

فهرست مطالب

- چکیده..... ۱
- ۲-۴- گسترهی اندازهگیری..... ۲
- ۳-۵- زمان پاسخ دهی..... ۳
- ۳-۶- حد تشخیص..... ۵
- ۳-۶-۱- حد تشخیص پائینی (LDL)..... ۶
- ۳-۶-۲- حد تشخیص بالایی (UDL)..... ۸
- ۳-۷- وسایل قرائت دادهها و پردازش آنها..... ۸
- ۳-۸- روشهای تجزیه نمونه..... ۱۰
- ۳-۸-۱- اندازهگیری مستقیم..... ۱۰
- ۳-۸-۲- روشهای افزایشی..... ۱۰
- ۳-۸-۳- تیتراسیون..... ۱۱
- ۳-۹- منابه خط در اندازهگیری با ISE_s ۱۲
- ۳-۱۰- ویژگیهای غشاء..... ۱۴
- ۳-۱۰-۲- طول عمر الکتروود..... ۱۵
- ۳-۱۱- اجزای اصلی به کار رفته در یک اندازهگیری با الکتروود یون گزین..... ۱۶
- ۲) الکتروود یون گزین یا الکتروود حسگر :..... ۱۷
- ۳) دستگاه قرائت پتانسیل سلول..... ۱۸

- ۲۰.....۱۴-۳ محدودیت‌های الکترودهای یون گزین :.....
- ۲۱.....۱-۴ مواد، وسایل و دستگاههای مورد استفاده.....
- ۲۲.....۲-۴ روش ساخت غشاء و چگونگی آماده‌سازی آن.....
- ۲۳.....۳-۴ اندازه‌گیری emf.....
- ۲۴.....۴-۴ آزمایش‌های مقدماتی پتانسیومتری.....
- ۲۵.....۵-۴ بهینه‌سازی اجزای غشاء.....
- ۲۷.....۱-۵-۴ بررسی تأثیر مقدار یونوفور بر عملکرد الکتروود.....
- ۲۸.....۲-۵-۴ بررسی تأثیر نوع پلاستی سایزر بر پاسخ الکتروود.....
- ۲۹.....۳-۵-۴ بررسی تأثیر مقدار پلاستی سایزر بر عملکرد الکتروود.....
- ۳۰.....۴-۵-۴ تأثیر نوع افزودنی بر عملکرد الکتروود.....
- ۳۱.....۱-۵-۵-۴ تأثیر مقدار ماده افزودنی بر عملکرد الکتروود.....
- ۳۲.....۲-۵-۵-۴ تأثیر مقدار ماده‌ی افزودنی بر مقاومت الکتریکی غشاء.....
- ۳۳.....۶-۴ زمان آماده سازی الکتروود.....
- ۳۴.....۷-۴ منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص الکتروود.....
- ۳۵.....۸-۴ بررسی تکرارپذیری روش ساخت الکتروود.....
- ۳۶.....۹-۴ روش بررسی تأثیر PH.....
- ۳۷.....۱۰-۴ روش بررسی زمان پاسخ دهی الکتروود.....
- ۳۸.....۱۱-۴ الگوی برگشت پذیری پاسخ الکتروود.....

٤-١٢- تعیین ضریب گزینش پذیری الکتروود.....٤٠

٤-١٣- تأثیر حضور حلالهای غیر آبی (آلی).....٤١

منابع انگلیسی :.....٤٥

چکیده :

در این تحقیق، یک الکتروود غشایی PVC برای یون استرانسیم II بر پایه bis(N-salicyliden-4,4'-diamino diphenyl) Methane به عنوان یوفوفور تهیه شد. این الکتروود، پاسخ نرنستی به یونهای استرانسیم II در گستره (PH=5.0-8.0) و محدوده غلظتی 1.0×10^{-4} تا 1.0×10^{-1} مولار با شیب نرنستی 29.6 ± 2 mv/decade نشان می‌دهد که این الکتروود را می‌توان بدون فراجهدت در محیط دی اکسان (تا ۱۵٪) به کار برد. ضرایب گزینش پذیری برای یون استرانسیم II به عنوان گونه آزمایشی نسبت به یونهای مختلف با استفاده از روش پتانسیل الحاقی (MPM) ارزیابی شد.

واژه کلیدی : الکتروود غشایی PVC و استرانسیم II و ضرایب گزینش پذیری و bis (N-Salicylidene-4,4'-diamino diphenyl) Methane.

۳-۴- گستره‌ی اندازه‌گیری^۱

گستره اندازه‌گیری، در الکترودهای یون گزین محدوده‌ای است که ما بین دو حد تشخیص بالا و پائین قرار دارد که در آن محدوده الکتروود مطابق رابطه نرنست پاسخ می‌دهد.

