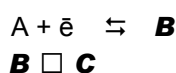
ولتا متری پالس تفاضلی یک روش بسیار مفید برای اندازه گیری مقادیر بسیار کم گونه های آلی و معدنی است. در ولتا متری پالس تفاضلی پالس ها با اندازه ثابت که بر روی یک پتانسیل خطی شیب دار سوار شده در لحظه ای درست قبل از پایان عمر قطره به الکتروود اعمال می شود. از جریان دو بار، یک بار درست پیش از اعمال پالس در مرحله ۱ و بار دیگر در آخرین لحظات عمر پالس در مرحله ۲ نمونه برداری می شود. جریان در مرحله ۱ به وسیله دستگاه از جریان در مرحله دوم کم می شود. نتیجه اجرای روش پالس تفاضلی، اصلاح بسیار مؤثر جریان خازنی است. سهم جریان خازنی در جریان تفاضلی قابل اغماض می باشد [۹۳].

۱-۱۱- کاتالیز الکترو شیمیایی

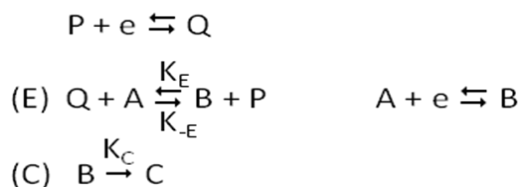
کاتالیز همگن واکنش های کاهش یا اکسایش الکترو شیمیایی دو نوع فرایند اصلی را در بر می گیرد. در کاتالیز شیمیایی^۲ مرحله کلیدی، تشکیل محصول افزایشی فرم کاهش یافته (یا اکسید شده) کاتالیزگر و گونه مورد نظر می باشد، سپس کاتالیزور یا از طریق تجزیه همزمان محصول افزایشی و یا بعد از یک واکنش انتقال الکترون بازیافت می شود. در کاتالیز ردوکس^۳، جفت کاتالیزوری در واکنش انتقال الکترون خارجی با گونه شرکت کرده و به عبارت دیگر نقش انتقال دهنده الکترون بین الکتروود و گونه را ایفا می کند. بنابراین کاتالیز ردوکس بیشتر ناشی از عوامل فیزیکی می باشد تا شیمیایی [۹۶].

اگر چه مکانیسم های عملی برای درک اصول کاتالیز ردوکس همگن در اغلب موارد پیچیده می باشند ولی در نظر گرفتن مکانیسم ساده EC می تواند برای توضیح اصول روش کافی باشد. در مکانیسم EC مراحل انتقال الکترون همگن یا نا همگن که موسوم به مرحله E است با یک مرحله واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر مرتبه اول (C) بعدی صورت می گیرد:

فرایند الکترو شیمیایی مستقیم:



فرایند کاتالیز شده با حد واسط:



بطوریکه P/Q جفت حد واسط (کاتالیزور)، A گونه مورد نظر، B حد واسط کاهش یافته و C محصول می باشد. بنابراین کاتالیز ردوکس همگن واکنش های الکترو شیمیایی شامل مرحله کلیدی انتقال الکترون بین گونه مورد نظر و مولکول کاتالیزور می باشد که به عنوان یک منبع الکترون در سطح الکتروود عمل می کند. به طور مثال در فرایند کاهش،

^۱-Differential Pulse Voltammetry

^۲-Chemical Catalysis

^۳-Redox Catalysis

فرم اکسایش یافته (P) از جفت کاتالیزوری P/Q وارد محلول می گردد، پتانسیل استاندارد جفت P/Q ($E^\circ_{P/Q}$) نسبت به پتانسیل کاهش گونه A مثبت می باشد، فرایند انتقال الکترون بین الکتروود و P یا Q سریع صورت می گیرد و جفت P/Q از لحاظ شیمیایی نسبت به گونه های موجود در محیط واکنش مانند A، حد واسط و محصول پایدار می باشد. تحت چنین شرایطی با تنظیم پتانسیل الکتروود در سطح ظهور پیک اکسایش P، Q تولید شده می تواند گونه A را کاهش دهد. افزایش در جریان کاهش P در مقایسه با مقدار این جریان در غیاب گونه A مشاهده می گردد که وجود یک مکانیسم کاتالیزوری را اثبات می کند. میزان کارایی و اثر کاتالیزوری را می توان از روی مقدار نسبی این افزایش جریان تعیین نمود. یک مزیت مهم کاتالیزور ردوکس همگن این است که امکان انجام الکتروولیز را در پتانسیل های منفی تر یا مثبت تر نسبت به واکنش الکترو شیمیایی مستقیم، فراهم می آورد زیرا واکنش های الکتروودی بسیاری از مواد تجزیه ای مهم، نیاز به پتانسیل های بسیار بالاتر از پتانسیل فرمال خود دارند. حد واسط های کاتالیزوری انتقال بار، با کاهش در اضافه ولتاژ امکان تعیین این نوع مواد تجزیه ای را در پتانسیل های بسیار پایین تر فراهم می کنند زیرا واکنش های الکتروودی کاتالیزور شده معمولاً در نزدیکی پتانسیل فرمال حد واسط رخ می دهند. با اعمال پتانسیل کمتر، هم قدرت آشکارسازی و هم گزینش پذیری می تواند در مقایسه با پاسخ بدست آمده در غیاب واسطه به مقدار زیاد بهبود یابد [97-98].

۱-۱۲-۱- تاریخچه

۱-۱۲-۱-۱- پرکلرات و مروری بر روش های اندازه گیری آن

نمکهای پرکلرات به طور کلی با الکتروولیز محلولهای کلرات بدست می آیند، اکسید شدن کلرات در الکتروود پلاتین صورت می گیرد. سایر روش ها اهمیت تاریخی داشته و به ندرت به کار می روند و یا فقط در مقیاس آزمایشگاهی استفاده می شوند [99]. در مقایسه با نمکهای اکسید، پرکلرات نمک پایداری می باشد. در هر حال در دمای تبخیر، یا در حضور ترکیبات اکسیدکننده با قدرت بالا ممکن است منجر شوند. متداولترین نمک پرکلرات، آمونیوم پرکلرات است که مخلوطی از آن با پودر آلومینیوم به عنوان اکسید کننده جامد در برخی از موشکها و منبع قابل اشتعال در اخطارها و آتش بازها بکار می رود [100]. پتاسیم پرکلرات نیز در منور کردن جاده ها و سیستم های باد کردن کیسه هوای اتومبیل ها و نیز معالجه بیماری هایپوتیروئیدیسم^۱ استفاده می شود.

دیگر نمکهای مهم پرکلرات عبارتند از: سدیم پرکلرات، آلومینیوم پرکلرات، هیدرازینیوم پرکلرات، هیدروژن پرکلرات، لیتیم پرکلرات، نیترونیوم پرکلرات و پرکلریک اسید [101]. پرکلرات ها پایدارترین ترکیبات اکسیژن دار کلر بوده و به مقدار زیادی به صورت جامد یا محلول در دمای اتاق پایدار می باشند. این ترکیبات در اثر گرم شدن تمایل به تجزیه شدن داشته و اکسیژن از دست می دهند (مثلاً $KClO_4$ در دمای بالای $400^\circ C$ تجزیه می شود).

محلولهای آبی پرکلریک اسید و پرکلراتها عوامل اکسید کننده خوبی در دمای اتاق نمی باشند ولی وقتی گرم شوند اکسید کننده های بسیار پرقدرتی خواهند بود و باید در حمل و نقل دقت بسیاری کرد. ضمناً باید توجه داشت که در کنار آنها مواد آلی یا معدنی قابل اکسید شدن موجود نباشد زیرا این مواد ممکن است واکنشهای شدیداً انفجاری را شروع نماید. $Mg(ClO_4)_2$ به عنوان الکتروولیت در باتری های خشک به کار می رود. $KClO_4$ جزئی اصلی در وسایل آتش بازی می باشد [99]. مواد منفجره پر کلراتی، امتیازهای مشخصی نسبت به دینامیت و دیگر مواد منفجره نیتروگلیسیترین دارند.

^۱-Hypothyroidism

آنها برای حمل و نقل ایمن تر بوده و حساسیت کمتری در مقابل شوک داشته و به طور نسبی غیر سمی هستند. عمل انفجاری پرکلرات ها آهسته تر بوده ولی گسترش بیشتری از سایر مواد منفجره پیدا می کند [102].

پرکلریک اسید به تنهایی و یا در مخلوط با دیگر اسید های معدنی قوی برای حل کردن یا تجزیه کردن مواد معدنی بکار می رود. می توان قدرت اکسید کنندگی پرکلریک اسید را با تنظیم دما و غلظت کنترل نمود. در اندازه گیری نیتروژن با روش کجداال^۱، کاربرد پرکلریک اسید همراه با سولفوریک اسید، هضم نمونه را در عرض چند دقیقه بجای چند ساعت کامل می کند [102].

سدیم پرکلرات به عنوان یک واکنشگر، برای رسوب دادن آلکالوئیدها و همچنین یون های پتاسیم، روبدیم و سزیم پیشنهاد شده است. آمونیوم پرکلرات، می تواند برای رسوب دادن نمک های کبالت، نیکل، منگنز و کادمیم از محلول های آبی آمونیاکی بکار رود [102].

آمونیوم، پتاسیم، و سدیم پرکلرات اثرات بیولوژیکی مختلفی در گیاهان و حیوانات ایجاد می کنند و سمیت پایینی دارند. از این پرکلرات ها به عنوان تحریک کننده برای افزایش وزن حیوانات مزرعه استفاده شده است. پرکلرات های بکاررفته از طریق ادرار در عرض ۲۴ تا ۴۸ ساعت بطور کامل حذف می شوند [102]. پرکلرات اثرات فیزیولوژیکی نامطلوبی روی غده تیروئیدپستانداران دارد. تیروئید از غده مترشحه داخلی است و تنها غده ای در بدن است که ید را از خون در مقادیر زیاد، برای تولید هورمون ها جمع آوری می کند که این هورمون ها رشد و سوخت و ساز چربی ها، پروتئین ها و کربوهیدرات ها را تنظیم می کنند. جذب یون یدید توسط غده تیروئید براساس اندازه یونی بوده و به همین جهت پرکلرات که از نظر اندازه خیلی مشابه به یون یدید می باشد و با آن برای داخل شدن به درون غده تیروئید رقابت کرده و فضای آن را اشغال و در نتیجه تولید هورمون های لازمه برای متابولیسم متوقف گردیده و یا به میزان زیادی کاهش می یابد [101].

تعیین میزان پرکلرات به طور مستقیم و غیر مستقیم با روش هایی از جمله تیتراسیون ولتامتری [103]، وزن سنجی [104]، اسپکترومتری [105]، جذب اتمی [106] و کروماتوگرافی یونی [107] قابل انجام می باشد در هر حال در بیشترین روش ها مزاحمت های آنیونی و کاتیونی وجود دارد.

روش های توصیه شده جهت اندازه گیری پر کلرات در مواد آتش زا، تیتراسیون و روش های وزن سنجی می باشد. ماتریس این نوع نمونه ها شامل ترکیبات آلی و معدنی زیادی می باشند، بنابر این روش های توصیه شده تجزیه ای با مزاحمت جدی آنیون ها در حضور سایر نمک های آمونیوم، کلرات، و کلرید روبرو می شوند. امروزه استفاده از الکتروود یون گزین پرکلرات به عنوان روشی ارزان و ایمن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در بیشتر الکتروود های گزارش شده مزاحمت جدی هیدروکسید، نیترات، تیوسیانات دیده میشود و حد تشخیص بالایی دارند.

با وجودی که پر کلرات به روش های مختلفی تعیین مقدار شده است ولی فقط به برخی روش های الکترو شیمیایی و با تأکید بیشتر بر روی الکتروودهای یون گزین اشاره می شود.

سو^۲ و همکارانش در سال ۱۹۶۸ الکتروود یون گزین پر کلرات تهیه کردند که از آن برای اندازه گیری یون پرکلرات در محدوده غلظتی 10^{-1} - $3/2 \times 10^{-2}$ مولار در محلول های آبی استفاده شد. محدوده pH کاربردی در گستره ۱۱-۴ بود [108].

گرکوویچ^۳ و همکارانش در سال ۱۹۷۱ الکتروود یون گزین پرکلراتی تهیه کردند که حاوی تبادلگر یونی مایع بود. الکتروود مشتمل بر محلول تتراالکیل آمونیوم پر کلرات در تولوئن بود که در بخش میانی الکتروود قرار گرفته و در قسمت

^۱-Kjeldahl

^۲-Hseu

^۳-Grekovich

داخلی آن محلول آبی سدیم پرکلرات با غلظت معلوم و در طرف دیگر آن محلول پرکلرات با غلظت نا معلوم قرار می گرفت. پاسخ الکتروود در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-3}$ - $1/0 \times 10^{-2}$ مولار خطی بود [109].

شارپ^۱ در سال ۱۹۷۲ یک الکتروود یون گزین حالت جامد حساس به پر کلرات ساخت، ماده الکترو فعال غشا، نمک یون، رادیکال مشتق شده از N-اتیل بنزوتیازول -۲ و ۲- آزین بود. طبق اظهار محقق این الکتروود می توانست جای الکتروود انتخابگر با غشای مایع را بگیرد [110].

شارپ در سال ۱۹۷۳ از یک نمک یونی رادیکال آلی در تهیه الکتروود غشا مایع گزینشگر پر کلرات بهره جسته است. محدوده خطی غلظت $1/0 \times 10^{-3}$ - $1/0 \times 10^{-2}$ مولار گزارش شده است. محدوده pH کاربردی الکتروود بین ۶-۱ می باشد [111].

در سال ۱۹۷۴ فوگ^۲ و همکارانش از یک نمک رنگی مبادله کننده یون تتراسیاناتو روی (II) سبز درخشان در تهیه الکتروود گزینشگر پر کلرات استفاده نمودند. محدوده خطی این الکتروود $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-3}$ مولار بوده و از آنجائیکه پر کلرات های آلی طبیعت انفجاری دارند لذا تبادلگر یونی فوق الذکر پس از تهیه شدن می بایست به طور مستقیم در اتمسفری از کلرو بنزن بدون صاف کردن استخراج می شد. محدوده pH کاربردی $4/5-7/0$ گزارش شده است [112]. در سال ۱۹۷۶ ویلسون^۳ و همکارانش الکتروود غشایی مایع گزینشگر پر کلرات را براساس نمک پرکلرات تتراکسی تری فنیل فسفین نقره (I) بکار گرفتند و محدوده خطی غلظت بین $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-5}$ مولار می باشد و الکتروود در محدوده pH $3/5-12/0$ قابلیت عملکرد دارد [113].

کاتااکا^۴ و کامبارا^۵ در سال ۱۹۷۶، الکتروود یون گزین از نوع غشای مایع حساس به پر کلرات ساختند که غشا حاوی زوج یون متیلن بلو و پرکلرات بود. کاتیون متیل بلو با یون پرکلرات موجود در فاز آبی یک زوج یون تشکیل داده که این زوج یون به راحتی توسط نیتروبنزن قابل استخراج بوده و زوج یون استخراج شده به عنوان غشای انتخابگر یون پرکلرات عمل می کرد. منحنی تنظیم دارای شیب نرنستی ۵۸- میلی ولت در محدوده خطی $1/0 \times 10^{-6}$ - $1/0 \times 10^{-4}$ مولار بوده و در محدوده pH $2/0-12/5$ قابلیت کاربرد داشت [114].

هوپرتین^۶ و همکارانش در سال ۱۹۷۶ از محلول متیلن بلو تترافلئور و بورات در تتراکلرو یا دی کلرواتان یا نیترو بنزن به عنوان ماده فعال در غشای مایع استفاده کردند. الکتروود ساخته شده با محلول تتراکلرو اتان یک پاسخ نرنستی به پرکلرات در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-4}$ - $1/2 \times 10^{-5}$ مولار از خود نشان داد [115].

افتیاتیو^۷ و همکارانش در سال ۱۹۷۷ از الکتروود یون گزین پرکلرات برای مطالعه سینتیکی واکنش های پرکلرات و آلفاآمینو الکل ها استفاده کردند. به علت آنکه یون های منگنز (II) میتوانند این واکنش ها را کاتالیز کنند لذا براساس این اثر کاتالیزی می توانستند Mn(II) را تعیین مقدار کنند [116].

هوپرتین و همکارانش در سال ۱۹۷۷، الکتروود غشایی مایع حساس به پرکلرات از ترکیب های $[Fe(L_3)]$ $(ClO_4)_2$ ، $(ClO_4)_2$ ، $(ClO_4)_2$ ، $[NiL_3]$ (۰/۰۱) ارائه دادند که در آنها ارتوفنانترویلین = L می باشد، ترکیبات فوق پس از حل شدن در نیترو بنزن به عنوان غشا استفاده شدند. الکتروود در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-5}$ مولار پاسخ خطی با شیب ۵۶- میلی ولت از خود نشان می داد. پاسخ الکتروود در محدوده pH $1/0-13/0$ خطی بود [117].

در سال ۱۹۷۹ هیرو^۸ و همکارانش با استفاده از غشا حاوی یوروشی^۹ به عنوان ماتریس و تری ان اکتیل متیل آمونیوم پرکلرات به عنوان مبادله کننده یون در ساخت الکتروود گزینشگر پرکلرات استفاده نمودند. محدوده خطی غلظت بین

^۱-Sharp

^۲-Fogg

^۳-Wilson

^۴-Kataoka

^۵-Kambara

^۶-Hopirtean

^۷-Efstathiou

^۸-Hiio

^۹-Urushi

آید [118]. $1/0 \times 10^{-5}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار هنگامیکه نسبت مبادله کننده یون به یوروشی ۴۵ به ۵۵ درصد باشد بدست می

گائو^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۱، یک الکتروود یون گزین پرکلرات براساس غشای PVC آماده کردند. از گونه دو دسیل تری اکتیل آمونیوم دیدید به عنوان ماده فعال غشا و ترکیب Bu_3PO_4 (تری بوتیل فسفات) یا دی اکتیل ارتوفتالات به عنوان نرم کننده در غشا استفاده شد. الکتروود دارای محدوده خطی نرنستی در گستره غلظتی $1/0 \times 10^{-5}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار با حد تشخیص $8/0 \times 10^{-6}$ مولار بود [119].

پان^۲ و همکارانش در سال ۱۹۸۱، یک الکتروود یون گزین پرکلرات ساختند که در آن از PVC به عنوان بافت غشاو اتیل بنفش پرکلرات (I) به عنوان ماده فعال استفاده شده بود. ماده نرم کننده دی بوتیل ارتوفتالات بود. محدوده pH کاربردی برای این الکتروود ۱۲/۰ - ۳/۰ گزارش گردید [120].

نی^۳ و همکارانش در سال ۱۹۸۲، از الکتروود یون گزین پرکلرات با غشای PVC مشتمل بر ترکیب ستیل تری هپتیل آمونیوم پرکلرات به عنوان ماده فعال و دی اکتیل ارتوفتالات به عنوان نرم کننده استفاده کردند. الکتروود برای محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-5}$ مولار یک شیب ۵۸/۴ میلی ولت داشت [121].

تامورا^۴ و همکارانش در سال ۱۹۸۴ الکتروود یون گزین پرکلرات تهیه کردند که غشا PVC ساخته شده حاوی ۷/۷٪ وزنی ترکیب تریس (باتوفانترولین) آهن (II) پرکلرات به عنوان تبادلگر یونی بود. الکتروود در محدوده pH ۱۳/۰ - ۱/۰ از خود شیب نرنستی نشان می دهد [122].

در سال ۱۹۸۶ جسلر^۵ و کونزه^۶ از یک الکتروود غشایی گزینشگر نیترات براساس تری بوتیل اکتا دسیل فسفونیوم نیترات برای اندازه گیری پرکلرات استفاده نمودند. محدوده غلظتی کاربردی بین $1/0 \times 10^{-2}$ - $4/0 \times 10^{-6}$ مولار گزارش شده است [123].

در سال ۱۹۸۶ حسن^۷ و همکارانش از یک الکتروود غشا مایع حاوی کمپلکس جفت یونی نیترون پرکلرات در نیتروبنزن به عنوان غشا مایع برای اندازه گیری انتخابی پرکلرات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت بین $1/0 \times 10^{-2}$ - $2/0 \times 10^{-5}$ مولار پرکلرات گزارش گردیده است. حد تشخیص و محدوده pH کاربردی الکتروود پیشنهادی به ترتیب $8/0 \times 10^{-6}$ مولار و ۲/۵ - ۸/۵ می باشد [124].

در سال ۱۹۸۶، الگرت^۸ و همکارانش، الکتروود یون گزین حساس به یون پرکلرات بدون محلول مرجع داخلی آماده کردند که در آن سیستم تری - ان اکتیل متیل آمونیوم پرکلرات / ۲ - نیترو - P - سایمن به عنوان ماده فعال در غشا PVC وارد شده بود. غشا پس از آماده سازی روی رزین هادی به عنوان پایه یا بستر قرار می گرفت نتایج حاصل از این الکتروود با الکتروود دارای محلول مرجع داخلی ولی با غشای یکسان و همچنین الکتروود تجاری نوع ۸۱ - ۹۳ Orion مقایسه گردید [125].

در سال ۱۹۹۰، جین^۹ و همکارانش با استفاده از کمپلکس های جفت یونی پرکلرات با بروسین، آمین، زفیرامین و سین کو نیدین و بکار گیری آنها در الکتروود های غشا مایع گزینشگر پرکلرات توانستند پرکلرات را در محدوده غلظتی $1/0$ - $5/0 \times 10^{-4}$ مولار اندازه گیری کنند [126].

^۱-Gao
^۲-Pan
^۳-Ni
^۴-Tamura
^۵-Geissler
^۶-Kunze
^۷-Hassan
^۸-Alegret
^۹-Jain

ماسودا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۱، امپدانس غشا PVC، الکتروود یون گزین پرکلرات را بررسی کردند، یون پذیر داخل غشا الکتروود، کمپلکس باریم با یک باز شیف ماکروسیکلیک بود. آنها اثر نرم کننده های مختلف را نیز بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که با وجود دی بوتیل فتالات در غشا، مقاومت انتقال بار کوچک تر و جریان تبادل یون بزرگتری مشاهده می شود [127].

در سال ۱۹۹۷ باسلز^۲ و همکارانش از یک ترکیب جدید سنتز شده فسفا دی تیا ماکروسیکل در ساخت الکتروود غشایی PVC گزینشگر پرکلرات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت بین $1/0 \times 10^{-2}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار و حد تشخیص $8/0 \times 10^{-7}$ مولار گزارش شده است. محدوده کاربردی pH ۱۳/۵-۱/۵ می باشد [128].

در سال ۱۹۹۹، پرز اولماس^۳ و همکارانش دو نوع الکتروود یون گزین پرکلرات ساختند. الکتروود ها فاقد محلول مرجع داخلی بودند. از اکتیل آمونیوم کلراید به عنوان حسگر و مخلوطی از دی بوتیل فتالات و وارتنیتروفنیل اکتیل اتر به عنوان نرم کننده استفاده کردند. بافت غشا از جنس PVC بود و غشا به طور مستقیم روی یک پایه رزین اپوکسی هادی قرار گرفت. آنها نتایجی با دقت بالاتر از الکتروود های متداول گزارش کردند. حد تشخیص برای روش پتانسیومتری مستقیم ۰/۱ gr/Kg بود [129].

کیم^۴ و همکارانش در سال ۱۹۹۹، یک الکتروود یون گزین پرکلرات ساختند که در آن از نمک های فسفو نیوم چهار تایی به عنوان حامل و PVC به عنوان بافت غشا استفاده شده بود. آنها اثر نوع نرم کننده و ضخامت غشا را روی پاسخ الکتروود بررسی کردند. الکتروود تا غلظت $1/0 \times 10^{-5}$ مولار پاسخ کاملا خطی با شیب $56/58$ داشت پتانسیل الکتروود در محدوده pH $3/0$ - $11/0$ پایدار بود [130].

دوآن^۵ در سال ۲۰۰۰، یک حسگر برای یون پرکلرات از طریق مخلوط کردن سیلیکاژل اصلاح شده توسط ۱، ۴ - دی آزا بی سیکلو [۲، ۲، ۲] اکتان همراه با پلیمر اپوکسی و کربن تهیه کرد. محدوده pH مناسب الکتروود $3/0$ - $6/0$ بود و الکتروود برای محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-4}$ مولار پاسخ نرنستی از خود نشان می داد. حد تشخیص بدست آمده $5/0 \times 10^{-5}$ مولار بود [131].

سانچز پدرونو^۶ و همکارانش در سال ۲۰۰۰، از کمپلکس آلی طلا (II) در ساخت الکتروود غشا PVC پرکلرات استفاده کردند. محدوده خطی غلظتی بین $1/0 \times 10^{-2}$ - $5/0 \times 10^{-6}$ مولار و محدوده pH کاربردی بین $2/0$ - $12/0$ گزارش شده است [132].

در سال ۲۰۰۳، شمسی پور و همکارانش از کمپلکس تترا فنیل پرفیرین- فسفر (V) در ساخت غشا پلیمری (PME) و الکتروود کربن شیشه ای پوشش داده شده (CGCE) استفاده کردند. محدوده غلظتی برای دو الکتروود به ترتیب $5/0 \times 10^{-6}$ و $7/0 \times 10^{-7}$ مولار گزارش شده است. پتانسیل در محدوده pH $4/0$ - $10/0$ پایدار باقی ماند [133].

در سال ۲۰۰۴ ماتینز منز^۷ و همکارانش از انواع پلی آزاسیکلو آلکان ها به عنوان حامل در ساخت الکتروود غشایی PVC گزینشگر پرکلرات استفاده کردند. آنها اثر نرم کننده ها و حامل های مختلف را در ترتیب گزینش پذیری هافمیستر و غیر هافمیستری بررسی نموده اند [134].

در سال ۲۰۰۵ بندیکو^۱ و همکارانش از فیلم پلی ۳، ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن در ساخت الکتروود گزینشگر حالت جامد پرکلرات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت بین $1/0$ - $1/0 \times 10^{-5}$ مولار و حد تشخیص $5/0 \times 10^{-6}$ مولار گزارش گردید. الکتروود پیشنهادی دارای طول عمر بیشتر از هشت ماه می باشد [135].

^۱-Masuda

^۲-Bausells

^۳-Perez-Olmos

^۴-Kim

^۵-Duan

^۶-Sanchez-Pedreno

^۷-Martinez-Manez

در سال ۲۰۰۶، زنجانچی و همکاران از ترکیب کبالوکسیم به عنوان حامل در ساخت الکتروود غشایی PVC پرکلرات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت، حد تشخیص و محدوده pH، کاربردی برای این الکتروود به ترتیب $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار، $8/3 \times 10^{-7}$ مولار و 3/0- 10/0 می باشد [136].

رضایی و همکارانش در سال ۲۰۰۶، از کمپلکس دی بنزوئیل متاناتو نیکل (II) به عنوان حامل خنثی در تهیه الکتروود غشایی PVC گزینشگر پرکلرات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت برای این الکتروود $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار و حد تشخیص $6/6 \times 10^{-7}$ مولار گزارش شده است. محدوده pH کاربردی ۱۲/۵-۱/۲ می باشد [137].

در سال ۲۰۰۷، گنجعلی و همکارانش از کمپلکس های نیکل - هگزا آزاما کروسیکل در تهیه الکتروود های غشایی PVC گزینش پذیر نسبت به پرکلرات استفاده نمودند. محدوده غلظتی قابل بکارگیری الکتروود ها بین $5/0 \times 10^{-7}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ و $1/0 \times 10^{-7}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار گزارش شده است. حد تشخیص الکتروود های پیشنهادی $2/0 \times 10^{-7}$ و $6/0 \times 10^{-7}$ مولار می باشد. محدوده کاربردی pH بین ۱۱/۰-۳/۰ است [138].

در سال ۲۰۰۷ سلیمان پور و همکاران از سه نوع کمپلکس سنتزی پلاتین (II) به عنوان حامل آنیون در الکتروود های غشا PVC استفاده کردند. الکتروود های غشایی پلیمری (PME) و همچنین الکتروود های کربن شیشه ای پوشش داده شده (CGCE) با این کمپلکس ها پاسخ خوبی را نسبت به یون های پرکلرات نشان دادند. محدوده پاسخ خطی غلظت و حد تشخیص برای دو الکتروود PME و CGCE به ترتیب، $4/0 \times 10^{-1}$ - $5/0 \times 10^{-7}$ مولار، $2/7 \times 10^{-1}$ - $1/5 \times 10^{-7}$ مولار، $4/0 \times 10^{-7}$ مولار و $1/0 \times 10^{-7}$ مولار می باشد. محدوده pH کاربردی بین ۹/۵-۲/۵ گزارش شده است [139].

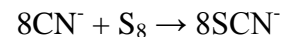
۱-۱۲-۲- تیوسیانات و مروری بر روش های اندازه گیری آن

تیوسیانات^۲ (همچنین به عنوان Thiocyanide یا Sulphocyanate نیز شناخته می شود). آنیونی است که در شیمی آلی به عنوان گروه عاملی محسوب می شود (RSCN).

ترکیبات حاوی یون تیوسیانات عبارتند از: سدیم تیوسیانات (NaSCN)، پتاسیم تیوسیانات (KSCN) و جیوه II تیوسیانات (Hg(SCN)₂). تیوسیانات مشابه سیانات [OCN] می باشد در حالیکه اکسیژن توسط سولفور تعویض شده است. یون تیوسیانات از جمله آنیون های شبه هالید است که به دلیل مشابهت واکنش های آن با یون های هالید است. تیوسیانات در ابتدا با نام Rhodanie (از کلمه یونانی به معنای گل سرخ) شناخته می شد، که این نامگذاری به دلیل رنگ قرمز کمپلکس های آن با آهن می باشد. تیوسیانات به طور کلی بی رنگ است.

فنیل تیوسیانات و فنیل ایزوسیانات، ایزو مرهای اتصال محسوب شده که به شیوه های متفاوت پیوند می دهند. مشتقات آلی و فلزی واسطه یون تیوسیانات به صورت اتصال دهنده های ایزومری می باشند. در تیوسیانات ها، گروه آلی یا فلز به گوگرد متصل می شود: R-S-C≡N که دارای پیوند یگانه S-C و یک پیوند سه گانه C-N می باشد. در ایزو تیوسیانات ها، استخلاف به اتم نیتروژن متصل می شود: R-N=C=S که دارای پیوند دو گانه S-C و پیوند دو گانه C-N می باشند.

تیوسیانات از واکنش با سولفور فلزی و سیانید تولید می شود:



در برخی از ارگانوسیم ها اثر سمی سیانید در طی تبدیل آن به تیوسیانات طی واکنش کاتالیز شده با آنزیم Sulfotransferase (rhodanese) از بین می رود.

تیوسیانات به طور معمول در بزاق حیوانات یافت می شود که به عنوان واکنشگر ضد میکروبی عمل می کند [140].

^۱-Bendikov

^۲- Thiocyanate

اکنون به بررسی کارهای انجام شده در زمینه ساخت الکترودهای گزینشگر یون تیوسیانات می پردازیم: در سال ۱۹۷۲، ماسینی^۱، الکتروده حالت جامد ناهمگن یون تیوسیانات را با استفاده از مواد کریستالی و پلیمرهای ترمو پلاستیکی پلی تن و یا متاکریلیک استر تهیه نمود. پتانسیل الکتروده پیشنهادی در محدوده pH 1/0-13/0 بدون تغییر باقی می ماند [141].

حسن و همکارانش در سال ۱۹۸۷، الکتروده غشا مایع گزینشگر یون تیوسیانات براساس کمپلکس جفت یونی نیترون- تیوسیانات، در نیتروبنزن به عنوان گونه الکترو فعال، طراحی نمودند پاسخ الکتروده در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-5}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار نرنستی می باشد و محدوده pH کاربردی الکتروده پیشنهادی ۳/۰-۷/۰ گزارش گردیده است [142]. شیم^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۶، الکتروده حالت جامد انتخابگر یون تیوسیانات را براساس کمپلکس پلی (دی تیواکسامید) مس (II) پوشش داده شده بر روی الکتروده پلاتین گزارش نمودند. حد تشخیص الکتروده پیشنهادی $4/0 \times 10^{-6}$ مولار یون تیوسیانات می باشد [143].

در سال ۱۹۹۸، سانچز - پدرو و همکارانش از کمپلکس های آمین سیکلو پالادیت در تهیه الکتروده غشا پلیمری یون تیوسیانات استفاده نمودند. پاسخ الکتروده در محدوده غلظتی $6/0 \times 10^{-2}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار یون تیوسیانات خطی و نرنستی می باشد. گزینش پذیری الکتروده پیشنهادی از ترتیب غیر هافمیستری پیروی می کند [144]. امینی و همکارانش در سال ۱۹۹۹، الکتروده یون گزین تیوسیانات براساس فتالوسیانین های نیکل و آهن تهیه نمودند غشا PVC تهیه شده به طور مستقیم بر روی یک الکتروده گرافیت پوشش داده شد. محدوده pH کاربردی و حد تشخیص به ترتیب ۳/۰-۱۰/۰ و $5/0 \times 10^{-7}$ مولار می باشد محدوده خطی غلظت بین $1/0 \times 10^{-1}$ - $5/0 \times 10^{-7}$ مولار گزارش شده است [145].

در سال ۲۰۰۱، گنجعلی و همکارانش الکتروده غشا PVC گزینشگر یون تیوسیانات را براساس باز شیف کادمیم - سالن (N و N') - بیس - سالیسیدین - ۱ و ۲ - اتیلن دی آمین) به عنوان حامل آنیون تهیه نمودند محدوده خطی غلظت و حد تشخیص الکتروده پیشنهادی به ترتیب $6/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار و 7×10^{-7} مولار یون تیوسیانات گزارش گردید [146].

در سال ۲۰۰۲، مظلوم اردکانی و همکارانش از کمپلکس ۱ و ۸ - دی بنزیل - ۱، ۳، ۶، ۸، ۱۰، ۱۳ - هگزا آزاسیلکو تترا دکان - نیکل (II) پرکلرات در تهیه الکتروده غشا PVC یون گزین تیوسیانات استفاده نمودند، حسگر پیشنهادی پاسخ نرنستی در محدوده وسیعی از غلظت بین $1/0 \times 10^{-1}$ - $3/3 \times 10^{-6}$ مولار از خود نشان می دهد، حد تشخیص برای این الکتروده 3×10^{-6} مولار گزارش گردیده است [147].

در سال ۲۰۰۲، عباسپور و همکارانش یک الکتروده گزینشگر یون تیوسیانات براساس کمپلکس ماکروسیکل نا متقارن بنزو N₄ نیکل (II) تهیه نمودند. الکتروده پیشنهادی دارای پاسخ نرنستی در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/4 \times 10^{-7}$ مولار می باشد. محدوده pH کاربردی ۳/۵-۱۰/۵ است [148].

در سال ۲۰۰۲، امینی و همکارانش از انواع مشتقات تترا فنیل پور فیرین منگنز (II) به عنوان حامل در ساخت الکتروده PVC گزینشگر تیوسیانات استفاده نمودند. و با مقایسه حساسیت، محدوده کاربردی و حد تشخیص در انواع الکتروده های ساخته شده به این نتیجه رسیدند که با افزایش چربی دوستی حامل یا یون دوست میزان گزینش پذیری برای تیوسیانات افزایش می یابد. محدوده خطی غلظت برای غشا بهینه شده بین $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-7}$ مولار و حد تشخیص $5/0 \times 10^{-7}$ مولار می باشد [149].

در سال ۲۰۰۳، یان^۱ و همکارانش از کمپلکس بیس - بنزوئین - سمی تری اتیلن تترا آمین دو هسته ای مس (II) به عنوان حامل خنثی در تهیه الکتروده غشا PVC گزینشگر تیوسیانات بهره جستند. الکتروده در محدوده غلظتی $9/0 \times 10^{-7}$

^۱-Mascini

^۲-Shim

$1/0 \times 10^{-1}$ مولار پاسخ نرنستی از خود نشان می دهد. گزینش پذیری آن از ترتیب غیر هافمیستری پیروی کرده و حد تشخیص آن $7/0 \times 10^{-7}$ مولار در pH برابر با ۵/۰ می باشد. در این مقاله بین کمپلکس های دو هسته ای و یک هسته ای مس (II) در میزان گزینش پذیری مقایسه صورت گرفته است [150].

در سال ۲۰۰۳، امینی و همکارانش الکتروود غشا PVC گزینشگر یون را با استفاده از کمپلکس های بیس (۲-مر کاپتو بنزو کسازولاتو) جیوه (II) و بیس (۲- پیریدین اتیولاتو) جیوه (II) به عنوان حاملین بار تهیه نمودند. هر دو نوع الکتروود دارای پاسخ نرنستی در محدوده غلظتی بین $6/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-6}$ مولار بودند. در هر دو مورد حد تشخیص و محدوده pH کاربردی به ترتیب $6/0 \times 10^{-7}$ مولار و $۳/۰ - ۱۱/۰$ گزارش گردید [151].

بوهلمن و همکارانش در سال ۲۰۰۴، الکتروود یون گزین تیوسیانات را با استفاده از کمپلکس دو هسته ای روی (II) ترکیب باز شیف ۲،۲ - [متیلن بیس (۴و۱ - فنیلن نیترو بلو متیلیدین)] بیس فنول طراحی نمودند در الکتروود تهیه شده آنیون های نیتريت، نترات و آزید دارای مزاحمت کمی می باشند [152].

در سال ۲۰۰۴، سان^۲ و همکارانش از باز شیف N و N' - بیس - (فورالدهید) - ۲و۱ - فنیلن دی امین - دی پیکو لیل مس (II) به عنوان حامل در ساخت الکتروود غشا PVC یون گزین تیوسیانات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت و حد تشخیص الکتروود پیشنهادی به ترتیب $1/0 \times 10^{-1} - 5/0 \times 10^{-6}$ مولار و $2/0 \times 10^{-6}$ مولار یون تیوسیانات گزارش گردیده است [153].

در سال ۲۰۰۵، مظلوم اردکانی و همکارانش الکتروود یون گزین تیوسیانات را با استفاده از کمپلکس بوتان ۲و۳-دی ان بیس (سالیسیل هیدرازوناتو) روی (II) طراحی نمودند. پاسخ الکتروود در محدوده غلظتی $6/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-6}$ مولار تیوسیانات نرنستی می باشد. حد تشخیص الکتروود و محدوده pH کاربردی به ترتیب $7/0 \times 10^{-7}$ مولار و $۳/۵ - ۸/۵$ گزارش گردیده است [154].

در سال ۲۰۰۴، مظلوم اردکانی و همکارانش الکتروود غشا PVC انتخابگر یون تیوسیانات را با استفاده از باز شیف ۲و۲ - [(۳و۱ - دی متیل - ۳و۱ - پروپان دی ایلیدین) دی نیترویلو] بیس - بنزن تیولاتو کادمیم (II) به عنوان حامل طراحی نمودند. محدوده خطی غلظت و حد تشخیص به ترتیب $6/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-6}$ و $5/0 \times 10^{-7}$ مولار تیوسیانات گزارش شده است [155].

یان و همکارانش در سال ۲۰۰۵، الکتروود غشا PVC گزینشگر یون تیوسیانات را براساس مشتقات چربی دوست فروسن تهیه نمودند. محدوده خطی غلظت و حد تشخیص الکتروود پیشنهادی به ترتیب $1/0 \times 10^{-1} - 9/0 \times 10^{-7}$ مولار و $6/8 \times 10^{-7}$ مولار یون تیوسیانات گزارش گردید [156].

شمسی پور و همکارانش در سال ۲۰۰۵، از کمپلکس $[Rh ((trpy)(bpy)C I) (PF_6)_2]$ به عنوان حامل در تهیه الکتروود یون گزین تیوسیانات استفاده کردند. محدوده خطی غلظت بین $1/0 \times 10^{-1} - 1/0 \times 10^{-5}$ مولار و حد تشخیص $4/0 \times 10^{-6}$ مولار گزارش گردید. پتانسیل الکتروود در محدوده 3/0-8/0 مستقل از pH می باشد [157].

در سال ۲۰۰۵، یان و همکارانش از کمپلکس N و N' - بیس - (بنز آلدهید) گلاسیسین مس (II) به عنوان حامل خنثی در ساخت الکتروود گزینشگر تیوسیانات استفاده نمودند. الکتروود پیشنهادی دارای شیب نرنستی ۵۷/۶ میلی ولت بر دهه غلظت می باشد و گزینش پذیری غیر هافمیستری نشان می دهد. مکانیسم پاسخ توسط روش های امپدانس AC و اسپکتروسکوپی UV بررسی شده است [158].

در سال ۲۰۰۵، یان و همکارانش از کمپلکس دو هسته ای بیس - تا ارین - سالیسیلیک مس (II) در تهیه الکتروود غشا PVC گزینشگر یون تیوسیانات استفاده کردند. گزینش پذیری الکتروود از ترتیب غیر هافمیستری پیروی می کند.

^۱-Yuan

^۲-Sun

محدوده خطی غلظت و حد تشخیص به ترتیب، $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار و $8/0 \times 10^{-7}$ مولار گزارش گردیده است [159].

زمانی و همکارانش در سال ۲۰۰۶، از کمپلکس ۱، ۴، ۸، ۱۱، ۱۵، ۱۸، ۲۲، ۲۵ - اکتا بوتوکسی فتالوسیانین نیکل (II) در تهیه الکتروود غشا PVC گزینشگر یون تیوسیانات استفاده نمودند. محدوده خطی غلظت، حد تشخیص و محدوده pH کاربردی در این الکتروود به ترتیب $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار، $5/7 \times 10^{-7}$ مولار و $4/3-9/8$ گزارش شده است [160].

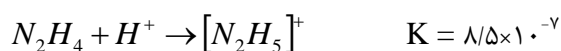
در سال ۲۰۰۶، کنل^۱ و همکارانش از یک الکتروود یون گزین غشا PVC هیدروژن براساس Calix[4]arene به عنوان الکتروود یون گزین تیوسیانات در محیط اسیدی بهره جستند. الکتروود دارای پاسخ خطی در محدوده غلظتی $3/0 \times 10^{-5}$ - $1/0 \times 10^{-1}$ مولار می باشد. یون تیوسیانات تنها در محدوده pH اسیدی ۲/۲-۰/۲ قادر به اتصال به حامل پروتیه شده برای تشکیل جفت یونی برگشت پذیر می باشد و پاسخ نرنستی از خود نشان می دهد [161].

در سال ۲۰۰۶، ماتینز - منز و همکارانش از پلی آمینهای خطی برای ساخت الکتروود یون گزین غشا PVC تیوسیانات بهره جستند. مقادیر حد تشخیص، محدوده خطی و شیب پاسخ الکتروودها در هر مورد گزارش گردیده است [162].
اروند و همکارانش در سال ۲۰۰۶، از اتر تاجی، ستیل تری متیل آمونیوم - تیوسیانات به عنوان حامل خنثی در تهیه الکتروود گزینشگر تیوسیانات استفاده کردند. الکتروود با پوشش دادن غشا حاوی PVC، نرم کننده و حامل بر روی سطح الکتروود گرافیت تهیه گردید. محدوده خطی غلظت بین $6/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-6}$ مولار و حد تشخیص الکتروود $1/0 \times 10^{-1}$ ng/ml می باشد. محدوده pH کاربردی ۸/۳ - ۲/۹ گزارش شده است [163].

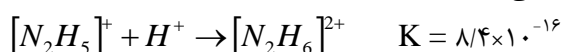
۱-۱۲-۳- هیدرازین و مروری بر روش های اندازه گیری آن

هیدرازین^۲ ترکیبی با فرمول N_2H_4 می باشد که به طور گسترده در سنتزهای شیمیایی استفاده می شود. هیدرازین بیشتر به عنوان سوخت موشک شناخته شده است همچنین این ترکیب در محصولات حاوی تنباکو نیز یافت شده و دارای بوی آمونیاک مانند می باشد.

هیدرازین از جفت شدن دو مولکول آمونیاک با حذف یک هیدروژن از هر کدام بوجود می آید. هر جز $H_2N - N$ دارای ساختار هرمی شکل می باشد. فاصله $N - N$ برابر با $1/45 \text{ \AA}$ بوده و مولکول پیکربندی گوج^۳ را داراست همان طور که در مولکول هیدروژن پراکساید وجود دارد. محدودیت چرخش^۴ آن دو برابر اتان است. حالت و محدوده چگالی هیدرازین در حدود آب بوده و دارای خواص پایه ای مشابه آمونیاک ولی با پانزده برابر کاهش می باشد. این ترکیب به سختی قادر به پذیرش دو پروتون می باشد [164].



در حالیکه مقدار K در مورد آمونیاک برابر با $1/78 \times 10^{-5}$ می باشد.



روش های سنتز :

برای اولین بار تئودور کارتئوس^۵ هیدرازین را در سال ۱۸۸۹ سنتز نمود [165]. هیدرازین در طی فرایند اولین راسپیگ^۱ از سدیم هیپوکلراید و آمونیاک تولید می شود. این فرایند سنتز در سال ۱۹۰۷ بکار گرفته شد [166].

^۱ -Canl

^۲ -Hydrazine

^۳ -Gauche Rotational Barrier

^۴ -Rotational Barrier

^۵ -Theodor Cartius

در چرخه آتوفین-پی سی یو کی^۲ هیدرازین طی چندین مرحله از استون، آمونیاک و هیدروژن پراکساید تهیه می‌شود. استون و آمونیاک در ابتدا با یکدیگر واکنش داده و ایمین^۳ تولید می‌کنند و در مرحله بعد اکسازیدین^۴ توسط اکسایش با هیدروژن پراکساید تولید می‌گردد. حلقه سه عضوی شامل کربن، اکسیژن و نیتروژن، تحت آمونولیز^۵ و تشکیل هیدرازون^۶ ایجاد دو اتم نیتروژن متصل بهم می‌کند. هیدرازون سپس با استون واکنش داده می‌شود و آزین بدست آمده طی هیدرولیز، هیدرازین را نتیجه می‌دهد و در نهایت استون نیز بازیافت می‌گردد. برخلاف فرایند راسچیک، فرایند فوق تولید محصول نمک نمی‌کند. هیدرازین همچنین توسط فرایندهای کتازین^۷ و پراکسید تهیه می‌گردد.

مشتقات هیدرازین :

بسیاری از مشتقات هیدرازین سنتز شده و بسیاری نیز به طور طبیعی بدست آمده‌اند. برخی از مشتقات هیدرازین عبارتند از :

جیرومیتین^۸ و آگارتین^۹ از جمله فنیل هیدرازین‌ها بوده و در گونه ای از قارچ به نام آگارلیسوس بیسپروس^{۱۰} وجود دارند. جیرو میتین در اثر متابولیسم تبدیل به منومتیل هیدرازین می‌شود. ایپرونیاژید^{۱۱} و هیدرالازین^{۱۲} و فنلژین^{۱۳} از جمله داروهای حاوی هیدرازین محسوب می‌شوند.

۱،۱ _ دی متیل هیدرازین و ۱،۲ _ دی متیل هیدرازین از مشتقات هیدرازین محسوب می‌شوند که در آنها دو اتم هیدروژن با گروه های متیل تعویض شده است.

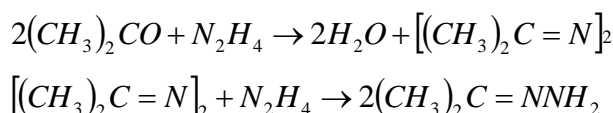
۲،۴ _ دی نیترو فنیل هیدرازین (۲،۴-DNP) به طور معمول برای آزمایش کتون‌ها و آلدهیدها در شیمی آلی استفاده می‌شود. فنیل هیدرازین (C₆H₅NHNH₂) اولین مشتق شناخته شده هیدرازین می‌باشد.

مصارف هیدرازین در شیمی:

هیدرازین و مشتقات آن بخش اعظمی از سنتزهای آلی در صنایع داروسازی، رنگ و نساجی و فوتوگرافی به شمار می‌آیند.

تشکیل هیدرازون:

از واکنش ادغام هیدرازین با یک گروه کربونیل ساده مانند استون ترکیب آزین^{۱۴} بدست می‌آید. آزین در واکنش بیشتر با هیدرازین تولید هیدرازون می‌کند [167].