فرض کنید که آینون‌های استخراج شده در داخل فاز غشاء پایداری زیادی نداشته باشند و در برخی از موارد زوج یون‌های غیر ویژه‌ای در الکتروود تشکیل می‌گردند. پس عملاً می‌توان تصور نمود که حد تشخیص بالا به عوامل زیر وابسته است :

۱ - ثابت پایداری کمپلکس کاتیون - یونفور

۲ - چربی دوستی کاتیون استخراج شده

۳ (غلظت گونه‌های موجود در نمونه

حد تشخیص پائین همه در الکترودهای کاتیون گزین تحت تأثیر عواملی قرار می‌گیرند. عواملی که در تعیین گستره‌ی اندازه‌گیری یک الکتروود با غشای مایع مؤثر هستند عبارتند از :

۱ (هر چه پایداری کمپلکس بین یون مزاحم با حامل بیشتر باشد، گستره اندازه‌گیری وچکتر می‌شود.

۲ (غلظت‌های بالای حامل و ماتریس غشایی که کاتیون‌های مزاحم و آینون‌های استخراج شده را پایدار نکنند، گستره اندازه‌گیری را افزایش می‌دهند.

^۱ - Measuring rang

۳) پلاستی سائزرهای متفاوت باعث ایجاد تفاوتی در گستره اندازه‌گیری الکترودها می‌شوند. پارامتر اصلی که در مورد حلال‌ها مؤثر می‌باشند، ثابت دی الکتریک آنها است. این ثابت روی راندمان استخراج یونها به درون غشاء بسیار مؤثر است.

۳-۵- زمان پاسخ دهی^۱

از ویژگیهای مهم دیگری که در مورد الکترودهای یون‌گزين مطرح می‌شود، زمان پاسخ دهی الکتروده است. که بر طبق تعریف آیوپاک، زمان پاسخ دهی عبارت است از مدت زمانی که طول می‌کشد تا پتانسیل سلول در موقعی که غلظت ده مرتبه تغییر می‌کند برابر با $\pm 1m$ مقدار پتانسیل تعادلی مورد نظر برسد [141]. بر طبق آخرین قرارداد، زمان پاسخ دهی، مدت زمانی است که پس از آن شیب منحنی زمان / پتانسیل در برابر تغییر غلظت به میزان ده مرتبه به مقدار حدی^۲ خود می‌رسد. ممکن است زمان پاسخ دهی بقدری کوتاه باشد که وسایل الکترونیکی قادر به اندازه‌گیری آن نباشند، این حالت هنگامی رخ می‌دهد که الکترودهای به کار رفته مانند، میکرو الکترودها، امپدانس بالایی داشته باشند.

فرآیندهای زیر می‌توانند روی تعیین زمان پاسخ دهی مؤثر باشند. [113]

۱) مبادله یون در فصل مشترک غشاء و محلول

۲) تعادلات کنترل شده توسط انتشار بین نمونه با بخش آبی مرز فازی

۳) تعادلات کنترل شده توسط انتشار بین قسمت غشایی مرز فازی با توده غشاء

¹ - Response time

² - Limiting value

مورد سوم مثنی ثمر می‌باشد که غشای مورد استفاده از جنس لاستیک سیلیکونی غیر پلاستیزه^۱ باشد.

عوامل مؤثر بر روی زمان پاسخ دهی بطور کلی عبارتند از :

۱) نوع غشاء : غشای شیشه‌ای و غشای جامد نسبت به غشاهای حساس به گاز، زمان پاسخ دهی بسیار کوتاه‌تری دارند. با این وجود، حتی در مورد کندترین غشاها هم زمان پاسخ دهی از ۳ دقیقه تجاوز نمی‌کند.

۲) میزان تغییر غلظت : هر چه تغییرات غلظت بیشتر باشد، زمان پاسخ دهی هم طولانی‌تر می‌شود.

۳) حجم کلی نمونه و سرعت هم زدن محلول. هر چه حجم نمونه کمتر و سرعت هم زدن محلول بالاتر باشد، فرمان پاسخ دهی کوتاه‌تر خواهد بود. هم زدن سریع بخصوص در فعالیتهای کم، از طریق کاهش ضخامت لایه انتشار، زمان پاسخ دهی را کوتاه‌تر می‌کند.

۴) نحوه تغییر غلظت : وقتی الکتروود بین دو ظرف حاوی یون‌های یکسان، با غلظت‌های متفاوت قرار داده شود بخاطر همگن بودن هر دو محلول پاسخ الکتروود سریع است، زیرا بخشی از محلول که در تماس با الکتروولیت قرار دارد، نماینده کل محلول است. ولی اگر الکتروود را رد محلولی فرو برده و بخواهیم با افزایش حلال، محلول ده برابر رقیق کنیم، زمان پاسخ دهی الکتروود بسیار طولانی خواهد بود، زیرا در این حالت علاوه بر زمان پاسخ دهی، مدت زمانی نیز صرف همگن شدن محلول می‌شود. در ضمن ذکر این نکته لازم و ضروری است که حضور یون‌های مزاحم نیز می‌تواند زمان پاسخ‌دهی را افزایش دهد.