¹ -Olin Raschig
² -Atofina _ PCUK Cycle
³ -Imine
⁴ -Oxaziridine
⁵ -Ammonolysis
⁶ -Hydrazone
⁷ -Ketazine
⁸ -Gyromitrin
⁹ -Agaritin
¹⁰ -Agaricus bisporus
¹¹ -Iproniazid
¹² -Hydralazine
¹³ -Phenelzine
¹⁴ -Azine

استون آزین به عنوان واسطه در سنتز آتو فنیآ _ پی سی یوکی عمل می کند. الکیل دار کردن مستقیم هیدرازین ها با الکیل هالیدها در حضور باز مشتقات الکیل دار هیدرازین را نتیجه می دهد اما واکنش کارایی اندکی بدلیل کنترل ضعیف بر میزان استخلاف دار شدن دارد. کاهش هیدرازون ها به هیدرازین ها روش مناسب برای تولید ۱،۱ _ الکیل هیدرازین ها می باشد.

کاهش ولف – کیشنر^۱:

هیدرازین در فرایند کاهش ولف کیشنر بکار می رود. این واکنش گروه های کربونیل آلدئید یا کتون را به گروه های متیلن یا متیل از طریق واسطه هیدرازون تبدیل می کند. تولید فرم بسیار پایدار دو نیتروژنی از مشتقات هیدرازین به انجام واکنش کمک می کند.

شیمی هتروسیکل^۲:

بدلیل داشتن دو گروه آمین و در نتیجه دو عاملی بودن هیدرازین، این ترکیب به عنوان واحد ساختاری در تهیه بسیاری از ترکیبات هتروسیکل در طی واکنش الکترون دوست های دو عاملی بحساب می آید.

هیدرازین در واکنش با ۲،۴ _ پنتال دی ان^۳ تولید دی متیل پیرازول^۴ می کند [168] و در واکنش مشهور به اینهورن _ برونر^۵ هیدرازین با آمیدها واکنش داده می شود و ترکیب تری آزول^۶ را ایجاد می کند.

سولفون دار شدن^۷:

بدلیل هسته دوستی، هیدرازین مستعد حمله الکترون دوستهایی چون سولفونیل هالیدها و آسیل هالیدها می باشد [169]. ترکیب توسیل هیدرازین^۸ در واکنش با کربونیل ها هیدرازین تولید می کند.

واکنشگر کاهنده:

هیدرازین یک واکنشگر کاهنده مناسب به شمار می آید زیرا محصولات جانبی آن عموماً گاز نیتروژن و آب می باشد. بنابراین به عنوان یک ماده ضد اکسیدان، یک ماده رایبنده اکسیژن^۹ و بازدارنده خوردگی در دیگهای بخار و سیستم های حرارتی بکار می رود. همچنین از هیدرازین برای کاهش نمک ها و اکسیدهای فلزی به فلز خالص در آبکاری بدون الکتروود نیکل استفاده می شود. همچنین هیدرازین در استخراج پلوتونیوم از ضایعات راکتور هسته ای بکار گرفته شده است.

نمکهای هیدرازین:

هیدرازین در اثر واکنش با اسیدهای معدنی به نمکهای جامدش تبدیل می گردد. یک نمک معمول آن سولفات هیدرازین $HSO_4 [N_2H_5]$ که هیدرازینیوم سولفات نامیده می شود، می باشد. نمک هیدرازین و هیدرازونیک اسید N_2H_5 دارای اهمیت بالایی از لحاظ علمی می باشند زیرا بدلیل محتوای بالای نیتروژن، این ترکیبات دارای خواص انفجاری می باشند.

سایر مصارف صنعتی:

¹ -Wolff _ Kishner reduction

² -Heterocyclic Chemistry

³ - 2,4 -Pentanedione

⁴ - Dimethylpyrazole

⁵ - Einhorn – Brunner

⁶ - Triazole

⁷ -Sulfonation

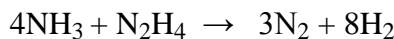
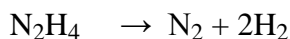
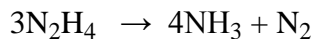
⁸ - Tosylhydrazine

⁹ -Oxygen scavenger

هیدرازین در بسیاری از فرایندها مورد استفاده قرار می‌گیرد از جمله: در تولید فیبرهای اسپندکس^۱، به عنوان کاتالیزور در فرایندهای پلیمریزاسیون به عنوان واکنشگر دمیدنی^۲، در سلهای سوختی، در لحیم کاری، در داروی ظهور عکاسی، به عنوان بسط دهنده زنجیره در فرآیند پلیمریزاسیون اورتان^۳ و تثبیت کننده دما. به علاوه در یک روش ته نشست نیمه هادی، اخیراً از هیدرازین استفاده شده است که توسط آن می‌توان ترانزیستورهای لایه ای نازک را برای صفحات نمایشگر کریستالی مایع تهیه نمود. همچنین از محلول حاوی ۷۰٪ هیدرازین، ۳۰٪ آب به عنوان سوخت در EPU (واحد نیروی اضطراری) در هواپیماهای جنگنده اف-۱۶ استفاده شده است.

سوخت موشک:

هیدرازین برای اولین بار در جنگ جهانی دوم به عنوان سوخت موشک تحت نام B-stoff (هیدرات هیدرازین) و در مخلوط با متانول و آب به ترتیب تحت نام های M-stoff و C-stoff بکار گرفته شد. امروزه نیز از هیدرازین به عنوان سوخت در شاتل های فضاپیما استفاده می‌گردد. در تمامی این گونه موتورها هیدرازین توسط کاتالیزوری چون فلز ایریدیوم، پوشش داده شده بر روی آلومینا با سطح بالا یا نانوفیبرهای کربن [170] و یا اخیراً توسط نیتريد مولیبدن بر روی سطح آلومینا به اجزایی چون آمونیاک، گاز نیتروژن و هیدروژن طی واکنش های نشان داده شده در زیر تجزیه می‌گردد.



این واکنشها به شدت گرمازا بوده (دمای مخزن حاوی کاتالیزور می‌تواند در طی میلی ثانیه به ۸۰۰ °C برسد) و می‌توانند حجم بالایی از گاز داغ را از حجم کوچکی هیدرازین مایع ایجاد کنند.

موارد ایمنی:

هیدرازین ترکیبی بسیار سمی و به خصوص در حالت بی آب آن خطرناک و ناپایدار می‌باشد. علائم تماس کوتاه مدت با مقادیر بالای هیدرازین می‌تواند شامل: سوزش چشم ها، بینی و گلو، سرگیجه، سر درد، حالت تهوع، ورم ریه، تشنج و حالت کما در انسان باشد. همچنین تماس حاد با این ماده می‌تواند به کبد، کلیه ها و سیستم عصبی در انسان آسیب برساند. هیدرازین مایعی خورنده است و می‌تواند باعث ورم پوست در انسان و حیوان گردد. آسیب به ریه ها، کبد، طحال و تیروئید در تماس طولانی مدت حیوانات از طریق تنفس هیدرازین گزارش شده است. صدمات به مجاری بینی، شش و ایجاد تومور کبدی در موش هایی که در تماس با هیدرازین بوده اند گزارش شده است.

بنابراین بررسی رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین در بافتهای بیولوژیکی و فرآورده های دارویی با روش ساده و مطمئن از اهمیت ویژه ای برخوردار است. به همین منظور روش های الکتروشیمیایی مختلفی برای اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین بر پایه روش های ولتامتری و آمپرومتری طراحی شده است که در زیر به برخی کارهای انجام شده اشاره می‌گردد:

در سال ۱۹۵۹ سانت^۴ و همکارانش با استفاده از روش تیتراسیون آمپرومتری توسط الکترو پلاتین چرخان مقدار هیدرازین را در واکنش با برمات پتاسیم تعیین نمودند. با این روش می‌توان هیدرازین را در محدوده غلظتی ۳۰ میلی گرم تا ۳ میلی گرم با دقت بالایی اندازه گیری کرد [171].

¹ - Spandex
² -Blowing agent
³ - Urethane
⁴ -Sant

در سال ۱۹۶۴ موریس^۱ و لین گین^۲ از روش کرونوپتانسیومتری برای اندازه گیری مقادیر اندک هیدرازین در حضور هیدروکسیل آمین استفاده نمودند [172].

در سال ۱۹۶۹ میچل میر^۳ و سویر^۴ اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین در سطح الکترو پلاتین را در محیط غیر آبی دی متیل سولفوکساید (DMSO) مورد بررسی قرار دادند و پارامترهای سینتیکی را بدست آوردند از جمله اینکه واکنش اکسایش هیدرازین در DMSO تک الکترونی می باشد [173].

در سال ۱۹۷۲ اسنر^۵ و زمر^۶ از روش پلاروگرافی و ولتامتری چرخه ای برای اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین و متیل هیدرازین در محلول قلیایی استفاده نمودند و پارامترهای سینتیکی فرآیند اکسایش را تعیین کردند [174].

در سال ۱۹۸۲ زاگال^۷ و همکارانش از فتالوسیانین های آهن، کبالت، نیکل و مس نشانده شده بر روی الکترو د گرافیت برای اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین استفاده نمودند و فعالیت کاتالیزوری فتالوسیانین های ذکر شده را مقایسه کرده و پارامترهای سینتیکی توسط ولتامتری چرخه ای بررسی گردید [175].

در سال ۱۹۸۸ ونگ^۸ و طاها^۹ ترکیب هیدرازین را به روش ولتامتری عاری سازی کاتالیز شده توسط کمپلکس پلاتینیوم - فرمازون جذب سطحی شده بر روی الکترو د قطره جیوه آویزان اندازه گیری نمودند که به میزان زیادی حساسیت افزایش می یابد. پاسخ هیدرازین نسبت به متغیرهایی چون زمان پیش تغلیظ، غلظت پلاتین، فرمالدهید و غیره بررسی گردید [176].

در سال ۱۹۹۱ ونگ و همکارانش اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین را بر روی الکترو د کربن شیشه ای اصلاح شده با ترکیب کبالت پرفیرین دی متیل استر (CoPP) مطالعه نمودند فعالیت CoPP در اکسایش آندی هیدرازین وابسته به pH محلول و ضخامت لایه تثبیت شده می باشد [177].

در سال ۱۹۹۲ هو^{۱۰} و ونگ از الکترو د کربن شیشه ای اصلاح شده با پروسین بلو^{۱۱} در اکسایش الکتروکاتالیستی هیدرازین استفاده نمودند. از روش آمپرومتری تزریق در جریان برای شناسایی هیدرازین استفاده گردید. حد تشخیص روش پیشنهادی ۰/۶ نانو گرم هیدرازین می باشد [178].

در سال ۱۹۹۳ گومز^{۱۲} و همکارانش رفتار الکتروشیمیایی هیدرازین را بر روی الکترو د تک کریستال پلاتین در محیط اسیدی با استفاده از روش ولتا متری چرخه ای بررسی نمودند. آزمایشات از غلظت 10^{-2} تا 10^{-5} مولار هیدرازینوم سولفات انجام گرفت که نشان می دهد اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین یک فرایند حساس به ساختار می باشد [179].

در سال ۱۹۹۳ ونگ و همکارانش، سینتیک اکسایش آندی هیدرازین را بر روی الکترو د کربن شیشه ای در استونیتریل با استفاده از روش های ولتا متری چرخه ای، ولتامتری الکترو د دیسک - حلقه چرخان و کرونوآمپرومتری مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان می دهد که در محیط استونیتریل، هیدرازین به $\text{HN}=\text{NH}$ اکسید شده و متحمل اکسایش بیشتر نمی شود و در نهایت مکانیسمی برای اکسایش هیدرازین پیشنهاد شده است [180].

¹ -Morris

² -Lingane

³ -Michlmayr

⁴ -Sawyer

⁵ -Eisner

⁶ -Zemer

⁷ -Zagal

⁸ -Wang

⁹ -Taha

¹⁰ -Hou

¹¹ -Prussian Blue

¹² -Gomez

در سال ۱۹۹۴ پنگ^۱ و گار^۲ اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین را در محلول بازی بر روی الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با لایه نازک کبالت فتالوسیانین پلیمر شده مورد بررسی قرار دادند. با استفاده از ولتامتری چرخه ای پیک آندی در ۰/۳۰۷- ولت نسبت به الکترو SCE و pH برابر با ۱۳ مشاهده گردید [181].

در سال ۱۹۹۶ چارف^۳ و گرینر^۴ اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین را بر روی الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده توسط پروسین بلو (PB) (هگزاسیانوفرات (II) آهن (III)) توسط ولتامتری چرخه ای و روش دیسک چرخان مورد بررسی قرار دادند. اکسایش هیدرازین به نیتروژن در ۰/۷ ولت نسبت به مرجع Ag/AgCl اتفاق می افتد. کارآیی کاتالیزوری با افزایش pH تا ۵ افزایش می یابد زیرا در این pH، PB محلول می باشد [182].

در سال ۱۹۹۶ ونگ و همکارانش از الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با ۳ و ۴- دی هیدروکسی بنزالدهید (3,4-DHB) برای اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند. رفتار کاتالیزوری توسط ولتامتری چرخه ای بررسی گردید. حد تشخیص روش 5×10^{-8} مولار هیدرازین می باشد [183].

در سال ۱۹۹۷ کاسلا^۵ و همکارانش با استفاده از ولتامتری چرخه ای از الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده توسط نافینون/روتینوم (III) در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین در محلول پرکلریک اسید استفاده نمودند. حد تشخیص روش پیشنهادی $1/0 \times 10^{-7}$ مولار هیدرازین می باشد [184].

در سال ۱۹۹۸ گلابی و نورمحمدی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین را بر روی الکتروکربن شیشه ای، پلاتین و طلا اصلاح شده با کبالت هگزا سیانوفرات (CoHCF) با استفاده از روش های ولتامتری چرخه ای و دیسک چرخان مورد بررسی قرار دادند. اکسایش هیدرازین به نیتروژن در اضافه ولتاژ کمتری بر روی الکترو اصلاح شده کربن شیشه ای اتفاق می افتد. در حالیکه الکترو های اصلاح شده طلا و پلاتین فعالیت الکتروکاتالیزوری مشخصی را نسبت به اکسایش هیدرازین نشان نمی دهند [185].

در سال ۱۹۹۹ گلابی و زارع از الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با کلروجنیک اسید^۶ (CGA) در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند. آنها روش های ولتا متری چرخه ای، کروئوآمپرومتری و ولتا متری دیسک چرخان را بکار گرفتند. پارامترهای سینتیکی اکسایش هیدرازین گزارش شده است [186].

در سال ۲۰۰۱ یانگ^۷ و لی^۸ میکروکره های پلی مری مغناطیسی دارای گروه های کتون سطحی را سنتز نموده و در واکنش با هیدرازین یک محصول افزایشی الکترو فعال را تولید نمودند. کاهش مشتق بدست آمده که بر روی الکترومغناطیسی تجمع یافته است به عنوان روشی موثر در تعیین مستقیم مقدار هیدرازین بکارگرفته شده است. در شرایط بهینه پیک پتانسیل هیدرازین در ۱/۰۶- ولت نسبت به مرجع Ag/AgCl گزارش گردید [187].

در سال ۲۰۰۱ پین گارون^۹ و همکارانش از میکرو الکتروکاتالیزور فیبر کربنی اصلاح شده با رودیوم برای تعیین الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند. حد تشخیص روش $6/2 \times 10^{-7}$ مولار هیدرازین می باشد [188].

در سال ۲۰۰۱ گلابی و همکارانش از الکتروکربن شیشه ای اصلاح شده با پیروکاتکل بنفش^{۱۰} (PCV) در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند. پارامترهای سینتیکی توسط ولتامتری چرخه ای تعیین گردید و حد تشخیص روش ۴/۲ میکرو مولار هیدرازین می باشد [189].

¹ -Peng

² -Guarr

³ -Scharf

⁴ -Grabner

⁵ -Casella

⁶ -Chlorogenic acid (CGA)

⁷ -Yang

⁸ -Li

⁹ -Pingarron

¹⁰ -Pyro Catechol Violet (PCV)

در سال ۲۰۰۳ پورنقی آذر و سبزی از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پنتاسیانو نیتروزیل فرات در اکسایش الکتروشیمیایی هیدرازین استفاده نمودند. و از ولتامتری چرخه ای برای بررسی رفتار الکتروود اصلاح شده بهره جستند. پارامترهای سینتیکی واکنش گزارش شده است [190].

در سال ۲۰۰۳ لی^۱ و همکارانش از فیلم چند لایه حاوی کبالت فتالوسیانین تثبیت شده بر روی الکتروود کربن شیشه ای در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند [191].

در سال ۲۰۰۵ عباسپور و کمیابی از الکتروود خمیر کربن^۲ اصلاح شده با مس-کبالت هگزاسیانوفرات (CuCoHCF) در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند و پارامترهای سینتیکی توسط ولتامتری چرخه ای گزارش شده است [192].

در سال ۲۰۰۵ انصافی و میرممتاز اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین را توسط حد واسط همگن پیروگال^۳ رد بر روی الکتروود کربن شیشه ای بررسی نمودند. پارامترهای سینتیکی واکنش توسط روش های ولتامتری چرخه ای و کرومآمپرومتری گزارش شده است. حد تشخیص روش ۱/۷ میکرو مولار هیدرازین گزارش شده است [193].

در سال ۲۰۰۶ زارع و نصیری زاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با مشتق کومستان^۴ برای اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین و هیدروکسیل آمین بهره جستند. پارامترهای سینتیکی با استفاده از ولتامتری چرخه ای گزارش گردیده است و حد تشخیص هیدرازین و هیدروکسیل آمین توسط ولتامتری پالسی تفاضلی بدست آمده است [194].

در سال ۲۰۰۵ یانگ^۵ و همکارانش از الکتروود کربن صفحه چاپی^۶ اصلاح شده با نانوذرات آلیاژی مس پالادیوم (SPE/Cu-Pd) در تعیین الکتروکاتالیزوری هیدرازین در محلول بافر فسفات pH برابر ۷/۴ بهره جستند. حد تشخیص روش ۲۷۰ نانو مولار هیدرازین می باشد [195].

در سال ۲۰۰۵ اوزمن^۷ و نیوکنگ^۸ تعیین و اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین را توسط الکتروود طلا اصلاح شده با تک لایه کمپلکس آهن فتالوسیانین (FePc) که به طور محدودی به ۴- مرکاپتو پیریدین لیگاند شده است انجام دادند. شرایط pH بهینه برابر با ۷/۰ تعیین گردید و پیک اکسایش آندی هیدرازین در ۰/۳۵ ولت نسبت به مرجع Ag | AgCl مشاهده گردید. حد تشخیص روش توسط روش های ولتامتری موج مربعی استریونگ^۹ (OSWV) و ولتامتری چرخه ای (CV) به ترتیب ۵ و ۱۱ میکرو مولار می باشد [196].

در سال ۲۰۰۶ پینتر^{۱۰} و همکارانش از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با کمپلکس رودنیوم برای اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین با استفاده از روش های آمپرومتری و ولتامتری چرخه ای استفاده نمودند. حد تشخیص روش ۸/۵ میکرو مولار هیدرازین تعیین گردید [197].

در سال ۲۰۰۶ جایاسری^{۱۱} و نارایانان^{۱۲} از الکتروود کامپوزیت واکس-گرافیت اصلاح شده توسط منگنز هگزا سیانو فرات در تعیین آمپرومتری هیدرازین بهره جستند. حد تشخیص روش $10^{-6} \times 6/65$ مولار هیدرازین گزارش گردید [198].

¹ -Li

² -Carbon Paste electrode

³ -Pyro galol red

⁴ -Coumestan

⁵ -Yang

⁶ -Screen Printed Carbon electrode

⁷ -Ozoemena

⁸ -Nyokong

⁹ -Osteryoung Square Wave Voltammetry

¹⁰ -Pinter

¹¹ -Jayasri

¹² -Narayanan

در سال ۲۰۰۶ ناسف^۱ و همکارانش از الکتروودکربن شیشه ای اصلاح شده توسط اورتو-آمینوفنل (O-aminophenol) در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند. پارامترهای سینتیکی توسط روش های ولتامتری چرخه ای، کرنوآمپرومتری و کرنوکولومتری و ولتامتری الکتروود دیسک چرخان تعیین گردید. حد تشخیص روش ۰/۵ میکرو مولار گزارش شده است [199].

در سال ۲۰۰۷ زارع و نصیری زاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با هما توکسیلین^۲ و نانولوله های کربن در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین استفاده نمودند حد تشخیص روش ۰/۶۸ میکرو مولار هیدرازین می باشد [200].

^۱-Nassef

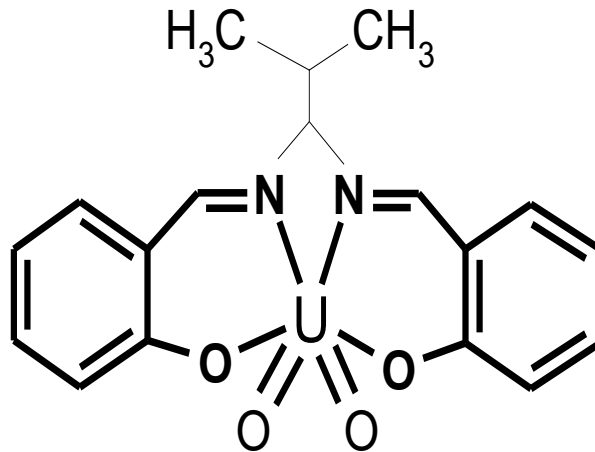
^۲-Hematoxylin

فصل دوم

بخش تجربی

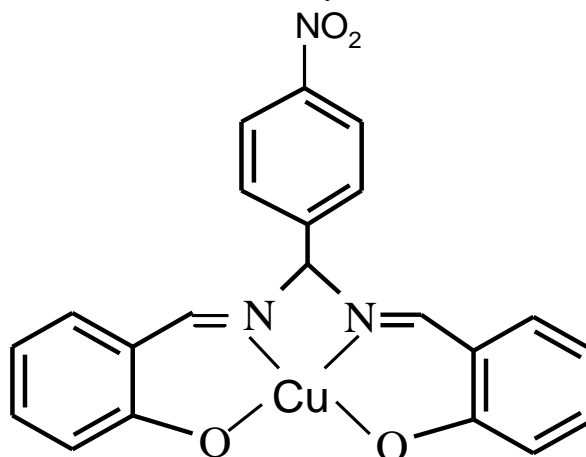
۱-۲- ترکیبات و محلول های مورد استفاده در اندازه گیری پرکلرات و تیوسیانات

- ❖ تترا هیدرو فوران (THF) مرک آلمان با درجه خلوص ۹۹٪
- ❖ PVC با جرم مولکولی بالا خریداری شده از شرکت Fluka
- ❖ دی بوتیل سبسات خریداری شده از شرکت Merck
- ❖ تری اکتیل متیل آمونیوم کلراید خریداری شده از شرکت Aldrich
- ❖ حامل های مورد استفاده سنتز شده و مطابق دستور کار گزارش شده خالص شده اند . فرمول ساختاری حامل های به کار رفته در شکل (۱-۲) و شکل (۲-۲) آورده شده است.
- ❖ نمک های پتاسیم . سدیم تمام آنیون های مورد استفاده (همه از شرکت Merck) با بالا ترین درجه خلوص موجود بودند و بدون تلخیص بیشتر، مورد استفاده واقع شدند.
- ❖ برای تنظیم pH از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید استفاده شد.
- ❖ در همه موارد آب دو بار تقطیر شده مورد استفاده واقع شد.



شکل (۱-۲): ساختار حامل برای SCN⁻ - ISE

[N,N'-1,1-isobutanebis-(salicylaldiminato)uranil(II)]



شکل (۲-۲): ساختار حامل برای ClO₄⁻ - ISE

[N,N'-4-nitro-phenylmethanebis-(salicylaldiminato)copper(II)]

۲-۲- سنتز حامل مورد استفاده در الکتروود یون گزین تیوسیانات [201]

سالیسیل دهید (۳ میلی مول، ۰/۳۸ گرم)، ایزوبوتیر دهید (۱/۵ میلی مول، ۰/۶۱ گرم) در متانول (۵ میلی لیتر) و سدیم هیدروکسید (۳/۷۲ میلی مول، ۰/۵۲ گرم) به صورت قطره ای و در دمای اتاق به ترکیب $UO_2(O_2CCH_3)_2$ (۰/۷ میلی مول، ۰/۲۳ گرم) اضافه گردید. مخلوط برای ۵ ساعت هم زده شد و فرایند توسط TLC دنبال شد. پس از کامل شدن واکنش محصول نارنجی رنگ بدست می آید. محصول جامد فیلتر شده و با متانول سرد شسته می شود. محصول خام توسط تبلور مجدد خالص سازی شده و باز شیف $N',N-1$ و 1 -ایزوبوتان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) (اورانیوم (II) با خلوص ۹۸٪ و نقطه ذوب $298-296$ °C بدست می آید.

۲-۳- سنتز حامل مورد استفاده در الکتروود یون گزین پرکلرات [202]

سالیسیل دهید (۳ میلی مول، ۰/۸۳ گرم) و ۴-نیترو-بنزالدید (۱/۵ میلی مول، ۰/۶۱ گرم) در متانول (۵ میلی لیتر) به ترکیب NH_4O_2CPh (۳/۷۲ میلی مول، ۰/۵۲ گرم) در حضور باز NEt_3 (۰/۶ میلی لیتر) در حین هم زدن اضافه می گردد. مخلوط برای ۲ ساعت هم زده می شود و فرایند توسط TLC دنبال می شود. پس از کامل شدن واکنش محصول زرد رنگ بدست آمده فیلتر شده و با متانول سرد شسته می شود. محصول خام توسط تبلور مجدد خالص سازی شده و باز شیف N',N -بیس - (سالیسیلیدین) - فنیل متان - دی آمین با خلوص ۹۵٪ بدست می آید. محلول فوق در متانول (۱ میلی لیتر) به صورت قطره ای و در دمای اتاق به ترکیب $Cu(O_2CCH_3)_2$ (۱ میلی مول) اضافه می گردد. مخلوط برای ۱ ساعت هم زده می شود و فرایند توسط TLC دنبال می شود. محصول جامد فیلتر شده و با متانول سرد شسته می شود. محصول خام توسط ریکریستالیزاسیون خالص سازی شده و باز شیف $N',N-4$ - نیترو - فنیل متان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) (II) با خلوص ۹۵٪ بدست می آید.

۲-۴- وسایل و دستگاه های مورد استفاده در اندازه گیری پرکلرات و تیوسیانات

- ❖ دستگاه pH/ potentiometer شرکت Metrohm مدل ۷۸۱ برای قرائت پتانسیل و pH مورد استفاده واقع شد .
- ❖ الکتروود نقره / نقره کلرید مدل IRI.2000.E ساخت شرکت آذرالکتروود ایران
- ❖ الکتروود کالومل مدل IRI.2000-E ساخت شرکت آذرالکتروود ایران
- ❖ الکتروود pH ساخت شرکت Metrohm
- ❖ همزن مغناطیسی ساخت شرکت زاگ شیمی ایران
- ❖ سرنگ تزریق ۵۰ میکرولیتری مدل CH _ 7402 Bonaduz ساخت شرکت Hamilton - Bonaduz سوئیس
- ❖ لوله های پلیمری با نوک کیفی شکل به قطر دهانه ۲ میلی متر به عنوان بدنه الکتروود
- ❖ ترازوی sartorius basic BA1205 با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم جهت توزین نمک ها مورد استفاده واقع شد.

۲-۵- تهیه الکتروود یون گزین پرکلرات

محلول غشا با حل نمودن ۵ میلی گرم از حامل $N',N-4$ - نیترو - فنیل متان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) (II) مس ۳۰، ۳ میلی گرم از پودر PVC، ۶۳ میلی گرم از دی بوتیل سبسات و ۲ میلی گرم از متیل تری اکتیل آمونیوم کلراید در ۱۰ میلی لیتر از THF بدست آمد. مخلوط بدست آمده به آهستگی تبخیر می شود تا یک مخلوط روغنی غلیظ بدست آید. لوله پلیمری با قطر دهانه ۲ میلی متر به مدت ۱۰ S در مخلوط فرو برده می شود تا یک غشای غیر

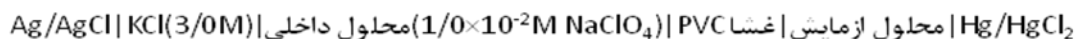
شفاف با ضخامت حدود ۰/۲ میلی متر بدست آید لوله پلیمری سپس از مخلوط بیرون آورده شده و در دمای اتاق به مدت تقریباً دو ساعت نگه داشته می شود تا به آرامی و کاملاً خشک شود سپس درون لوله از محلول داخلی $1/0 \times 10^{-2}$ مولار پر کلرات پر می شود. الکتروود ساخته شده برای رسیدن به تعادل به مدت ۴ ساعت در محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار پر کلرات غوطه ور شد. از یک الکتروود نقره/نقره کلرید به عنوان مرجع داخلی استفاده گردید.

۶-۲- تهیه الکتروود یون گزین تیوسیانات

محلول غشا با حل نمودن ۵ میلی گرم از حامل $1-N',N$ و ۱- ایزوبوتان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) اورانیوم (II)، ۳۰ میلی گرم از پودر PVC، ۶۳ میلی گرم از دی بوتیل سبسات و ۲ میلی گرم از متیل تری اکتیل آمونیوم کلراید در ۱۰ میلی لیتر از THF بدست آمد. مخلوط بدست آمده به آهستگی تبخیر می شود تا یک مخلوط روغنی غلیظ بدست آید. لوله پلیمری با قطر دهانه ۲ میلی متر به مدت ۱۰ S در مخلوط فرو برده می شود تا یک غشای غیر شفاف با ضخامت حدود ۰/۲ میلی متر بدست آید. لوله پلیمری سپس از مخلوط بیرون آورده شده و در دمای اتاق به مدت تقریباً دو ساعت نگه داشته می شود تا به آرامی و کاملاً خشک شود، سپس درون لوله از محلول داخلی $1/0 \times 10^{-2}$ مولار تیوسیانات پر می شود. الکتروود ساخته شده برای رسیدن به تعادل به مدت ۶ ساعت در محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار تیوسیانات غوطه ور شد. از یک الکتروود نقره/نقره کلرید به عنوان مرجع داخلی استفاده گردید.

۷-۲- اندازه گیری پتانسیل الکتروود یون گزین پر کلرات

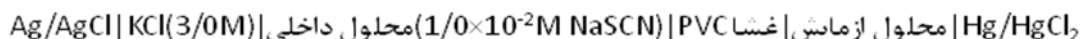
اندازه گیری های پتانسیل در یک سلول الکترو شیمیایی مطابق شمای زیر انجام می شود:



منحنی های درجه بندی در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-1}$ - $1/0 \times 10^{-4}$ مولار سدیم پر کلرات با رسم مقادیر پتانسیل در برابر منهای لگاریتم غلظت پر کلرات بدست آمدند.

۸-۲- اندازه گیری پتانسیل الکتروود یون گزین تیوسیانات

اندازه گیری های پتانسیل در یک سلول الکترو شیمیایی مطابق شمای زیر انجام می شود:



مقادیر پتانسیل قرائت شده در برابر منهای لگاریتم غلظت رسم شد.

اندازه گیری های پتانسیل در محدوده غلظتی $1/0$ - $1/0 \times 10^{-7}$ مولار سدیم تیوسیانات در pH ثابت ۷/۰ انجام گرفت.

۹-۲- تهیه محلولهای مورد نیاز جهت بررسی عملکرد الکتروود یون گزین پر کلرات

محلول مادر سدیم پر کلرات با غلظت $1/0 \times 10^{-1}$ مولار از انحلال جرم معینی از آن در آب تهیه و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد. محلولهای لازم در محدوده غلظتی مورد استفاده از طریق رقیق سازی پی در پی تهیه شدند.

۲-۱۰- تهیه محلولهای مورد نیاز جهت بررسی عملکرد الکتروود یون گزین تیوسیانات

محلول مادر سدیم تیوسیانات با غلظت ۱/۰ مولار از انحلال جرم معینی از آن در آب تهیه و در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد. محلولهای لازم در محدوده غلظتی مورد استفاده از طریق رقیق سازی پی در پی تهیه شدند. در روشی دیگر با برداشتن ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر شده و افزودن حجمهای مشخصی بوسیله سرنگ میکرولیتر به ترتیب از غلظت های $1/0 \times 10^{-4}$, $1/0 \times 10^{-3}$, $1/0 \times 10^{-2}$, $1/0 \times 10^{-1}$, 1/0 مولار سدیم تیوسیانات دامنه غلظتی $1/0 \times 10^{-8}$ - 1/0 مولار برای آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۱۱- ترکیبات و محلول های مورد استفاده در اندازه گیری هیدرازین

آلیزارین رد اس^۱ (ARS) (۱ و ۲- دی هیدرکسی آنتراکینون - ۳- سولفونیک اسید، $C_{14}H_{18}O_7S$) و هیدرازین (به صورت هیدرازنیوم هیدرو کساید) از شرکت مرک تهیه گردید. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از درجه خلوص تجزیه ای بالایی برخوردار بوده و در تمام محلول ها از آب دو بار تقطیر استفاده گردید . محلول بافر فسفات (۰/۱ مولار، $pH=6$ / ۱۰) برای ایجاد شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت از محلول های اسید فسفریک و سدیم هیدرو کساید برای تنظیم pH استفاده شد.

۲-۱۲- تهیه محلول های مورد استفاده در اندازه گیری هیدرازین

به منظور تهیه غلظت های مختلف آلیزارین رد اس جرم معینی از آن را در آب حل کرده و سپس با محلول فسفات در pH بهینه به حجم رسانده شد. به منظور تهیه غلظت های مختلف هیدرازین نیز حجم مشخصی از آن به بالن حجمی افزوده و با آب به حجم رسانده شد. برای تهیه بافر فسفات از اسید فسفریک ۰/۱ مولار استفاده گردید و برای تنظیم pH مورد نظر از محلول سدیم هیدروکساید استفاده شد. برای تهیه محلول ۰/۱ مولار فسفریک اسید، ۲/۶ میلی لیتر فسفریک اسید به حجم ۴۰۰ میلی لیتر رسانده شد.

۲-۱۳- دستگاه های مورد استفاده در اندازه گیری هیدرازین

آزمایشات الکتروشیمیایی توسط دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات^۲ AUTOLABPGSTAT 302 ساخت شرکت ECO Chemie Utrecht , Netherlands انجام گرفت . از یک سل سه الکتروودی ۱۲۵ ml ساخت شرکت ACE استفاده شد.

یک کامپیوتر مجهز به نرم افزار GPES 4.9.00 برای بدست آوردن داده ها، کنترل پتانسیل و انجام محاسبات الکتروشیمیایی استفاده شد.

الکتروود کربن شیشه ای (PINEAFE2MO5O) با قطر ۵/۰ mm به عنوان الکتروود کار، سیم پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود $Ag / AgCl$ به عنوان مرجع به کار گرفته شد. از دستگاه pH متر / پتانسیومتر مدل ۷۸۱ شرکت Metrohm برای اندازه گیری های pH استفاده گردید .

۲-۱۴- آماده سازی الکتروود در اندازه گیری هیدرازین

سطح الکتروود کربن شیشه ای پیش از هر اندازه گیری توسط خمیر آلومینا با دانه بندی $0/05 \mu m$ صیقل و با آب دو بار تقطیر شستشو داده می شد.

^۱ -Alizarie reds

^۲ -Potentiostat / Galvanostat

فصل سوم

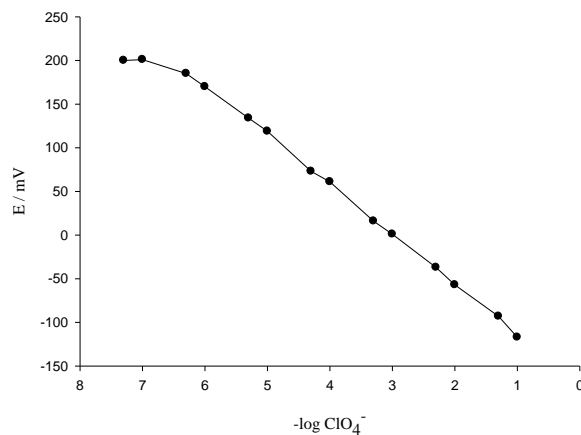
نتایج و بحث

۳-۱-اندازه گیری پتانسیومتری پرکلرات

۳-۱-۱-بهبینه سازی اجزا غشا

در مرحله ی بهینه سازی از شیوه دو عامل در هر زمان استفاده شده است. نحوه ی کار در این روش به این صورت که در هر سری از آزمایشات همه شرایط و عوامل مؤثر به جز دو عامل که باید در آن مرحله بهینه شود ثابت نگه داشته می شود و تنها دو عامل مورد نظر تغییر داده می شود و تأثیر آن ها بر روی پاسخ الکتروود از جمله شیب منحنی معیار بندی و محدوده خطی بودن، ثبت و مقدار بهینه انتخاب می شود.

بر اساس نتایج بدست آمده که در جدول (۳-۱) مشاهده می شود استفاده از ۶۳٪ نرم کننده دی بوتیل سبسات در حضور ۵٪ حامل، ۲٪ افزودنی یونی متیل تری اکتیل آمونیوم کلراید و ۳۰٪ PVC با جرم مولکولی بالا به حصول بهترین حساسیت با شیب تقریباً نرنستی برای الکتروود یون گزین پرکلرات منجر می گردد. شکل (۳-۱) منحنی درجه بندی را برای الکتروود یون گزین پر کلرات در محدوده خطی 10^{-1} - 10^{-7} مولار را نشان می دهد. مقادیر شیب و حد تشخیص الکتروود یون گزین پر کلرات به ترتیب ۵۵/۰ میلی ولت بر دهه غلظت و 10^{-7} مولار میباشد.



شکل (۳-۱): منحنی درجه بندی برای ClO_4^- -ISE با استفاده از الکتروود بهینه شده

جدول (۳-۱): بهینه کردن درصد غشا در ClO_4^- -ISE (مقادیر بر اساس درصد وزنی بیان شده است)

شماره	PVC	نرم کننده	حامل	افزودنی یونی	شیب (میلی ولت بر دهه غلظت)	دامنه خطی (مولار)
۱	۳۰	(DBS) ^a ۶۳	۵	۲	-۵۵/۰	10^{-7} - 10^{-1}
۲	۳۰	(DBS)۶۳	۶	۱	-۵۰/۰	10^{-6} - 10^{-1}
۳	۲۷	(DBS)۶۶	۵	۲	-۴۸/۰	10^{-6} - 10^{-1}
۴	۳۰	(DBS)۶۳	۳	۴	-۵۳/۰	10^{-6} - 10^{-1}
۵	۳۰	(DOP) ^b ۶۳	۵	۲	-۳۷/۰	10^{-4} - 10^{-1}
۶	۳۰	(O-NPOE) ^c ۶۳	۵	۲	-۴۰/۰	10^{-5} - 10^{-1}
۷	۳۰	(DBS)۶۳	۵	^d ۲	-۳۹/۰	10^{-5} - 10^{-1}
۸	۳۰	(DBS)۶۳	۵	^e ۲	-۴۰/۰	10^{-5} - 10^{-1}

^a Dibutyl sebacate

^b Dioctyl phthalate

^c O-nitrophenyl octyl ether

^d Tetra ethyl ammonium bromide

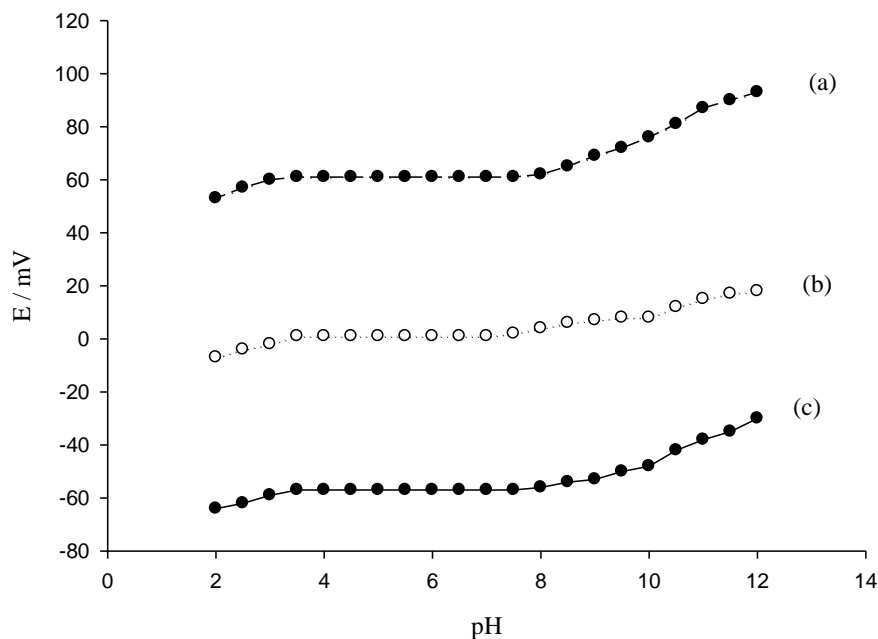
^e Hexadecyl trimethyl ammonium bromide

۳-۱-۲- بررسی زمان تعدیل غشا

برای این که الکتروود پتانسیلهای پایداری را ایجاد بکند نیاز است قبل از اندازه گیری، الکتروود در مدت زمان مشخص در محلولی از یون پر کلرات قرار گیرد. جهت این کار محلولی با غلظت $10^{-2} \times 10^{-2}$ مولار یون پر کلرات تهیه گردید و در زمان های مختلف عکس العمل الکتروود بررسی شد. نتایج بررسی ها نشان می دهد که الکتروود یون گزین پر کلرات پس از ۴ ساعت زمان تعدیل، پتانسیل ثابتی پیدا کرده و نوسانات به حداقل می رسند.

۳-۱-۳- بررسی اثر pH

تاثیر pH محلول آزمایشی روی پاسخ الکتروود غشایی در محلول های $1/0 \times 10^{-4}$ و $1/0 \times 10^{-3}$ و $1/0 \times 10^{-2}$ مولار یون پر کلرات مطالعه و نتایج آزمایشات در شکل (۳-۲) آورده شده است. برای تغییر pH از محلول های هیدروکلریک اسید $0/1$ مولار و سدیم هیدروکسید $0/1$ مولار استفاده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود پتانسیل در محدوده pH $9/0 - 4/0$ ثابت باقی می ماند و به عنوان محدوده pH کاربردی حسگر بکار گرفته می شود، در مقادیر pH بالا یون هیدروکسید می تواند عامل مزاحم باشد و در pH های اسیدی حامل مورد استفاده تا حدی پروتونه می شود که نه تنها تبدلات تشکیل کمپلکس بین یون پر کلرات و حامل را تحت تاثیر قرار می دهد بلکه چنین فرایندی سبب نشت تدریجی حامل از فاز غشا به داخل محلول آبی می گردد.



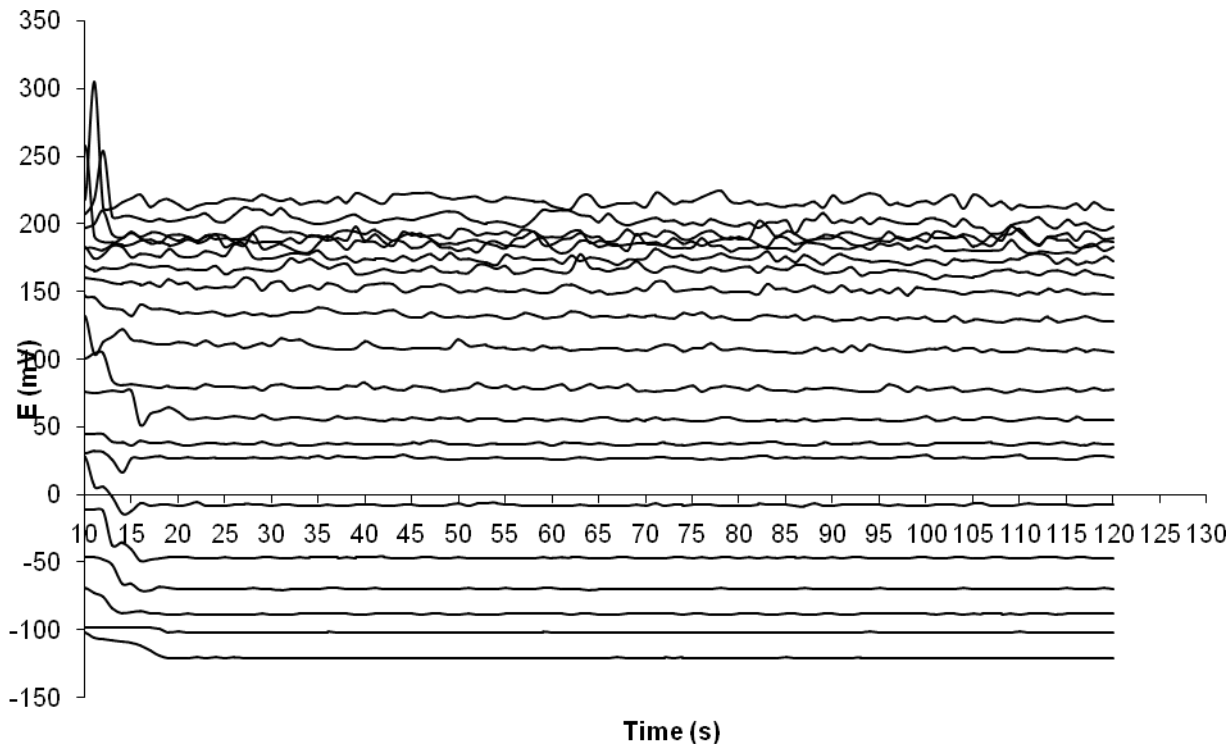
شکل (۳-۲): منحنی های تاثیر pH بر روی پاسخ پتانسیل ISE - ClO_4^- در غلظت های (a) $1/0 \times 10^{-4}$ مولار (b) $1/0 \times 10^{-3}$ مولار (c) $1/0 \times 10^{-2}$ مولار

۳-۱-۴- بررسی زمان پاسخ دهی

مدت زمان میانگین مورد نیاز برای حسگر پیشنهادی برای رسیدن به پتانسیلی در حدود $\pm 1 mV$ مقدار تعادل نهایی بعد از وارد نمودن پی در پی الکتروود در یک سری از محلول های پر کلرات که غلظت هر یک نسبت به دیگری 10

برابر اختلاف داشت اندازه گیری شد. همان طور که نتایج حاصله در شکل (۳-۳) نشان می دهد پتانسیل الکتروود در کمتر از ۱۵ ثانیه ثابت می شود.

همچنین انحراف استاندارد ۲۰ اندازه گیری تکراری در غلظت های $1/0 \times 10^{-4}$ ، $1/0 \times 10^{-3}$ ، $1/0 \times 10^{-2}$ مولار یون پرکلرات به ترتیب $\pm 0/6$ ، $\pm 0/7$ ، $\pm 0/8$ میلی ولت می باشد که نشان دهنده تکرار پذیری خوب الکتروود پیشنهادی است. وقتی پتانسیل ها از غلظت های پایین به بالا و یا بر عکس ثبت می شوند رفتار الکتروود غشایی ساخته شده بدون تغییر باقی می ماند.



شکل (۳-۳): منحنی زمان - پاسخ برای $\text{ClO}_4\text{-ISE}$ در غلظت های:

$1/0 \times 10^{-1}$, $3/0 \times 10^{-2}$, $2/0 \times 10^{-2}$, $1/0 \times 10^{-2}$, $5/0 \times 10^{-3}$, $1/0 \times 10^{-3}$, $3/0 \times 10^{-4}$, $2/0 \times 10^{-4}$, 10^{-4} ,
 $5/0 \times 10^{-5}$, $1/0 \times 10^{-5}$, $5/0 \times 10^{-6}$, $2/0 \times 10^{-6}$, $1/0 \times 10^{-6}$, $4/0 \times 10^{-7}$, $1/0 \times 10^{-7}$, $6/0 \times 10^{-8}$, $3/0 \times 10^{-8}$
 $1/0 \times 10^{-8}$ مولار (کاهش در غلظت از پایین به بالا)

۳-۱-۵- بررسی گزینش پذیری

مطمئننا رفتار گزینشی یکی از مهمترین خصوصیات الکتروود یون گزین است که تعیین می کند آیا امکان اجرای اندازه گیری مطمئن در نمونه هدف امکان پذیر می باشد یا خیر. برای بررسی گزینش پذیری الکتروود غشایی پاسخ پتانسیل الکتروود در حضور آنیون های مزاحم با استفاده از روش یون مزاحم ثابت (FIM) و روش یون اولیه ثابت (FPM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده برای الکتروود یون گزین پرکلرات در جدول (۳-۲) خلاصه شده است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که یون های مختلف استفاده شده، عملکرد الکتروود را چندان مختل نمی کنند.

در مورد الکتروود یون گزین پرکلرات ترتیب گزینش پذیری زیر مشاهده می گردد :

$$\text{SCN}^- > \text{BrO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_3^- = \text{OAc}^- > \text{Br}^- > \text{CN}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{N}_3^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{Sal}^- \\ = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{NO}_2^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$$

ضرایب فعالیت با استفاده از رابطه دبای _ هوکل محاسبه شدند :

$$-\text{Log} \gamma = (z^2 0.511 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu})$$

جدول (۳-۲): ضرایب گزینش پذیری با استفاده از روش FIM و FPM برای ClO_4^- ISE

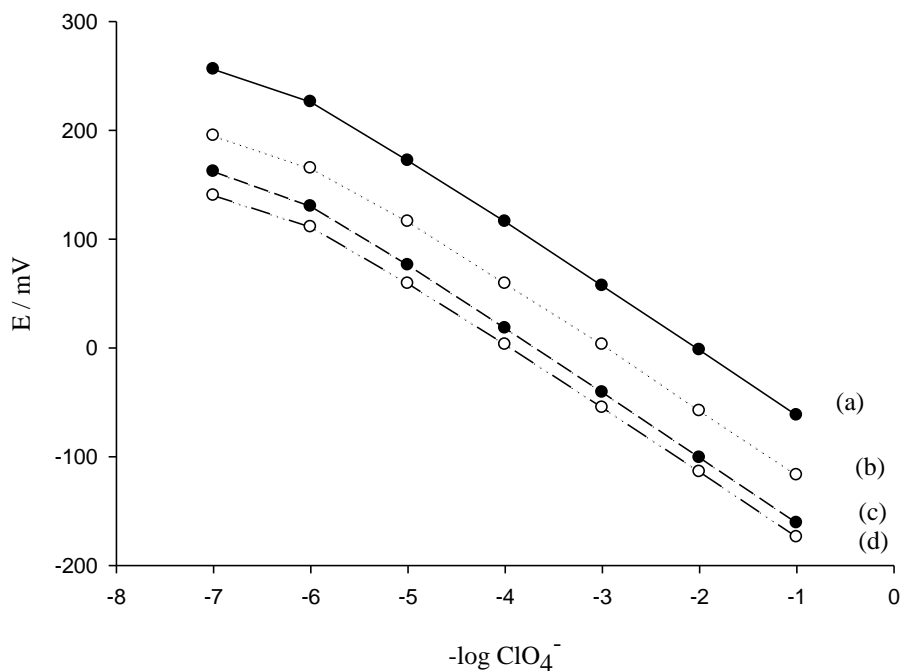
یون مزاحم	$\log K^{\text{pot}}_{\text{ClO}_4^-, \text{A}^-}$ (FIM)	$\log K^{\text{pot}}_{\text{ClO}_4^-, \text{A}^-}$ (FPM)	یون مزاحم	$\log K^{\text{pot}}_{\text{ClO}_4^-, \text{A}^-}$ (FIM)	$\log K^{\text{pot}}_{\text{ClO}_4^-, \text{A}^-}$ (FPM)
F ⁻	-4.0	-3.8	PO ₄ ³⁻	-3.1	-3.9
CO ₃ ²⁻	-5.4	-4.2	S ₂ O ₃ ²⁻	-3.7	-3.3
Br ⁻	-2.8	-3.9	C ₂ O ₄ ²⁻	-3.9	-3.2
I ⁻	-2.7	-3.8	SO ₄ ²⁻	-4.3	-4.1
Sal [*]	-3.9	-3.3	ClO ₃ ⁻	-2.7	-3.9
SO ₃ ²⁻	-4.8	-4.0	BrO ₃ ²⁻	-2.5	-2.3
OAc ⁻	-2.8	-3.6	NO ₂ ⁻	-4.5	-3.9
N ₃ ⁻	-3.5	-4.6	HPO ₄ ²⁻	-4.4	-3.2
CN ⁻	-2.9	-3.3	Cl ⁻	-4.1	-4.9
SCN ⁻	-2.0	-2.9	-	-	-

* Salicy late

الکتروود یون گزین پرکلرات در برابر آنیون های با چربی دوستی بالا انحراف از سری ها فمیستر از خود نشان می دهد که علت این رفتار بر همکنش ویژه آنیون ها با هسته فلزی حامل می باشد.
به علت پایین بودن ضریب گزینش پذیری بدست آمده برای کلرید، می توان از الکتروود پرکلرات پیشنهادی به خوبی برای اندازه گیری پرکلرات در نمونه های بیولوژیکی استفاده نمود.

۳-۱-۶- اثر محلول پر کننده داخلی

اثر محلول داخلی برای غلظت های $1/0 \times 10^{-2}$, $1/0 \times 10^{-3}$, $1/0 \times 10^{-4}$ مولار پرکلرات بررسی شد (شکل ۳-۴). مشخص گردید که تغییر در غلظت محلول داخلی اثر قابل توجهی در پاسخ الکتروود نداشته و تنها باعث ایجاد تغییر در عرض از مبدأ منحنی ها می گردد. این ویژگی به علت آن است که فعالیت محلول پر کننده داخلی چون در طی آزمایش بدون تغییر می ماند، سهم آن در معادله پاسخ الکتروود در قسمت های ثابت معادله نرنست است، یعنی در پتانسیل استاندارد سیستم وارد می شود (عرض از مبدأ معادله پاسخ). منتهی چون اثر سه غلظت متفاوت بررسی شده، لذا این اختلاف در عرض از مبدأ های بدست آمده نمایان می شود.



شکل (۳-۴): منحنی های درجه بندی الکتروود یون گزین پرکلرات با محلول های داخلی متفاوت:
 $1/0 \times 10^{-1}$ (a), $1/0 \times 10^{-2}$ (b), $1/0 \times 10^{-3}$ (c), $1/0 \times 10^{-4}$ (d)

۳-۱-۷- طول عمر الکتروود

الکتروود یون گزین پرکلرات با قرار گرفتن در محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار از یون پرکلرات به مدت ۲ ماه مورد آزمایش قرار گرفت. در طی این مدت پاسخها تکرار پذیری خوبی داشتند. میزان افت در شیب منحنی پاسخ الکتروود حدود mV $1/4$ می باشد. طول عمر الکتروود به سبب نشست نرم کننده و مواضع یونی به درون محلول نمونه، محدود می شود..

۳-۱-۸- کاربرد عملی

برای بررسی کاربرد تجزیه ای الکتروود غشایی پیشنهادی، پاسخ الکتروود در چندین نمونه سرم خون مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بررسی های انجام شده در جدول (۳-۳) خلاصه شده است. یکی دیگر از کاربردهای تجزیه ای حسگر غشایی، اندازه گیری مقدار پرکلرات موجود در نمونه آب می باشد. ترکیب نمونه های آب در جدول (۳-۴) آورده شده است. با قرار دادن حسگر غشایی همراه با الکتروود مرجع در این نمونه ها و جایگذاری پتانسیل حاصله در منحنی درجه بندی مقدار پرکلرات موجود در نمونه آب تعیین گردید.

جدول (۳-۳): تعیین یون پر کلرات ClO_4^- در نمونه های بیولوژیکی

نمونه	پر کلرات افزوده شده (مولار)	پر کلرات اندازه گیری شده (مولار)*	درصد بازیافت
سرم خون ۱	-	حد تشخیص <	-
سرم خون ۱	$1/0 \times 10^{-3}$	$1/025 \times 10^{-3} \pm 0/22$	۱۰۲/۵
سرم خون ۲	-	حد تشخیص <	-
سرم خون ۲	$1/0 \times 10^{-3}$	$1/006 \times 10^{-3} \pm 0/34$	۱۰۰/۶
سرم خون ۳	-	حد تشخیص <	-
سرم خون ۳	$1/0 \times 10^{-3}$	$9/34 \times 10^{-4} \pm 0/29$	۹۳/۴

* میانگین پنج آزمایش

جدول (۴-۳): تعیین یون پر کلرات در نمونه اب

محلول نمونه	درصد بازیافت یون ClO_4^-
محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار (SCN^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^-)	۹۳/۹
محلول $1/0 \times 10^{-3}$ مولار (SCN^- , ClO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, F^-)	۹۴/۲
محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار (SCN^- , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^-)	۹۷/۶
محلول $1/0 \times 10^{-3}$ مولار (SCN^- , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, N_3^-)	۹۵/۴
آب شرب	۱۰۰/۳

۳-۲- اندازه گیری پتانسیومتری تیوسیانات

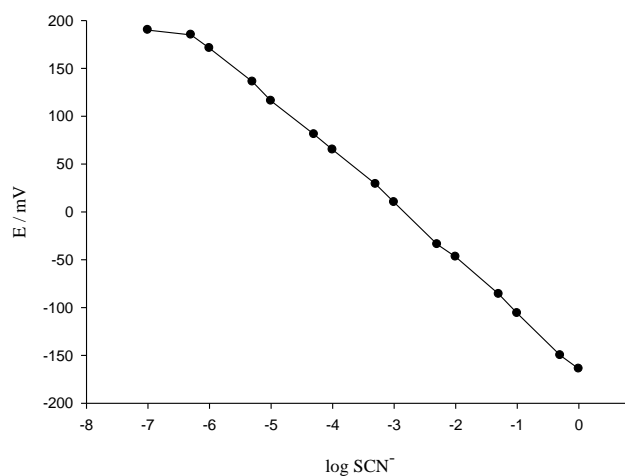
۳-۲-۱- بهینه سازی اجزا غشا

بر اساس نتایج بدست آمده که در جدول (۳-۵) مشاهده می شود استفاده از ۶۳٪ نرم کننده دی بوتیل سبسات در حضور ۵٪ حامل N, N' -۱ و ۱- ایزوبوتان بیس - (سالیسیل آلدیمیناتو) اورانیوم (II)، ۲٪ افزودنی یونی متیل تری اکتیل آمونیوم کلراید و ۳۰٪ PVC با جرم مولکولی بالا به حصول بهترین حساسیت با شیب تقریباً نرستی برای الکتروود یون گزین تیوسیانات منجر می گردد. شکل (۳-۵) منحنی درجه بندی الکتروود یون گزین تیوسیانات در گستره خطی

۱/۰ - ۱/۰ × ۱۰^{-۶} مولار را نشان می دهد. شیب منحنی درجه بندی الکتروود یون گزین تیوسیانات ۵۵/۵- میلی ولت بر دهه غلظت بود وحد تشخیص الکتروود که از محل تلاقی دو قسمت برون یابی شده منحنی درجه بندی تعیین گردید ۸/۰ × ۱۰^{-۷} مولار می باشد.

جدول (۳-۵): بهینه کردن ترکیب درصد غشا در SCN^- -ISE (مقادیر بر اساس درصد وزنی بیان شده است)

شماره	PVC	نرم کننده	حامل	افزودنی یونی	شیب (میلی ولت بر دهه غلظت)	دامنه خطی (مولار)
۱	۳۰	۶۳ (DOP)	۵	۲	-۳۶/۰	۱/۰ × ۱۰ ^{-۶} - ۱/۰
۲	۳۰	۶۲ (DBS)	۶	۲	-۴۶/۰	۱/۰ × ۱۰ ^{-۶} - ۱/۰
۳	۳۰	۶۳ (DBS)	۵	۲	-۵۵/۵	۱/۰ × ۱۰ ^{-۶} - ۱/۰
۴	۳۵	۵۸ (DBS)	۵	۲	-۴۸/۰	۱/۰ × ۱۰ ^{-۶} - ۱/۰
۵	۲۵	۶۸ (DBS)	۵	۲	-۴۶/۵	۱/۰ × ۱۰ ^{-۶} - ۱/۰



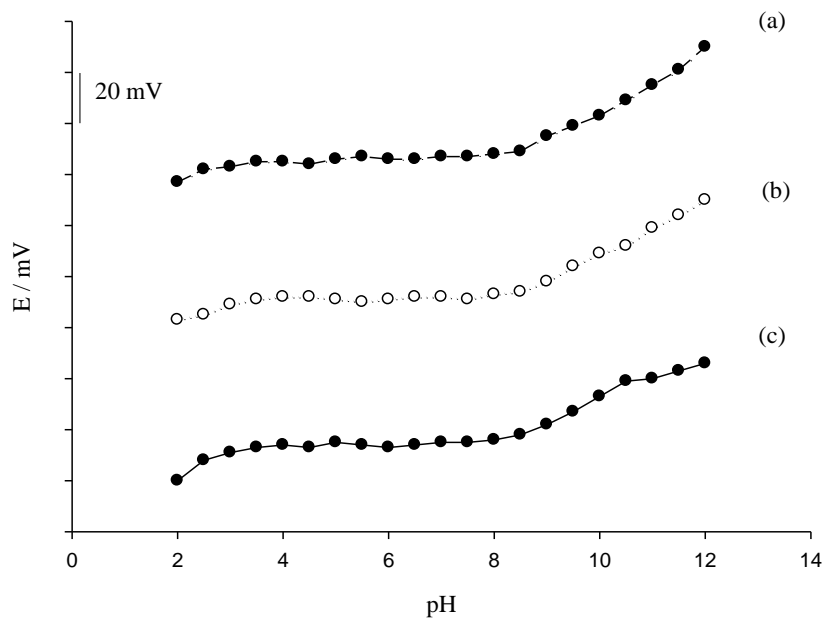
شکل (۳-۵): منحنی درجه بندی برای SCN^- -ISE با استفاده از الکتروود بهینه شده

۳-۲-۲- بررسی زمان تعدیل غشا در محلول تیوسیانات

برای این که الکتروود پتانسیلهای پایدار را ایجاد بکند نیاز است قبل از اندازه گیری ، الکتروود در مدت زمان مشخص در محلولی از یون تیوسیانات قرار گیرد. جهت این کار محلولی با غلظت $1/0 \times 10^{-2}$ مولار تهیه گردید و در زمان های مختلف عکس العمل الکتروود بررسی شد. نتایج بررسی ها نشان می دهد که الکتروود یون گزین تیوسیانات پس از مدت زمان ۶ ساعت پتانسیل ثابتی پیدا کرده و نوسانات به حداقل می رسند.

۳-۲-۳- بررسی اثر pH

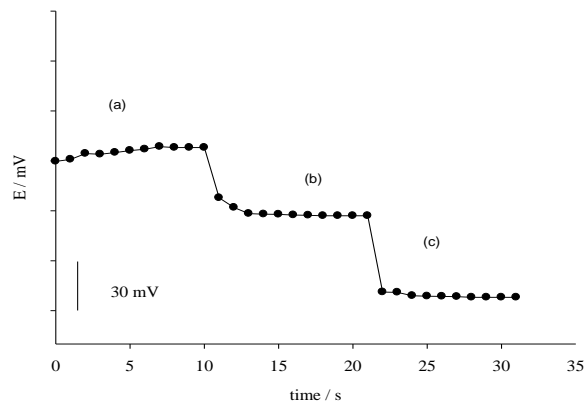
تاثیر pH محلول آزمایش روی پاسخ الکتروود غشایی در محلول های $1/0 \times 10^{-4}$ و $1/0 \times 10^{-3}$ و $1/0 \times 10^{-2}$ مولار یون تیوسیانات مطالعه و نتایج آزمایشات در شکل (۳-۶) آورده شده است. برای تغییر pH از محلول های هیدروکلریک اسید $0/1$ مولار و سدیم هیدروکسید $0/1$ مولار استفاده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود پتانسیل در محدوده pH ، $3/5-8/5$ ثابت باقی می ماند و به عنوان محدوده pH کاربردی حسگر بکار گرفته می شود. مقادیر متغیر پتانسیل در pH های بالا را می توان به رقابت یونهای هیدروکسید با یون تیوسیانات ارتباط داد. و در pH های پایین تر را می توان به پیوند یون هیدروژن با اتمهای موجود در ساختار لیگاند نسبت داد که این نکته می تواند کاهش پتانسیل های مشاهده شده را توجیه کند. به طوریکه پیوند اتم فلز مرکزی با یون هیدروژن روی کمپلکس کردن تیوسیانات توسط حامل تاثیر می گذارد.



شکل (۳-۶): منحنی های تاثیر pH بر روی پاسخ پتانسیل SCN⁻-ISE برای غلظت های (a) $1/0 \times 10^{-3}$ مولار (b) $1/0 \times 10^{-4}$ مولار (c) $1/0 \times 10^{-2}$ مولار

۳-۲-۴- بررسی زمان پاسخ دهی

مدت زمان میانگین مورد نیاز برای حسگر های پیشنهادی برای رسیدن به پتانسیلی در حدود $\pm 1\text{mV}$ مقدار تعادل نهایی بعد وارد نمودن پی در پی الکتروود در یک سری از محلول های تیوسیانات که غلظت هر یک نسبت به دیگری ۱۰ برابر اختلاف داشت اندازه گیری شد. همان طور که نتایج حاصله در شکل (۷-۳) نشان می دهد پتانسیل الکتروود در کمتر از ۱۵ ثانیه ثابت می شود.



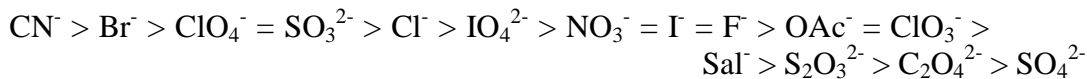
شکل (۷-۳): زمان پاسخ برای الکتروود SCN^- ISE، برای تغییرات پله ای در غلظت تیوسیانات،

$$(a) \ 1/0 \times 10^{-5}, \quad (b) \ 1/0 \times 10^{-4}, \quad (c) \ 1/0 \times 10^{-3}$$

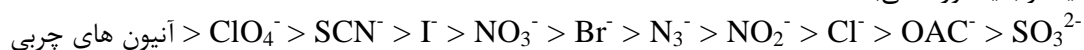
همچنین انحراف استاندارد ۲۰ اندازه گیری تکراری در مورد الکتروود یون گزین تیوسیانات در غلظت های $1/0 \times 10^{-2}$ ، $1/0 \times 10^{-3}$ ، $1/0 \times 10^{-4}$ مولار تیوسیانات به ترتیب $\pm 0/5$ ، $\pm 0/8$ ، و $\pm 1/0$ میلی ولت بود که نشان دهنده تکرارپذیری خوب الکتروود های پیشنهادی است.

۳-۲-۵- بررسی گزینش پذیری

برای بررسی گزینش پذیری الکتروود غشایی پاسخ پتانسیل الکتروود در حضور آنیون های مزاحم با استفاده از روش یون مزاحم ثابت (FIM) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج بدست آمده در جدول (۶-۳) خلاصه شده است نتایج بدست آمده نشان می دهد که یون های مختلف استفاده شده، عملکرد الکتروود را چندان مختل نمی کند ضرایب گزینش پذیری در جدول (۶-۳) در مورد الکتروود یون گزین تیوسیانات را میتوان به صورت زیر ترتیب نمود:



ضرایب گزینش پذیری در مورد الکتروود یون گزین تیوسیانات به وضوح نشان می دهند که الکتروود یون گزین پیشنهادی به میزان زیادی برای یون تیوسیانات گزینشی عمل کرده و تنها یون سیانید بیشترین مزاحمت را از خود نشان داده است. همچنین می توان یک توالی آنتی ها فمیستری برای ضرایب گزینش پذیری بدست آمده در نظر گرفت، سری آنتی ها فمیستر بدینصورت می باشد.



دوست بزرگ

گزینش پذیری الکتروود یون گزین غشایی پیشنهادی برای یون تیوسیانات در برابر آنیون های با چربی دوستی بالا انحراف از سری ها فمیستر را برای الگوی پاسخ گزینشی غشا بیان می کند که علت این رفتار بر همکنش ویژه آنیون ها با هسته فلزی حامل می باشد.

جدول (۳-۶): ضرایب گزینش پذیری با استفاده از روش FIM برای SCN-ISE

یون A ⁻	logK ^{pot} _{SCN⁻, A⁻}	یون A ⁻	logK ^{pot} _{SCN⁻, A⁻}
F ⁻	-۲/۸	IO ₄ ⁻	-۲/۶
Br ⁻	-۱/۹	S ₂ O ₃ ²⁻	-۳/۸
I ⁻	-۲/۸	C ₂ O ₄ ²⁻	-۳/۹
Sal ^{*3}	-۳/۶	SO ₄ ²⁻	-۴/۰
OAc ⁻	-۲/۹	ClO ₄ ⁻	-۲/۱
NO ₃ ⁻	-۲/۸	SO ₃ ²⁻	-۲/۱
CN ⁻	-۱/۷	Cl ⁻	-۲/۴
-	-	ClO ₃ ⁻	-۲/۹

* Salicy late

۳-۲-۶- طول عمر الکتروود

الکتروود یون گزین تیوسیانات با قرار گرفتن در $10^{-2} \times 1/0$ مولاراز یون های تیوسیانات به مدت ۲ ماه مورد آزمایش قرار گرفت. در طی این مدت پاسخها تکرار پذیری خوبی داشتند میزان افت در شیب منحنی پاسخ الکتروود حدود ۲/۳ mV می باشد. طول عمر الکتروودها به سبب نشت نرم کننده و مواضع یونی به درون محلول نمونه، محدود می شود.

۳-۲-۷- کاربرد عملی

برای بررسی کاربرد تجزیه ای الکتروود های غشایی پیشنهادی، پاسخ الکتروود در چندین نمونه حقیقی مورد مطالعه قرار گرفت. الکتروود یون گزین تیوسیانات پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی برای اندازه گیری یون تیوسیانات در نمونه های ادرار افراد سیگاری و غیر سیگاری (با ده برابر رقیق سازی) توسط روش افزایش استاندارد استفاده شده است. نتایج با روش استاندارد رنگ سنجی [203] مقایسه شده است که در جدول (۳-۷) آورده شده است.

همچنین الکتروود های یون گزین تیوسیانات برای اندازه گیری یون های تیوسیانات در نمونه های سرم خون استفاده گردید که درصد بازیابی در جدول (۳-۸) آورده شده است.

جدول (۳-۷) تعیین تیوسیانات در نمونه های ادرار با ISE⁻ SCN⁻

نمونه	روش اسپکتروفوتومتری (SCN ⁻ / mM) ^a	ISE (SCN ⁻ / mM) ^a
ادرار فرد سیگاری	0/61 ± 0/02	0/64 ± 0/03

ادرار فرد غیر سیگاری ۱	$0/30 \pm 0/03$	$0/29 \pm 0/02$
ادرار فرد غیر سیگاری ۲	$0/24 \pm 0/02$	$0/23 \pm 0/03$
ادرار فرد غیر سیگاری ۳	$0/26 \pm 0/02$	$0/24 \pm 0/03$

a انحراف استاندارد \pm مقدار میانگین (برای پاسخ ۵ بار اندازه گیری)

جدول (۳-۸) تعیین یون تیوسیانات در نمونه های بیولوژیکی

نمونه	تیوسیانات افزوده شده (مولار)	تیوسیانات اندازه گیری شده (مولار)*	درصد بازیافت
سرم خون ۱	-	حد تشخیص <	-
سرم خون ۱	$1/0 \times 10^{-2}$	$1/16 \times 10^{-2} \pm 0/41$	۱۰۱/۶
سرم خون ۲	-	حد تشخیص <	-
سرم خون ۲	$1/0 \times 10^{-2}$	$9/42 \times 10^{-3} \pm 0/30$	۹۴/۲
سرم خون ۳	-	حد تشخیص <	-
سرم خون ۳	$1/0 \times 10^{-2}$	$9/59 \times 10^{-3} \pm 0/27$	۹۵/۹

* میانگین پنج آزمایش

۳-۳- مطالعه اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین در سطح الکتروکربن شیشه ای توسط حد واسط همگن آلیزارین رد اس

در این قسمت ابتدا هیدرازین با کمک اثر الکتروکاتالیزوری حد واسط آلیزارین رد اس اندازه گیری گردید. بدین منظور پارامترهای مختلف غلظتی و دستگاهی مورد بررسی قرار گرفت و پس از بهینه سازی پارامترها منحنی درجه بندی با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی بدست آمد. دقت و حساسیت روش و حد تشخیص^۱ مربوط به آن با استفاده از منحنی درجه بندی تخمین زده شد. با استفاده از تکنیک های مختلف مانند ولتامتری چرخه ای، ولتامتری روبش خطی پتانسیل و کروئوآمپرومتری پارامترهای مختلف از جمله ضریب نفوذ (D)^۲، ضریب انتقال الکترون (α)^۳ و ثابت سرعت واکنش کاتالیزوری (K)^۴ بدست آمد. سپس اثر مزاحمت ها مورد بررسی قرار گرفت. مکانیسمی برای واکنش های موجود در سیستم مربوطه ارائه گردید و در نهایت هیدرازین در نمونه حقیقی اندازه گیری شد.

جهت دستیابی به بهترین حد تشخیص و حساسیت در روش ارائه شده اندازه گیری هیدرازین پارامترهای مختلفی از جمله پارامترهای غلظتی و دستگاهی که روی پاسخ موثر بودند، مورد بررسی قرار گرفتند و پارامترهای بهینه و انتخابی در اندازه گیری هیدرازین استفاده گردید. برای بدست آوردن شرایط بهینه از روش تک متغیر استفاده می شود که در هر مرحله بهینه سازی همه پارامترها به جز یک پارامتر ثابت در نظر گرفته می شود و آن یک پارامتر تغییر می کند.

¹ - Detection Limit

² - Diffusion Coefficient

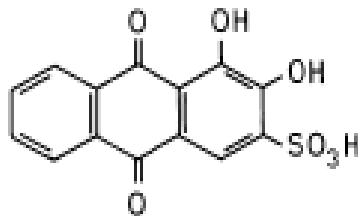
³ - Electron _ Transfer Coefficient

⁴ - Catalytic Rate Constant

۳-۳-۱- بررسی پاسخ اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین

پاسخ ولتا متری چرخه ای الکتروکربن شیشه ای در محلول بافری فسفات با pH برابر با ۶/۰ در غیاب و حضور هیدرازین به ترتیب در شکل (۸-۳a) و شکل (۸-۳b) نشان داده شده است. مشاهده می گردد که اکسایش آندی هیدرازین بر روی سطح الکتروکربن شیشه ای به تنهایی دارای اضافه ولتاژ بالایی می باشد. رفتار ولتامتری چرخه ای حد واسط آلیزاین رد اس بر روی الکتروکربن شیشه ای در محلول فاقد هیدرازین در شکل (۸-۳c) آورده شده است و همان طور که مشخص است این ترکیب در حدود +۰/۵ ولت نسبت به الکتروکد مرجع Ag /AgCl اکسید می شود و جریان آندی ایجاد می کند. شکل (۸-۳d) اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین را در حضور آلیزاین رد اس نشان می دهد. همان طور که مشخص است، اکسایش هیدرازین حدود ۴۰۰ میلی ولت کاهش در اضافه ولتاژ نشان داده و در پتانسیل حدود +۰/۵ ولت پیک آندی هیدرازین مشاهده می گردد.

سدیم ۱ و ۲ - دی هیدروکسی آنتراکینون - ۳- سولفونیک اسید، با نام تجاری آلیزاین رد اس (ARS) ترکیبی رنگی است که به عنوان یک معرف کمپلکس دهنده [204,205] برای اندازه گیری فتومتریک [206] و الکتروشیمیایی [207,208] مقادیر اندک یون های فلزی [209,210] شناخته شده است. آلیزاین رد اس دارای گروه کینونی و گروه های α و β - دی هیدروکسی می باشد. مطالعات نشان می دهد [210] که هنگامیکه pH محلول برابر با ۴ می باشد یکی از پروتون های گروه های فنلی تفکیک می گردد در حالیکه در محلول های با pH ۷ تا ۱۰ دو پروتون تفکیک می گردد. این ترکیب هم دارای فعالیت سطحی [207,211] و هم دارای فعالیت الکتروشیمیایی [207,211] می باشد و می تواند به طور برگشت پذیر به آنتراهدروکینون^۱ کاهش یابد [212]. ساختمان این ترکیب در زیر آورده شده است [213].



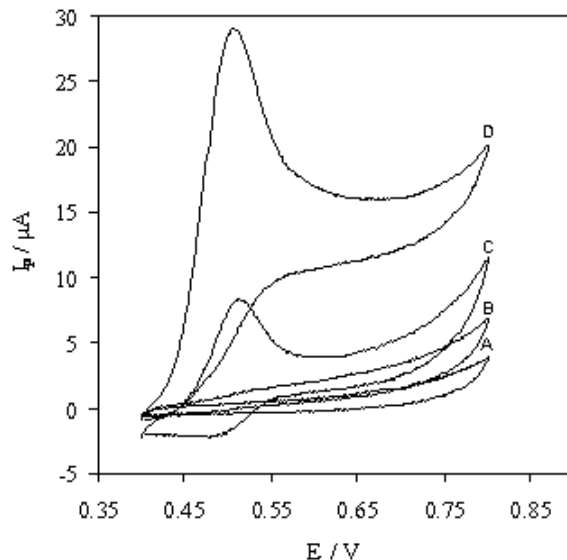
شکل (۳-۹): ساختار الیزاین رد اس

این ترکیب در حدود +۰/۵ ولت نسبت به الکتروکد مرجع Ag /AgCl اکسید می شود و جریان آندی ایجاد می کند با توجه به ولتاموگرام های حاصل از محلول های آلیزاین رد اس تنها و هیدرازین تنها و هیدرازین و آلیزاین رد اس می توان نتیجه گرفت که آلیزاین رد اس با داشتن پتانسیل اکسایش کم و نزدیک به پتانسیل اکسایش هیدرازین می تواند به عنوان الکتروکاتالیزور سبب تسریع اکسایش هیدرازین شود. به این ترتیب که آلیزاین رد اس در محیط بدون هیدرازین یک جریان حدی ایجاد می کند که مربوط به اکسیداسیون آن بر روی الکتروکربن شیشه ای می باشد. محصول اکسایش آلیزاین رد اس می تواند در یک واکنش شیمیایی کاتالیزوری جانبی به عنوان حد واسطی مناسب سبب تسریع اکسیداسیون هیدرازین نفوذ کرده به سطح الکتروکد شود و خود به فرم اولیه تبدیل می گردد. بنابراین غلظت آلیزاین رد اس در حضور هیدرازین نسبت به عدم حضور هیدرازین افزایش می یابد که این امر سبب افزایش جریان پیک خواهد شد که این افزایش پیک با غلظت هیدرازین متناسب است. روش به کار برده شده برای تعیین هیدرازین براساس واکنش های زیر قابل توجیه است:

¹ -Anthrahydroquinone



بنابر این می توان از اثر هیدرازین بر افزایش جریان آلیزارین رد اس در اندازه گیری هیدرازین بهره جست و این اثر مبنای اندازه گیری هیدرازین در این بررسی قرار گرفته است .

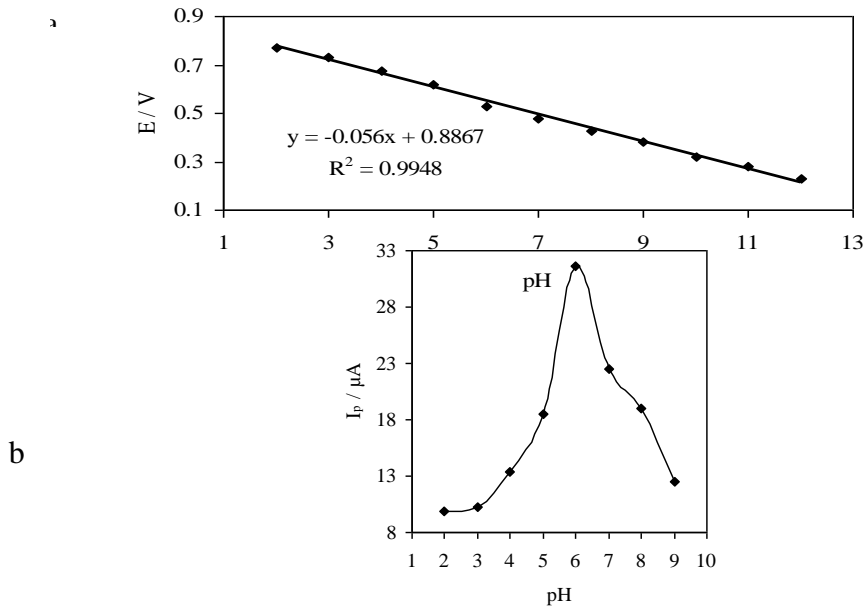


شکل (۳-۸) ولتا موگرام چرخه ای محلول حاوی واکنش گرهای برروی الکتروودکربن شیشه ای در pH بافری برابر با ۶/۰ و در سرعت روبش ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه محلول بافری (a) در غیاب هیدرازین؛ (b) در حضور ۰/۱ میلی مولار هیدرازین؛ (c) در حضور ۰/۱ میلی مولار آلیزارین رد اس؛ و (d) در حضور ۰/۱ میلی مولار هیدرازین و ۰/۱ میلی مولار آلیزارین رد اس .

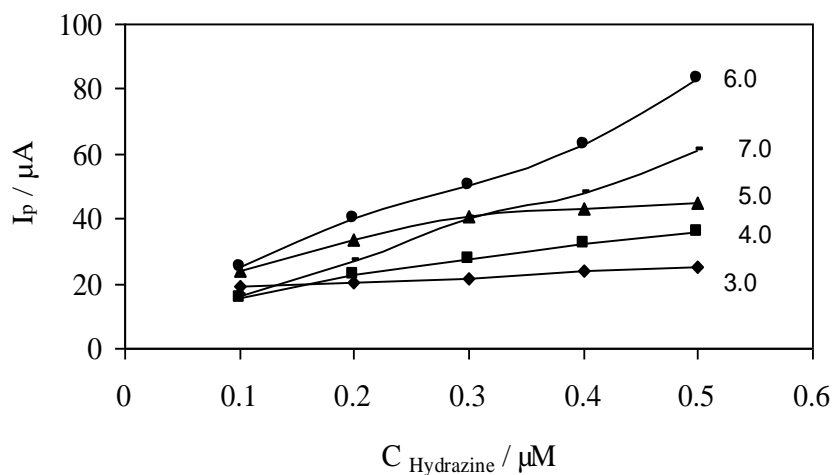
۳-۲-۳- بررسی اثر pH بر روی رفتار الکتروکاتالیزوری آلیزارین رد اس در اکسایش هیدرازین

اثر pH بر روی رفتار الکتروکاتالیزوری آلیزارین رد اس از سایر عوامل مؤثر در واکنش بیشتر است، لذا pH به عنوان اولین متغیر در محدوده ۲/۰ تا ۹/۰ مورد بررسی قرار گرفت . به این منظور محلول های بافری شده با فسفات در محدوده pH ۲/۰ تا ۹/۰ حاوی ۰/۱ میلی مولار هیدرازین و ۰/۱ میلی مولار آلیزارین رد اس تهیه گردید و ولتا موگرام چرخه ای آنها بدست آمد همان طور که در شکل (۳a-۱۰) مشخص است با افزایش در pH پتانسیل پیک به سمت مقادیر کوچکتر و منفی تر سوق می کند و با توجه به شکل (۳b-۱۰) در pH برابر با ۶/۰ بیشترین ارتفاع برای پیک جریان بدست می آید . همچنین شکل (۳-۱۱) اثر pH را بر روی جریان پیک در غلظت های مختلف هیدرازین نشان می دهد . جریان پیک با افزایش pH از ۳/۰ تا ۶/۰ افزایش نشان می دهد و سپس در pH های بالاتر کاهش می یابد . آلیزارین رد اس در محلول بافر فسفات در pH کمتر از ۴/۰ پیک قابل توجهی ایجاد نمی کند زیرا پتانسیل اکسایش آن بدلیل پروتون دار شدن افزایش می یابد و از طرفی چون هیدرازین نیز در محیط های اسیدی به فرم پروتونه شده است، لذا به سختی می تواند تحت اکسایش قرار گیرد . از این رو اثر قابل ملاحظه ای بر روی پیک آلیزارین رد اس ایجاد نمی

کند. با افزایش pH از ۴/۰ تا ۶/۰ آلپازارین رد اس شروع به اکسایش می کند و چون هیدرازین نیز از حالت پروتونه شده خارج می شود به طور کاتالیزوری توسط محلول اکسایش آلپازارین رد اس اکسید شود. در pH های بالاتر از ۶/۰ آلپازارین رد اس پایدار نمی باشد و این امر سبب تغییر میزان مشارکت آلپازارین رد اس در اکسایش هیدرازین می شود. بنابراین پس از مقایسه نتایج حاصله و با در نظر گرفتن دو عامل کاهش در پتانسیل اکسایش و افزایش جریان پیک، pH برابر با ۶/۰ به عنوان pH بهینه انتخاب گردید.



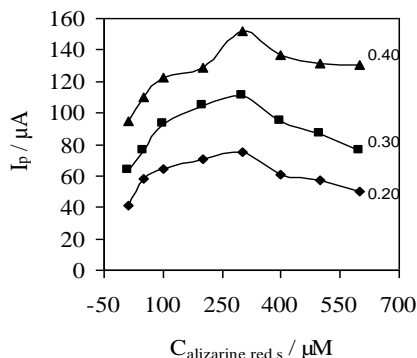
شکل (۳-۱۰): (a) تاثیر pH بر روی پتانسیل پیک؛ (b) تاثیر pH بر روی جریان پیک؛ شرایط: ۰/۱۰ میلی مولار هیدرازین؛ ۰/۱۰ میلی مولار آلپازارین رد اس، سرعت روبش ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه، محدوده پتانسیل ۰/۲۰ تا ۰/۹۰+ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl



شکل (۳-۱۱): اثر pH بر روی الکترو اکسایش هیدرازین (در غلظت های ۰/۱۰، ۰/۲۰، ۰/۳۰، ۰/۴۰، ۰/۵۰ میلی مولار) بر روی الکتروود کربن شیشه ای. شرایط: ۰/۱۰ میلی مولار آلپازارین رد اس؛ سرعت روبش پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه محدوده پتانسیل ۰/۳۵+ تا ۰/۸+ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، مقادیر pH برابر است با ۳/۰، ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰

۳-۳-۳- بررسی اثر غلظت آلیزارین رد اس بر شدت جریان الکتروکاتالیزوری

اثر غلظت حد واسط آلیزارین رد اس در محدوده غلظتی $1/0 \times 10^{-6}$ تا $6/0 \times 10^{-4}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳-۱۲) نحوه تغییرات جریان را بر حسب غلظت آلیزارین رد اس در سه غلظت مختلف هیدرازین نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت آلیزارین رد اس تا $300/0$ میکرو مولار جریان پیک افزایش می یابد و بعد از آن با افزایش بیشتر غلظت جریان پیک کاهش نشان می دهد. زیرا تا قبل از غلظت $300/0$ میکرو مولار حد واسط با افزایش غلظت تا تکمیل تشکیل تک لایه آلیزارین رد اس بر روی الکتروود مقدار پیک آلیزارین رد اس و اثر هیدرازین بر آن افزایش می یابد و واکنش تحت کنترل نفوذ هر دو گونه می باشد. پس از تکمیل تشکیل تک لایه حد واسط بر الکتروود، افزایش بیشتر غلظت سبب تجمع و پلیمره شدن آلیزارین رد اس در سطح الکتروود شده، نفوذ هیدرازین به سطح الکتروود محدود می شود و اثر هیدرازین در افزایش جریان پیک اکسایش آلیزارین رد اس کاهش می یابد و در غلظت های بالاتر از $300/0$ میکرو مولار جریان کاهش می یابد. این روند در سه غلظت مختلف از هیدرازین تکرار شد که نتایج مشابهی را ارائه می دهد. بنابراین غلظت $300/0$ میکرو مولار آلیزارین رد اس به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.



شکل (۳-۱۲): اثر غلظت آلیزارین رد اس بر روی جریان پیک؛ شرایط: غلظت هیدرازین (0/40، 0/30، 0/20، میلی مولار)؛ pH برابر با 6/0، سرعت روبش پتانسیل ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه.

۳-۳-۴- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر رفتار الکتروکاتالیزوری آلیزارین رد اس در اکسایش

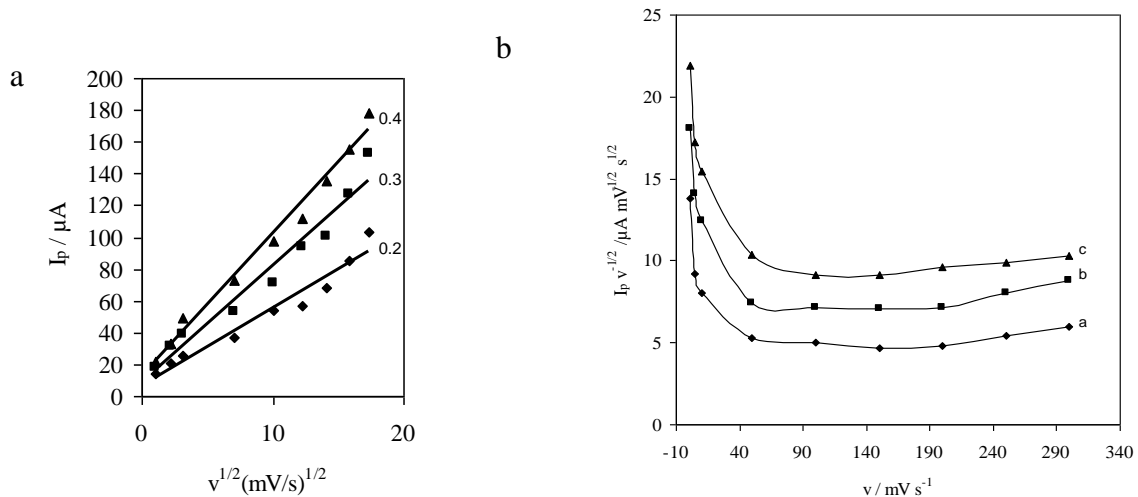
هیدرازین

اثر سرعت روبش پتانسیل تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. سرعت روبش پتانسیل در محدوده ۱ تا ۳۰۰ میلی ولت بر ثانیه تغییر داده شد. چنانچه در شکل (۳a-۱۳) مشاهده می گردد، جریان پیک آندی مربوط به اکسایش هیدرازین به طور خطی با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل متناسب است. می توان نتیجه گرفت که فرآیند اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین توسط حد واسط آلیزارین رد اس در سطح الکتروود کربن شیشه ای فرآیندی تحت کنترل نفوذ می باشد [۱]، زیرا در ابتدا افزایش در سرعت روبش سبب افزایش زیاد در جریان پیک آندی می شود، پس افزایش بیشتر سرعت روبش پتانسیل به میزان کمتر سبب افزایش در جریان پیک می گردد که نشان دهنده محدود شدن نفوذ می باشد. بنابراین این سرعت روبش ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه به عنوان سرعت روبش انتخابی برای ادامه کار مورد استفاده قرار گرفت.

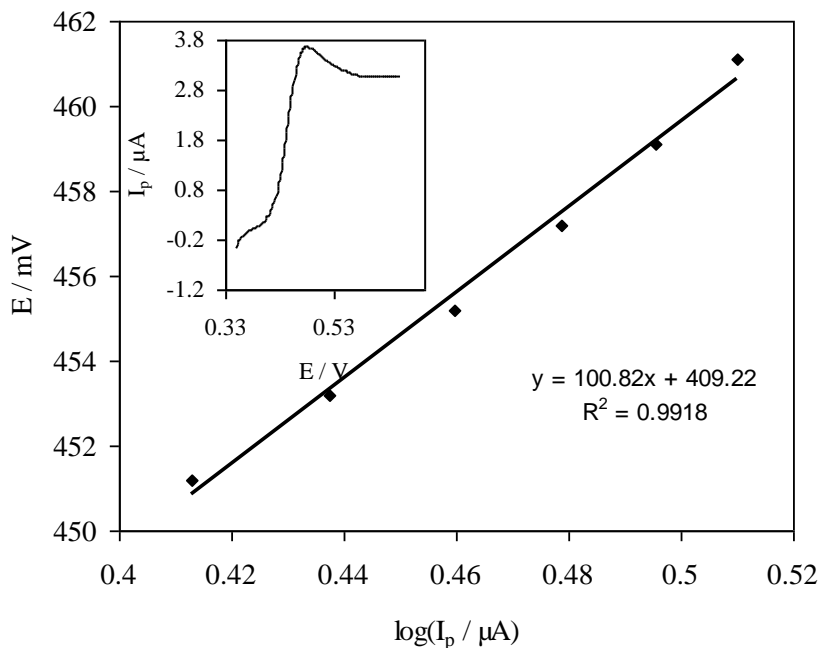
علاوه بر آن همان طور که در شکل (۳b-۱۳) نشان داده شده است، مقدار تابع جریان با افزایش سرعت روبش پتانسیل به یک مقدار حدی نزدیک می شود که این بیانگر یک واکنش الکترو شیمیایی با مکانیسم EC_{cat} می باشد [۱]. جهت تعیین پارامتر سینتیکی ضریب انتقال بار (α) نمودار تافل رسم گردید. بدین منظور ولتاموگرام روبش خطی پتانسیل در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در شرایط بهینه رسم گردید سپس با استفاده از داده های پتانسیل و جریان مربوطه در قسمت بالارونده، ولتاموگرام منحنی تافل رسم گردید و شیب آن محاسبه شد شکل (۳-۱۴). در منحنی های تافل با رسم پتانسیل نسبت به لگاریتم جریان از داده های قسمت بالارونده ولتاموگرام خط راستی بدست می آید که در آن شیب منحنی بر اساس رابطه (۳-۱) برای واکنش اکسیداسیون برابر با $n_{\alpha}F/2/3RT$ می باشد [64].

$$\text{شیب} = (1-\alpha)n_{\alpha}F/2/3RT \quad (3-1)$$

مقدار شیب منحنی تافل برابر با $10.0/82 \text{ mV/decade}^{-1}$ می باشد بنابر این با فرض برابر بودن n_{α} یعنی تعداد الکترون شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت با یک مقدار ضریب انتقال بار $\alpha = 0.41$ بدست می آید.



شکل (۳-۱۳): (a) تغییرات جریان الکتروکاتالیزوری (I_p) با ریشه دوم سرعت روبش پتانسیل (v)^{1/2}: (b) تغییرات تابع جریان ($I_p v$)^{1/2} بر حسب سرعت روبش پتانسیل (v): شرایط: غلظت های هیدرازین برابرند با (a) 0/20، (b) 0/30، (c) 0/40 میلی مولار: pH برابر با 6/0؛ غلظت 0/30 میلی مولار آلیزارین رد اس



شکل (۳-۱۴): نمودار تافل در pH برابر با ۶/۰، غلظت ۰/۳۰ میلی مولار آلپازین رد اس. ضمیمه ولتاموگرام روبش خطی پتانسیل را نشان می دهد

۳-۳-۵- مطالعه اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین به روش کروآمپرومتری

جهت تعیین مقدار ضریب نفوذ هیدرازین (D) در واکنش با آلپازین رد اس بر روی الکتروکربن شیشه ای از روش کروآمپرومتری استفاده شده است. پله پتانسیل در ۷۰۰/۰ میلی ولت نسبت به الکتروکد مرجع Ag / AgCl اعمال گردید و کروآمپروگرامها در شرایط بهینه برای غلظتهای مختلفی از هیدرازین بدست آمد. سپس منحنی جریان تصحیح شده در هر غلظت در مقابل $t^{1/2}$ رسم گردید و مقدار شیب برای هر غلظت از هیدرازین بدست آمد که مقدار شیب با توجه به رابطه کاترل عبارتست از [177]:

$$\text{شیب (۱)} = nFADC^{1/2}/\pi^{1/2} \quad (۲-۳)$$

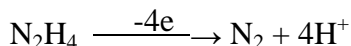
که در آن n تعداد الکترون شرکت کننده در کل واکنش، F عدد فاراد، A سطح الکتروکد بر حسب سانتی متر مربع و C غلظت هیدرازین بر حسب مول بر سانتی متر مکعب می باشد. نمودارهای کروآمپرومتری در غلظتهای مختلف هیدرازین در شکل (۳-۱۵) ارائه شده است. بر اساس رابطه کاترل مشاهده می گردد که نمودار جریان تصحیح شده در هر غلظت در مقابل $t^{1/2}$ تحت کنترل نفوذ خطی می باشد شکل (۳-۱۵) ضمیمه). در مرحله بعد با رسم نمودار شیب خطوط ضمیمه شکل (۳-۱۵) نسبت به غلظت هیدرازین می توان از روی شیب منحنی حاصل که در شکل (۳-۱۶) آورده شده است مقدار D ضریب نفوذ را محاسبه کرد.

$$\text{شیب (۲)} = nFAD^{1/2}/\pi^{1/2} \quad (۳-۳)$$

بدین ترتیب از نمودار شکل (۳-۱۶) معادله زیر بدست می آید:

$$\text{شیب(۱)} = 139/31C_{\text{Hydrazine}} + 6/1513$$

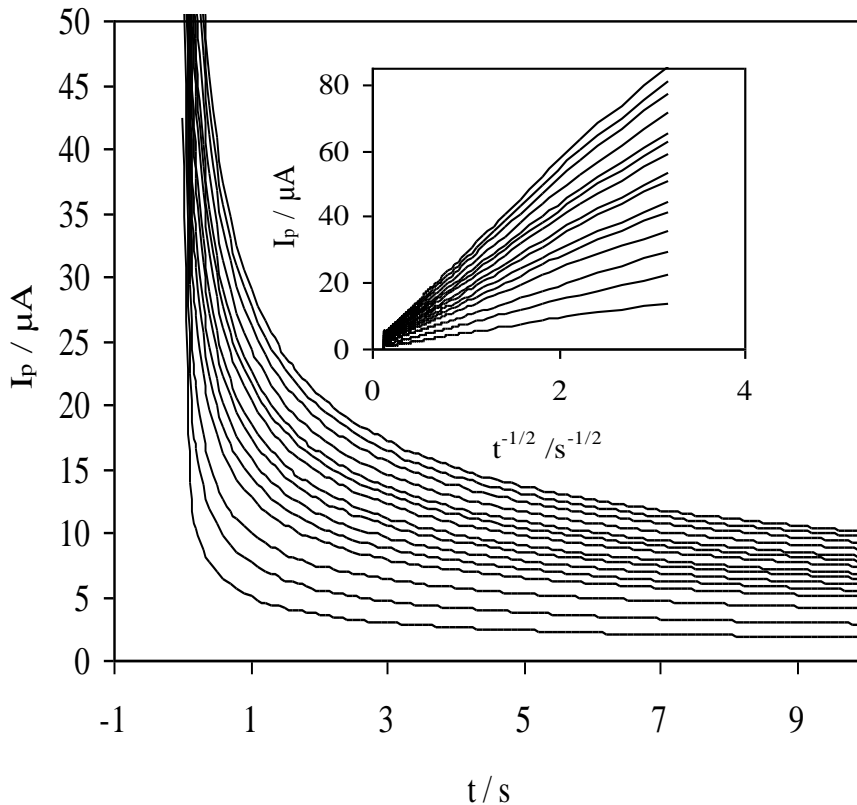
با توجه به اینکه مقدار n، تعداد الکترون های شرکت کننده در اکسایش هیدرازین در محلول های آبی ۴ الکترون می باشد [180]:



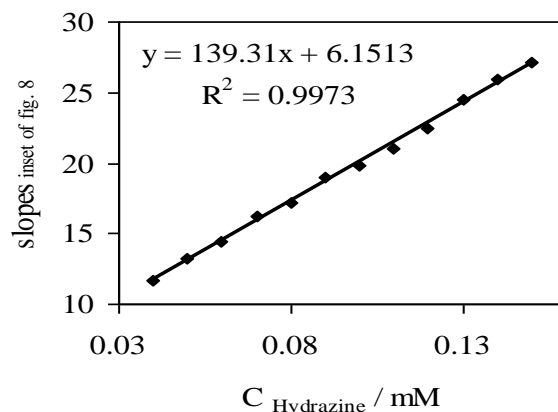
وبا توجه به اینکه سطح الکتروکد A=0/196cm² است، لذا خواهیم داشت:

$$\text{شیب(2)} = 139/31 = 4 \times 96486/6 \times 0/196 D^{1/2}/\pi^{1/2} \quad D = 1/06 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

بنابراین مقدار ضریب نفوذ 1.06×10^{-5} سانتی متر مربع بر ثانیه می باشد.



شکل (۳-۱۵): کرنوآمپروگرام در شرایط بهینه برای غلظتهای مختلف هیدرازین (۰/۰، ۱۰/۰، ۲۰/۰، ۳۰/۰، ۴۰/۰، ۵۰/۰، ۶۰/۰، ۷۰/۰، ۸۰/۰، ۹۰/۰، ۱۰۰۰/۰، ۱۱۰/۰، ۱۲۰/۰، ۱۳۰/۰، ۱۴۰/۰ و ۱۵۰/۰ میکرومولار هیدرازین از پایین به بالا). ضمیمه: نتایج حاصل از بررسی کرنوآمپرومتری در شرایط بهینه غلظتی و پتانسیل ۷۰۰/۰ ولت نسبت به مرجع Ag/AgCl



شکل (۳-۱۶): شیب خطوط بدست آمده از نمودار ضمیمه شکل (۳-۱۵) بر حسب غلظت هیدرازین برای بدست آوردن **D**

از روش کرنوآمپرومتری همچنین می توان برای بدست آوردن ثابت سرعت واکنش الکتروکاتالیزوری (k) استفاده نمود. بر اساس تئوری گالوس و با استفاده از رابطه (۳-۵) می توان ثابت سرعت واکنش الکتروکاتالیزوری بین هیدرازین و آلیزارین رد اس را بدست آورد [1,206].

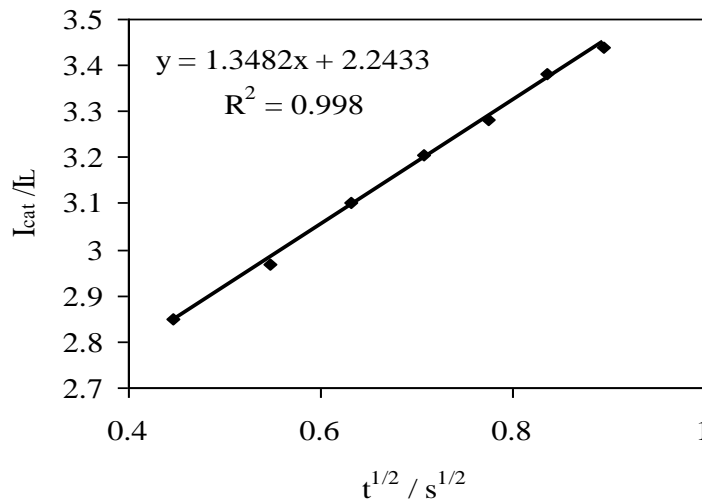
$$I_{\text{cat}}/I_1 = \gamma^{1/2} [\pi^{1/2} \text{erf}(\gamma^{1/2}) + \exp(-\gamma)/\gamma^{1/2}] \quad (۴-۳)$$

در این رابطه I_{cat} و I_l به ترتیب جریان آلیزاین رد اس در حضور و در غیاب هیدرازین و $\gamma = kCT$ معرف آرگومان تابع خطا می باشد. در شرایطی که γ بزرگتر از ۲ باشد تابع خطا تقریباً برابر یک و معادله به صورت زیر خلاصه می شود.

$$I_{cat}/I_l = \pi^{1/2} (kCT)^{1/2} \quad (5-3)$$

نمودار تغییرات I_{cat}/I_l بر حسب $t^{1/2}$ به ازای غلظت ۰/۱۰ میلی مولار هیدرازین در شکل (۳-۱۷) رسم شده است و به این ترتیب ثابت سرعت الکتروکاتالیزوری برابر با $k = 5/8 \times 10^3 (m^{-1}s^{-1})$ محاسبه می گردد:

$$\begin{aligned} \text{شیب} &= \pi^{1/2} (kC)^{1/2} \\ 1/35 &= \pi^{1/2} (k \times 1/0 \times 10^{-4})^{1/2} \\ k &= 5/8 \times 10^3 (m^{-1}s^{-1}) \end{aligned}$$



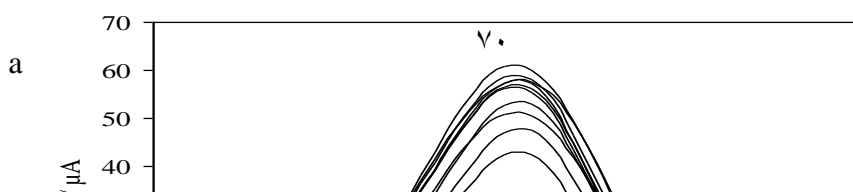
شکل (۳-۱۷): نمودار I_{cat}/I_l بر حسب $t^{1/2}$ برای غلظت ۰/۱۰ میلی مولار هیدرازین در شرایط بهینه برای بدست آوردن k

۳-۳-۶- اندازه گیری هیدرازین توسط اثر الکتروکاتالیزوری آلیزاین رد اس به روش ولتا متری پالس تفاضلی

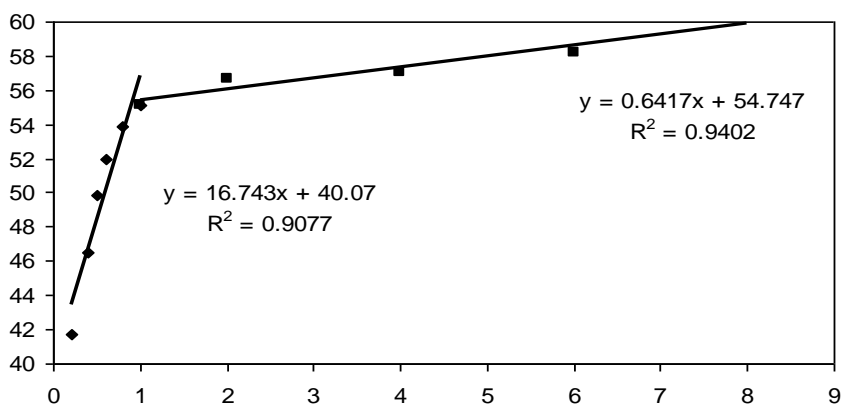
با توجه به مزایای روش ولتا متری پالس تفاضلی (DPV)، نظیر قدرت تفکیک بسیار خوب، حساسیت بالای روش نسبت به روش ولتا متری چرخه ای و کروماتوپرومتری و کوچک بودن جریان باقیمانده، از این روش برای تعیین حد تشخیص در اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین توسط آلیزاین رد اس استفاده شده است.

ولتا موگرام های پالس تفاضلی محلول های بافر فسفات (pH=6/0) شامل غلظت های متفاوت از هیدرازین در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی در محدوده غلظتی ۰/۲۰ تا ۸ میکرو مولار در شکل (۳a-۱۸) آورده شده است این ولتا موگرام ها نشان می دهند که متناسب با افزایش تدریجی غلظت هیدرازین، جریان مربوط به آن نیز افزایش می یابد.

جهت تعیین حد تشخیص هیدرازین، ۱۰ پالس ولتاموگرام تفاضلی تکراری مربوط به محلول شاهد (محلول بافر فسفات ۰/۱۰ مولار با pH=6/0) و غلظت ۳۰۰/۱۰ میکرو مولار آلیزاین رد اس) رسم گردید. انحراف استاندارد جریان ولتاموگرام های شاهد (S_{bk}) محاسبه شد که مقدار آن برابر با $0.13 \mu A$ بدست آمد. سپس با استفاده از شیب منحنی تنظیم به دست آمده در محدوده غلظت های پایین از هیدرازین ($m = 16/743 \mu A M^{-1} \mu m$) و با استفاده از رابطه $C_m = 3S_{bk}/m$ حد تشخیص روش برابر با $2/0 \times 10^{-8}$ مولار هیدرازین بدست آمد.



b



شکل (۳-۱۸) (a) ولتاموگرام های پالس تفاضلی اکسایش الکتروکاتالیزوری هیدرازین توسط حد واسط آلیزارین رد اس بر روی سطح الکتروکربن شیشه ای در محلول بافر فسفات (pH=۶/۰) شامل غلظت های مختلف هیدرازین (۰/۲۰، ۰/۴۰، ۰/۶۰، ۰/۸۰، ۱، ۲، ۴، ۶ میکرومولار) از پایین به بالا. (b) نمودار تغییرات جریان الکتروکاتالیزوری هیدرازین بر حسب غلظت هیدرازین (منحنی درجه بندی).

۳-۳-۷- بررسی اثر مزاحمت ها

اثر حضور سایر گونه ها بر روی جریان الکتروکاتالیزوری و تعیین هیدرازین تحت شرایط بهینه در غلظت $4/0 \times 10^{-5}$ مولار هیدرازین مورد بررسی قرار گرفت. نحوه عمل بدین صورت بود که تحت شرایط بهینه و انتخابی و در حضور هیدرازین در سرعت روبش ۲۵۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ده مرتبه اندازه گیری انجام شد و انحراف استاندارد آن بدست آمد. سپس محلول هایی با همان شرایط قبلی اما در حضور دیگر گونه ها مورد آزمایش قرار گرفت. گونه هایی که جریان آن در محدوده $\bar{x} \pm ts/\sqrt{n}$ قرار گرفت و خطایی کمتر از ۳٪ ایجاد کند به عنوان گونه غیر مزاحم در نظر گرفته شد در غیر این صورت مزاحم بوده و آنقدر حد غلظتی آن کاسته شد تا حد مزاحمت آن تعیین گردید. نتایج حاصل از بررسی نشان می دهد که تقریباً اکثر آنیون ها در غلظت حداکثر ۱۰۰۰ برابر غلظت هیدرازین مزاحمتی ایجاد نمی کنند. مزاحمت کاتیون ها بدلیل اسیدی بودن pH محیط کم می باشد و تنها برخی از آنها با تشکیل کمپلکس با آلیزارین رد اس مزاحم هستند. جهت رفع مزاحمت کاتیون ها از EDTA به عنوان عامل پوشاننده استفاده شد که خود این ماده در غلظت ۱۰۰۰ برابر غلظت هیدرازین مزاحمت ایجاد نمی کند. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۹) آورده شده است.

جدول (۳-۹) مطالعه اثر مزاحمت سایر گونه ها در اندازه گیری هیدرازین تحت شرایط بهینه

گونه مورد بررسی	حد مجاز غلظت گونه به غلظت هیدرازین
Br^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , Citrate, EDTA, glucose, NO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , Na^+	^a ۱۰۰۰
Ni^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2}	^b ۵۰۰
SCN^- , SO_3^{2-}	^a ۱۰۰
Cu^{+2}	^b ۱۰, ^a ۲
I^-	یون با بیشترین مزاحمت

^a حد اکثر غلظت یون ها که مورد آزمایش قرار گرفت
^b بعد افزودن ۰/۰۱ مولار EDTA

۳-۳-۸- اندازه گیری هیدرازین به منظور بررسی قابلیت کاربرد روش در تجزیه نمونه های حقیقی

نمونه های آب که شامل مقادیر مشخصی هیدرازین حل شده بودند تهیه و اندازه گیری گردید. درصد بازیابی هیدرازین در نمونه های آب شرب و آب چاه تعیین گردید. نتایج حاصل از این بررسی که در جدول (۳-۱۰) آورده شده است نشان می دهد که روش پیشنهادی می تواند برای اندازه گیری غلظت هیدرازین در نمونه های آبی بکار گرفته شود.

جدول (۳-۱۰) اندازه گیری هیدرازین در نمونه های آبی

نمونه	هیدرازین افزوده شده (μM)	هیدرازین اندازه گیری شده (μM) ^b	درصد بازیابی
آب شرب	-	حد تشخیص <	-
آب شرب	۲۰	20/32±0/75	۱۰۱/۶
آب شرب	۳۰	29/72±0/31	۹۹/۰۶
آب چاه ^a	-	حد تشخیص <	-
آب چاه	۲۵	24/13±0/48	۹۶/۵۲
آب چاه	۴۰	38/97±0/35	۹۷/۴۳

^a آب چاه، از شهر یزد
^b میانگین پنج آزمایش

۳-۴- نتیجه گیری

الکترودهای یون گزین (ISEs) کاربرد وسیعی در اندازه گیریهای مستقیم نمونه های رقیق شده، به ویژه خون، سرم، اوره، سلول و نمونه های بیرون سلولی و همچنین اندازه گیری گازها، ترکیبات سمی، آنیونها و مواد بیولوژیکی دارند. این الکترودها در استفاده از پتانسیومتری مستقیم نسبت به دیگر روش های تجزیه ای توانایی بهتری در تشخیص فعالیت یونهای آزاد از خود نشان می دهند.

روش های اسپکترومتری اتمی و کروماتوگرافی غلظت کل یون را اندازه می گیرند. در حالیکه این تکنیک اطلاعاتی راجع به غلظت یونهای آزاد می دهد. اتصال این روش با تکنیکهای دیگر تجزیه ای امکان تشخیص تجزیه شیمیایی گونه ها از لحاظ شیمیایی و بیولوژیکی فراهم می آورد. فعالیت الکترودهای غشایی از رفتار ویژه غشا در تبادل یونهای مختلف نشأت می گیرد و بر پیدایش اختلاف پتانسیل بین دو محلول قرار گرفته در دو سوی غشا استوار است، در حالیکه هر دو محلول دارای قدرت یونی معین ولی با غلظتهای متفاوت باشند.

بررسی های انجام شده نشان می دهد که ترکیب آلیزارین رد اس امکان تعیین هیدرازین را در پتانسیل های پایین فراهم کرده و رفتار الکتروکاتالیزوری مناسبی را در اکسایش هیدرازین در محلول های بافر فسفات (pH=6/0) از خود نشان می دهد. جریان الکتروکاتالیزوری به شدت تابع pH محیط می باشد و بیشترین جریان در pH=6/0 مشاهده گردید. با توجه به پارامترهای سینتیکی به دست آمده و با توجه به نقش آلیزارین رد اس در اکسایش هیدرازین می توان مکانیسم کلی واکنش را یک مکانیسم 'EC' در نظر گرفت به طوریکه در این مکانیسم پس از اکسایش آلیزارین رد اس بر سطح الکتروکربن شیشه، هیدرازین توسط آلیزارین رد اس، به گاز ازت اکسید می شود و سبب تبدیل مجدد آلیزارین رد اس اکسید شده به فرم اولیه آلیزارین رد اس می گردد که این امر سبب افزایش شدت پیک جریان آلیزارین رد اس خواهد شد و این افزایش شدت پیک با غلظت هیدرازین متناسب است. روش های خاصی جهت اندازه گیری و مطالعات سینتیکی هیدرازین بکار گرفته شد. جهت رسیدن به حداکثر حساسیت عوامل مختلفی چون pH، غلظت حد واسط آلیزارین رد اس و سرعت روبش پتانسیل مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از تکنیک های ولتا متری روبش خطی، ولتا متری چرخه ای، کرونوآمپرومتری پارامترهای سینتیکی همچون، ضریب انتقال بار بین هیدرازین و آلیزارین رد اس (α)، ثابت سرعت فرایند الکتروکاتالیزوری (k) و ضریب انتشار (D) بدست آمد.

روش ارائه شده جهت اندازه گیری هیدرازین توسط حد واسط آلیزارین رد اس بسیار سریع است و از دقت بالا و حد تشخیص مناسبی برخوردار می باشد. در این روش در مقایسه با روش هایی مانند الکترودهای اصلاح شده به آماده سازی الکترودهای نیازی نمی باشد و نیازی به تثبیت حد واسط بر سطح الکترودها وجود ندارد که سبب می شود بتوان در مدت زمان کوتاهی تعداد زیادی آنالیز انجام داد. به علاوه اکثر گونه های آنیونی بر این سیستم مزاحمتی ایجاد نمی کنند و رفع اثر مزاحمت های کاتیونی با افزودن EDTA امکان پذیر است. بنابر این روش مذکور به عنوان روشی سریع، گزینش پذیر، تکرار پذیر و با حد تشخیص مناسب می تواند جهت تجزیه نمونه حقیقی بکار رود.

مراجع :

- 1- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. **2001**. Electrochemical Methods, Fundamental & applications, 2nd Ed.; John Wiley & Sons, New York.
- 2- Skoog, D.A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **1998**. Principles Of Instrumental Analysis., 5th Ed.; Sunders College Publishing Phyladelphia.
- 3- Nernst, W. **1888**. Z. Phys. Chem., 2, 613.
- 4- Nernst, W. **1889**. Z. Phys. Chem., 4, 129.
- 5- Plank, M. **1890**. Ann. Phys. Chem., N. F., 39, 161.
- 6- Plank, M. **1890**. Ann. Phys. Chem., N. F., 40, 561.
- 7- Ostwald, W. **1890**. Z. Phys. Chem., 6, 71.
- 8- Cremer, M. **1906**. Z. Biol., 47, 562.
- 9- Haber, F.; Klemensiewicz, Z. **1909**. Z. Phys. Chem., 67, 385.
- 10- Teorell, T. **1937**. Trans. Fraday Soc., 33, 1053.
- 11- Meyer, K. H.; Sievers, J. F. **1936**. Helv. Chim. Acta., 19, 649.
- 12- Meyer, K. H.; Sievers, J. F. **1936**. Helv. Chim. Acta., 19, 665.
- 13- Nikolskii, B. P.; Tolmacheva, T. A. **1937**. Zh. Fiz. Khim., 10, 504.
- 14- Sollner, K.; Sheam, G. M. **1964**. J. Am. Chem. Soc., 86, 1901.
- 15- Sollner, K.; Sheam, G. M. **1967**. Protoplasma, 63, 174.
- 16- Pungor, E.; Hallos-Rokosinyi, E. **1961**. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 27, 63.
- 17- Frant, M. S.; Ross, J. W. **1966**. Science, 154, 1553.
- 18- Ross, J. W. **1967**. Science, 156, 1378.
- 19- Moore, C.; Pressman, B. C. **1964**. Biochem. Biophys. Res. Commun., 15, 562.
- 20- Stefanac, Z.; Simon, W. **1966**. Chimia, 20, 436.
- 21- Chung, T. D.; Anson, F. C. J. **2001**. Electroanal. Chem., 508, 775.
- 22- Kessler, M. **1976**. Ion and enzyme electrodes, University Park Press, Baltimore.
- 23- Eisenman, G. **1969**. Glass Electrode for Hydrogen and other Cations, Dekker, New York.
- 24- Ovchinnikov, Y. A.; Invanov, V. T.; Shkrob, A. M. **1974**. BAA. Library 12, Active Complexones, Elsevier, Amesterdam.
- 25- Ciani, S. M.; Eisenman, G.; Szabo, G. J. **1969**. Membrane Biol., 1, 1, Pungor, E.; Toth, K. **1973**. Pure Appl. Chem., 36, 441.
- 26- Morf, W. E. **1981**. The Principles of Ion-selective Electrodes and of Membrane Transport, Elsevier, New York.
- 27- Thearell, T. **1935**. Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 33, 282.
- 28- Perry, M.; Label, El; Bloch, R. **1976**. J. Membr. Sci., 1, 223.
- 29- Karpfen, F. M.; Randles, J. E. B. **1953**. Trans. Fraday. Soc., 49, 823.
- 30- Handerson, L. J. **1921**. J. Biol. Chem., 46, 411.
- 31- Theorell, T. **1973**. Trans. Faraday. Soc., 1053.
- 32- Guggenheim, E. A. **1930**. J. Phys. Chem., 34, 1540.
- 33- Tohada, Kl; Umezawa, Y.; Yoshiyagawa, S.; Hashimoto, S.; Kawasaki, M. **1995**. Anal. Chem., 67, 570.
- 34- Meier, P. C.; Morf, W. E.; Laubli, M.; Simon, W. **1984**. Anal. Chim. Acta, 156, 1.
- 35- Schaller, U.; Bakker, E.; Spichiger, U. E.; Pretch, E. **1994**. Anal. Chem., 66, 3021.
- 36- Shoukry, A. F.; Ibrahim, H. **1989**. J. Electroanal. Chem.; 79, 272.
- 37- Bakker, E.; Meruva, R. K.; Pretsch, E.; Meyerhoff, M. E. **1994**. Anal. Chem., 66, 3021.
- 38- Godzekpo, V. P. Y.; Christian, G. D. **1984**. Anal. Chim. Acta, 164, 272.

- 39- Nicolsky, B. P. **1937**. Zh. Fiz. Khim., 10, 495.
- 40- Garrles, R. M.; Sato, M.; Thompson, M. E.; Truesdell, A. H. **1962**. Science, 135, 1045.
- 41- Bakker, E. 1996. J. Electrochem. Soc.; 143, L83. Rechnitz, G. A. **1973**. Pure Appl. Chem., 36, 457.
- 42- Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H. **1995**. Pure Appl. Chem., 67, 507.
- 43- Pungor, E.; Toth, K. **1969**. Anal. Chim. Acta, 47, 29. Stefanac, Z.; Simon, W. **1966**. Chimia, 20, 436.
- 44- Chnstian, G. D. **1994**. Analyst., 119, 2309.
- 45- Gvilbault, G. G.; Durst, R. A.; Frant, M. S.; Freiser, H. **1976**. Pure Appl. Chem., 48, 127.
- 46- Buhlmann, P.; Yajima, S.; Tohada, K.; Umezawa, K.; Nishizawa, S.; Umezawa, Y. **1995**. Electroanalysis, 7, 811.
- 47- Bakker, E.; Pretsch, E. **2001**. Anal. Chem.; 20, 11.
- 48- Buhlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. **1998**. Chem. Rev., 98, 1593.
- 49- Bakker, E.; Simon, W. **1992**. Anal. Chem., 64, 1805.
- 50- Sokalski, T.; Ceresa, A.; Fibbioli, M.; Zwickl, T.; Bakker, E.; pretsch, E. **1999**. Anal. Chem., 71, 1210.
- 51- Ceresa, A.; Sokalski, T.; Pretsch, E. **2001**. J. Electro anal. Chem., 501, 700.
- 52- Amemiya, S.; Buhlmann, P. **2000**. Anal. Chem., 72, 1618.
- 53- Sokalski, T.; Ceresa, A.; Zwickl, T.; Pretsch, E. **1997**. J. Am. Chem. Soc., 119, 11347.
- 54- Bakker, E.; Xu, A.; Pretsch, E. **1994**, Anal. Chim. Acta. 295, 263.
- 55- Schefer, U.; Ammann, D.; Pretsch, E.; Oesch, U.; Simon, W. **1986**. Anal. Chem., 58, 2282. Pioda, L. A. R.; Stankava, V.; Simon, W. **1969**. Anal. Lett., 2, 665.
- 56- Lindner, E.; Toth, K.; Pungor, E. **1988**. Dynamic Characteristics of Ion selective Electrodes., CRC Press, Boca Raton.
- 57- Uemasu, I.; Umezawa, Y. **1982**. Anal. Chem., 54, 1198. Frant, M. S. **1994**. Analyst, 119, 2293.
- 58- Schefer, U.; Ammann, D.; Pretsch, E., Oesch, U.; Simon, W. **1986**. Anal. Chem., 58, 2282.
- 59- Morf, W. E.; Simon, W. **1971**. Helv. Chim. Acta., 54, 2683.
- 60- Simon, W.; Morf, W. E.; Meier, P. Ch. **1973**. Struct. Bonding, 16, 113.
- 61- Stefanal, Z.; Simon, W. **1967**. Microchem. J., 12, 125.
- 62- Pioda, L. A. R.; Stankova, J.; Simon, W. **1969**. Anal. Lett., 2, 655.
- 63- Amman, D.; Morf, W. E.; Anker, P.; Meier, P. C.; Pretsch, E.; Simon, W. **1983**. ISE Rev., 5, 3.
- 64- Lai, M. T.; Shih, J. S. **1986**. Analyst, 111, 891.
- 65- Kamata, S.; Higo, H.; Kamibeppu, T.; Tanaka, I. **1982**. Chem. Lett., 287.
- 66- Kamata, S.; Yamasaki, K.; Higo, M.; Bhale, A.; Fukunga, Y. **1988**. Analyst, 113, 45.
- 67- Morf, W. E.; Amman, D.; Simon, W. **1974**. Chimia, 28.
- 68- Friendsdorf, H. K. **1971**. J. Am. Chem. Soc., 93, 600.
- 69- Koryta, J. **1990**. Anal. Chim. Acta, 233, 1.
- 70- Schaller, U.; Bakker, E., Spichiger, U. E.; Pretsch, E. **1994**. Anal. Chem., 66, 391. Pioda, L. A. R.; Wipf, H. K.; Simon, W. **1998**. Chimia, 22, 189.
- 71- Schaller, U.; Bakker, E.; Spichiger, U. E.; Pretsch, E. **1994**. Anal. Chem., 66, 391.
- 72- Engester, R.; Gehring, P. M.; Morf, W. E.; Spiciliger, U.; Simon, W. **1991**. Anal. Chem.; 63, 2285.
- 73- Rosatzin, T.; Bakker, E.; Suzuki, K.; Simon, W. **1994**. Anal. Chem., 66, 391.
- 74- Gchring, P. M.; Morf, W. E.; Welti, M.; Pretsch, E.; Simon, W. **1990**. Helv. Chim. Acta., 73, 203.

- 75- Rosatzin, T.; Bakker, E.; Suzuki, K.; Simon, W. **1993**. *Anal. Chim. Acta*, 208, 197.
- 76- Simon, M. A.; Kusy, R. P. **1993**. *Polymer*, 37m 5106.
- 77- Ammann, D.; Bissig, R.; Guggi, M.; Pretsch, E.; Simon, W.; Borawitz, I. J., Weiss, L. **1975**. *Helv. Chim. Acta.*, 58, 1535.
- 78- Born, M. S. **1920**. *Physk*, 1, 45.
- 79- Morf, W. E.; Simon, W. **1971**. *Helv, Chim. Acta.*, 54, 2683.
- 80- Oesch, U.; Simon, W. **1980** *Anal. Chem.*; 52, 692.
- 81- Armstrong, R. D.; Horai, G. **1990**. *Electrochim. Acta.*, 35, 1.
- 82- Armstrong, R. D.; Covington, A. K.; Proud, W. G. **1988**. *J. Electroanal. Chem.*, 257, 155.
- 83- Verpoorate, E. M. J.; Chan, A. D. C.; Harrison, D. **1993**. *J. Electroanalysis*, 5, 845.
- 84- Lindner, E. Toth, K.; Pungor, E. **1984**. *Anal. Chem.*; 56, 1127.
- 85- Rosatzin, T.; Bakker, E.; Suzuki, K.; Simon, W. **1998**. *Anal. Chim. Acta.*, 280, 197.
- 86- Frant, M. S.; Ross, J. W. **1970**. *Science*, 167, 987.
- 87- Pungor, E.; Lindner, E.; Graf, E.; Nigreis, Z. **1988**. *Anal. Chem.*, 60, 295.
- 88- Horvai, G.; Graf, E.; Toth, K.; Pungor, E.; Buck, R. P. **1986**. *Anal. Chem.*, 59, 2735.
- 89- Reinhoudt, D. V.; Engbersen, J. F. J.; Brozka, Z. Vanden Vlekkert, H. H.; Honing, G. W. N.; Hogterman, H. A. J.; Verkerk, V. H. **1994**. *Anal. Chem*, 66, 3618.
- 90- Worting, V. J.; Prince, P. K.; Bachas, L. G. **1991**. *Analyst*, 116, 581.
- 91- Ma, S. C.; Chariotakis, N. A.; Meyerhoff, M. E. **1988**. *Anal. Chem.*, 60, 2293.
- ۹۲- موسوی کوزه کنان، م و گلابی، م و روش های دستگاهی در الکترو شیمی، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس ۱۳۷۶.
- 93- Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2nd ED.; John Wiley & Sons, New York.
- 94- Reinmuth, W. H. **1957**. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6538.
- 95- Nicholson, R. S.; Sham, I. **1964**. *Anal. Chem.*, 36, 706.
- 96- Andrieux, C. P.; Saveant, J. M. **1978**. *J. Electroanal. Chem.*, 93, 763.
- 97- Andrieux, C. P.; Saveant, J. M. **1986**. *J. Electroanal. Chem.*, 205, 43.
- 98- Andrieux, C. P.; Blocmam, C.; Dumas – Bouchiat, J. M.; Mhalla, F.; Saveant, J. M. **1980**. *J. Electroanal. Chem.*, 113, 19.
- 99- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. **1997**. *Chemistry of elements*, 2 nd Ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford.
- 100- Price, D.; Chairmant, A. R.; Jaffee, I. **1967**. *Combust. Flame*, 73, 279.
- 101- Urbansky, E. T. **2000**. *Perchlorate in the Environment*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- 102- Schilt, A. A. **1979**. *Perchloric acid and Perchlorates*, Frederick Smith Chemical Company, Columbus, Ohio.
- 103- Beazuk, R. J.; Bolleter, W. T. **1997**. *Conductometric. Titration of Perchlorate with Tetraphenyl arsenium chloride*, *Anal. Chem.*, 39, 93.
- 104- Vogel, A. T. **1978**. *Text book of Quantitative Inorganic Analysis*, 14th Ed.; Langman, Lorida, P. 498.
- 105- Weiss, J. A.; stanbury, J. B. **1972**. *Biological fluida Anall. Chem.*, 44 619.
- 106- Gllago, M.; Valcarcel, M. **1985**. *Anal. Chim. Acta.*, 169, 161.
- Batjoens, P.; DeBrababander, H. F.; Tkindt, I. **1993**. *Anal. Chim. Acta.*, 275, 335.
- 108- Hseu, T. M.; Rechnitz, G. A. **1968**. *Anal. Lett.*, 1, 622.
- 109- Grekovich, A. L.; Materouva, E. A.; Belinskaya, F. A. **1971**. *Elektrokhimiya*, 7, 1275.
- 110- Sharp, M. **1972**. *Anal. Chim. Acta*, 62, 385.
- 111- Sharp, M. **1973**. *Anal. Chim. Acta*, 61, 99.
- 112- Fogg, A. G.; Pathan, A. S.; Burns, D. T. **1974**. *Anal. Chim. Acta*, 73, 220.
- 113- Wilson, A. C.; Pool, K. H. **1976**. *Talanta*, 23, 387.

- 114- Kataoka, M.; Kambara, T. **1976**. *J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 73, 279.
- 115- Hopirtean, E.; Pereda, M.; Liteanu, C. **1976**. *Chimia Analitica*(Warsaw, Poland), 21, 861.
- 116- Efstathiou, C. E.; Hadjiioannou, T. P. **1977**. *Anal. Chem.*, 47, 414.
- 117- Hopirtean, E.; Veress, E.; Muresan, V. **1977**. *Revue Roumaine de Chimie*, 22, 1243.
- 118- Hiiro, K.; KawaHara, A.; Tanaka, T. **1972**. *Anal. Chim. Acta*, 110, 321.
- 119- Goo, Z.; Yuan, Q.; sheng, H. **1981**. *Youji Huaxue*, 272, 259.
- 120- Pan, J.; Liu, Y. **1981**. *Fenxi Huaxue*, 9, 593.
- 121- Ni, P.; Du, X.; Wu, G. **1982**. *Fenxi Huaxue*, 10, 750.
- 122- Tamura, T.; Kataoka, M. **1984**. *Bunseki Kagaku*, 33, 591.
- 123- Geissler, M.; Kunze, R. **1986**. *Anal. Chim. Acta.*, 189, 245.
- 124- Hassan, S. S. M.; Elsaied, M. M. **1986**. *Talanta*, 33, 679.
- 125- Alegret, S.; Florido, A.; Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C. **1986**. *Quimica Analitica*, 5, 36.
- 126- Jain, A. K.; Jahan, M.; TyaGi, V. **1990**. 231, 69.
- 127- Masuda, Y; Liu, J.; Sekido, E. **1991**. *J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 313, 25.
- 128- Errachid, A.; Perez-Jimenez, C.; Casabo, J.; Eseriche, L.; Munoz, J. A.; Bratov, A.; Bausells, J. **1997**. *Sensors and Actuators B*, 43, 206.
- 129- Perez-Olmos, R.; Rios, A.; Mrtin, M. P.; Lapa, R. A. S.; Lima, J. L. F. C. **1999**. *Analyst*, 124, 27.
- 130- Kim, K. M.; An, H. H.; Kang, A. S. **1999**. *Memburein*, 9, 230.
- 131- Duan, Y. **2000**. *Fujian Fenxi Ceshi*, 9, 1310.
- 132- Sanchez-Pedreno, C.; Ortuno, J. A.; Hernandez. J. **2000**. *Anal. Chim. Acta.*, 415, 159.
- 133- Shamsipur, M.; Soleymanpour, A.; Akhond, M.; Sharghi, H.; Hasaninejad, A. R. **2003**. *Sensors and Actuators B*, 89, 9.
- 134- Lizondo-Sabater, J.; Segui, M. J.; Lloris, J. M.; Martinez-Manez, R.; Pardo, T.; Sanceron, F.; soto, J. **2004**. *Sensors and Actuators B*, 101, 20.
- 135- Bendikov, T. A.; Harmon, T. C. **2005**. *Anal. Chim. Acta.*, 551, 30.
- 136- Zanjanchi, M. A.; Aruand, M.; Akbari, M. Tabatabaeion, K.; Zaraei, G. **2006**. *Sensors and Actuators B*, 113, 304.
- 137- Rezaei, B.; Meghdadi, S.; Nafisi, V. **2006**. *Sensors and Actuators B*, Article in Press.
- 138- Ganjali, M. R.; Norouzi, P.; Faridbod, F.; Yousefi, M.; Nji, L.; Salavati-Niasari, M. **2007**. *Sensors and Actuators B*, 120, 494.
- 139- Soleymanpour, A.; Hanidi Asl, E.; Nabavizadeh, S. M. **2007**. *Sensors and Actuators B*, 120, 447.
- 140- Guy, R. G. **1977**. *Syntheses and Preparative Applications of Thiocyanates in Chemistry of Cyanates and Their Derivatives*, John Wiley, New York vol. II.
- 141- Mascini, M. **1972**. *Anal. Chim. Acta.*, 62, 29.
- 142- Hassan, S. S. M.; Elmosalamy, M. A. M. F. **1987**. *Analyst*, 112, 1709.
- 143- Gong, Y. T.; Won, M. S.; Shim, Y. B.; Park. S. M. **1996** *Electroanalysis*, 8, 356.
- 144- Sanchez-Pedreno, C.; Ortuno, J. A.; Mortinez, D. **1998**. *Talanta*, 47, 305.
- 145- Amini, M. K.; Shahrokhion, S.; Tangestaninejad, Sh. **1999**. *Anal. Chim. Acta.*, 402, 137.
- 146- Ganjali, M. R.; Poursaberi, T.; Basirpour, F.; Salavati-Niassari, M.; Yousefi, M.; Shamsipur, M. **2001**. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370, 1091.
- 147- Mazloarn Ardakani, M.; Ensafi, A. A.; Salavati-Niassari, M.; Mirhoseini Chahooki, S. **2002**. *Anal. Chim. Acta*, 462, 25.

- 148- Abbaspour, A.; Kamuabi, M. A.; Esrnaeilbeiy, A. R.; Kia, R. **2002**. *Talanta*, 57, 859.
- 149- Khorasani, 7. H.; Amini, M. K.; Motaghi, H.; Tangestaninejad, Sh.; Moghadam, M. **2002**. *Sensors and Actuators B*, 87, 448.
- 150- Yuan, R.; Wang, X. L.; Xu, L.; Chai, Y. Q.; Sun, Z. Y.; Huang, X. Q.; Li, Q. F.; Zhoo, Q.; Zhou, L. **2003**. *Electrochem. Commun.*, 5, 717.
- 151- Amini, M. K.; Rafi, A.; Ghaedi, M.; Habibi, M. H.; Zohory, M. M. **2003**. *Microchem. J.*; 75, 143.
- 152- Buhlmann, P.; Yahya, L.; Enderes, R. **2004**. *Electroanalysis*, 16, 943.
- 153- Sun, Z. Y.; Yuan, R.; Chai, Y. Q.; Xu, L.; Gan, X. X. **2004**. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378m 490.
- 154- Mazloun Ardakani, M.; Sadeghi, A.; Salavati-Niassari, M. **2005**. *Talanta*, 66, 837.
- 155- Mazloun Ardakani, M.; Salavati-Niassari, M.; Sadeghi, A. **2004**. *New J. Chem.*, 28, 595.
- 156- Dai, J.; Yuan, R.; Chai, Y.; An, L.; Zhong, X.; Liu, Y.; Tang, D. **2005**. *Electroanalysis*, 17, 1865.
- 157- Shamsipur, M.; Ershad, S.; Samadi, N.; Rezvani, A. R.; Haddadzadeh, H. **2005** *Talanta*, 65, 991.
- 158- Chai, Y. Q.; Dai, J. Y.; Yuan, R.; Zhong, X.; Liu, Y.; Tang, D. P. **2005**. *Desalination*, 180, 207.
- 159- Wong, F. C.; Chai, Y. Q.; Yuan, R.; Chen, C. H.; Dari, J. Y.; Xu, L. **2005**. *Chinese J. of Chemistry*, 23, 865.
- 160- Zamani, H. A.; Malekzadegan, F.; Ganjali, M. R. **2006**. *Anal. Chim. Acta*, 555, 336.
- 161- Erden, S.; Demirel, A.; Memon, S.; Yilmaz, M.; Canl, E.; Kilic, E. **2006**. *Sensors and Actuators B*, 113, 290.
- 162- Sequi, M. J.; Lizondo-Sabater, J.; Martines-Manez, R.; Sancenon, F.; Soto, J. **2006**. *Talanta*, 68, 1182.
- 163- Arvand, M.; Zanjanchi, M. A.; Heydari, L. **2006**. *Sensors and Actuators B*, Article in Press.
- 164- Holleman, A. F.; Wiberg, E. **2001**. *Inorganic Chemistry Academic Press, Sandiego*.
- 165- Curtius, J. **1889**. *Prakt. Chem.*, 39,707.
- 166- Adams, R.; Brown, B. K. **1947**. *Hydrazine Sulfate Organic Syntheses, Collective Volume1, P. 309*.
- 167- Day, A. C.; Whitini, M. C. *Acetone Hydrazone, Organic Syntheses Collective Volume 6, Page 10*.
- 168- Wiley, R. H.; Hexner, P. E. 3, 5 – *Dimethyl Pyrazole, Organic Syntheses, Collectiv Volume 4, Page 351*.
- 169- Friedman, L.; Litle, R. L.; Reichie, W. R. *p - Toluenesulfonyl Hydrazide, Orgonic Syntheses Collectiv Volume 5, Page 1055*.
- 170- Vieira, R.; Phom – Huu, c.; Keller, N.; Ledoux M. J. **2002** *Chem. Commun.*, 9, 954.
- 171- Sant, B. R.; Mukherji, A. K. **1959**. *Anal. Chim. Acta.*, 20, 476.
- 172- Morris, M. D.; lingane J. J. **1964**. *J. Electroanal. Chem.*, &, 85.
- 173- Michlmayr, m.; Sawyer, D. T. **1969**. *J. Electroanal. Chem.*, 23, 375.
- 174- Eisner, U.; Zemer, Y. **1972**. *J. Electroanal. Chem.*, 34, 81.
- 175-Zogal, J.; Munoz, E.; Ureta – Zanartu, S. **1982**. *Electrochim. Acta.*, 27, 1373.
- 176- Hou, J.; Taha, Z. **1988**. *Talanta*, 35, 965.
- 177- Wang, B.; Cao, X. **1991**. *J. Electroanal. Chem.*, 309, 747.
- 178- Hou, W.; Wong, E. **1992**. *Anal. Chim. Acta.*, 257, 275.
- 179- Gomez, R.; Orts, J. M.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. **1993**. *J. Electroanal. Chem.*, 358, 287.

- 180- Cao, X.; Wong, B.; Su, Q. **1993**. *J. Electroanal. Chem.*, 367, 211.
- 181- Peng, Q. Y.; Guorr, T. F. **1994**. *Electrochim. Acta.*, 39, 2629.
- 182- Scharf, U.; Grabner, E. W. **1996**. *Electrochim. Acta.*, 41, 233.
- 183- Wong, J.; Pamidi, P. V. A. **1996**. *Electroanalysis.*, &, 244.
- 184- Casella, I. G.; Guascito, M. R.; Salvi, A. M.; Desimoni, E. **1997**. *Anal. Chim. Acta.*, 333.
- 185- Golabi, S. M.; Noor – Mohammadi, F. **1998**. *J. Solid State Electrochem.*, 2, 30.
- 186- Golabi, S. M.; Zare, H. R. **1999**. *J. Electroanal. Chem.*, 465, 168.
- 187- Yong, M.; Li, H. L. **2001**. *Talanta*, 55, 479.
- 188- Pingarron, J. M.; Hernandez I. O.; Gonzalez – Cortes, A.; Yanez – Seden, P. **2001**. *Anal. Chim. Acta.*, 439, 281.
- 189- Golabi, S. M.; Zare, H. R.; Hmzehloo, M. **2001**. *J. Microchemical*, 69, 111.
- 190- Pournaghi – Azar, M. H.; Sabzi, R. **2003**. *J. Electroanal. Chem.*, 543, 115 .
- 191- Li, X.; Zhang, S.; Sun, C. **2003**. *J. Electroanal. Chem.*, 553, 139.
- 192- Abbaspour, A.; Kamyabi, M. A. **2005**. *J. Electroanal. Chem.*, 576, 73.
- 193- Ensafi, A.; Mirmomtaz, E. **2005** *J. Electroanal. Chem.*, 583, 176.
- 194- Zare, H. R.; Nasirizadeh, N. **2006**. *Electroanalysis.*, 18, 507.
- 195- Yang, C. C.; Kumor, A. S.; KUO, M. C.; Chien, S. H.; Zen, J. M. **2005**. *Anal. Chim. Acta.*, 554, 66.
- 196- Ozoemena, K. I.; Nyokong, T. **2005**. *Talanta.*, 67, 162.
- 197- Pinter, J. S.; Brown, k. L.; De Young P. A.; Peaslee, G. F. **2006**. *Talant.*, Article Inpress.
- 198- Jayasri, D.; Narayanan, S. S. **2006**. *J. Hazardous Materials*, Article Inpress.
- 200- Zare, H. R.; Nasirizadeh, N. **2006**. *Electrochim. Acta.*, Article Inpress.
- 201- Naeimi, H. ; Robiei, K. ; Salimi, F. **2006**. *Dyes and pigments*, in press.
- 202- Naeimi, H. ; Robiei, K. ; Salimi, F. **2006**. *Dyes and pigments*, in press
- 203-Whiston, T. G.; Cherry, G. W. **1962**. *Analyst*, 87, 819.
- 204- Mayer, A.; Bradswan, G. **1952**. *Analyst.*, 77, 476.
- 205- Svankatenarh, K.; Raghav, S. V. **1955**. *Anal. Chim. Acta.*, 13, 79.
- 206- Onishi, H. **1986**. *Photometric Determination of Trace of Metals. Part II a : Individual Metals. Aluminium to Lithium*, Wiley, New York, P784; **1989**. *Part II b: Individual Metals. Magnesium to Zinc*, Wiley, New York, P 360.
- 207- Shiu, K. K.; Cham, O. Y. **1989**. *J. Electroanal. Chem.*, 262, 145.
- 208- Shiu, K. K.; Chan, O. Y. **1995**. *J. Electroanal. Chem.*, 388, 45.
- 209- Benerji, S. K.; Dey, A. K. **1967**. *J.Sci. Indion Res.*, 208, 365.
- 210-Yampoiskii, M. A.; Gen, L. I.; Tyutnnikona, P. D., *Mauchu Trans. Kursh Gos Ped. Int.*, 23 (**1974**) 185; *Chem. Abstr.* 82(**1975**) 65087.
- 211- Zhang, J.; Anson, F. **1993**. *J. Electroanal. Chem.*, 353, 265.
- 212- Gill, R.; Stonehill, H. I. **1845**. *J. Chem., Soc.*, 1845.
- 213- Komorsky – Lovric, S.; **1996**. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 356, 306.