¹ - Non – Plasticized silicon rubber

۵) افزایش دما: باعث پاسخ دهی سریع و کاهش زمان پاسخ دهی می‌گردد، زیرا زمان لازم جهت به تعادل رسیدن محلول پس از تغییر ده برابری در غلظت، کوتاه‌تر می‌شود.

۶) قطبیت حلال بکار رفته در غشاء: هر قدر حلال غیر قطبی‌تر باشد هم استخراجی^۱ یونها کاهش می‌یابد در نتیجه زمان پاسخ دهی غشاء همه کاهش می‌یابد.

۷) غلظت سایت‌های آنیونی در غشاء: هر چه این عامل بالاتر باشد هم استخراجی کاهش یافته، پس زمان پاسخ‌دهی غشاء هم کم می‌شود.

۸) یون‌های مزاحم: عاملی که زمان پاسخ دهی را افزایش می‌دهد وجود یونهای مزاحم می‌باشد. البته باید توجه داشت که عوامل فوق به خود الکتروود مربوط می‌شوند و ممکن است عواملی در سایر وسایل بکار رفته در سنجش‌ها مثل میلی ولت متر وجود داشته باشد که حتی پس از به تعادل رسیدن غشاء، باز هم نیازمند زمانی جهت نشان دادن پاسخ تعادلی باشد.

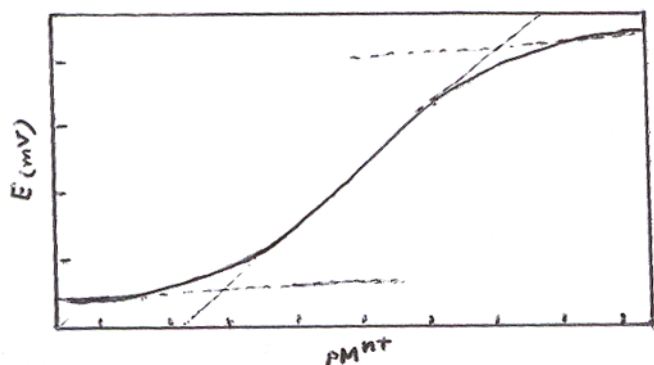
۳-۶- حد تشخیص

هر الکتروود یون‌گزین دارای دو حد تشخیص پائینی و بالایی می‌باشد. این دو حد مانند دو غلظت حدی هستند که الکتروود در فاصله میان آن دو دارای پاسخ نرنستی است و در خارج از آن دو محدوده شروع به انحراف معنی داری نسبت به شیب نرنست می‌کند. این دو نقطه معمولاً در گستره‌هایی از غلظت ظاهر می‌شوند که الکتروود در آن شروع به از دست دادن حساسیت خود نسبت به یون اصلی می‌نماید.

^۱ - Coextraction

بر اساس نظریه آیوپاک در سال ۱۹۷۶، برای تعیین نمودن حدود تشخیص بالایی و پائینی، قسمتهای خطی منحنی کالیبراسیون را همانگونه که در شکل (۳-۵) نشان داده شده است برون-یابی کرده و با به دست آوردن غلظت‌های معادل نقاط حاصل از برون‌یابی^۱، حدود تشخیص را به دست می‌آورند.

این روش برای کاربردهای عمومی روش آیوپاک سودمند است، زیرا روشی پذیرفته شده و ساده می‌باشد و از این راه می‌توان نتایج بهتری محققین مختلف را با هم مقایسه نمود.



شکل ۳-۵- تعیین حد تشخیص پائینی و بالایی برای یک الکتروود یون گزین به روش آیوپاک

۳-۶-۱- حد تشخیص پائینی (LDL)^۲

دو دلیل عمده برای انحراف از شیب نرنستی در مقادیر فعالیت (غلظت) پائین بودن یون اولیه وجود دارد که عبارتند از:

(۱) اختلال در فعالیت نمونه در سطح تماس غشاء به وسیله غشای آلی

^۱ - Detection Limit

^۲ - Lower Detection limit

۲) مزاحمت یون‌های همراه نمونه

مهمترین دلیل برای مشاهده اثر اول رها شدن مقادیر کم یون اولیه از غشاء به محلول می‌باشد. این مهاجرت باعث افزایش موضعی فعالیت یون اولیه در سطح تماس می‌شود، در چنین حالتی فعالیت یون در سطح الکتروود بطور محسوسی بیشتر از توده محلول می‌شود، به همین دلیل پاسخ الکتروود نسبت به تغییرات فعالیت نمونه کمتر می‌شود. برای حل این معضل و پائین آوردن حد تشخیص پائینی، برخی از بافر یون^۱ استفاده کرده‌اند [143,142]. این بافر به بهترین شکل با یون‌های آنالیت نشت شده از غشاء تشکیل کمپلکس می‌دهد.

مروزه روشی مورد توجه است که در آن به وسیله حد تشخیصی تا 10^{-12} M و پائین‌تر نیز قابل تعیین است [144].

اساس این روش اینطور است که غلظت یون اولیه در محلول درونی را در حد بسیار پائین (با افزودن عامل کمپلکس دهنده‌ای مانند EDTA) و غلظت یون مزاحم را در حد بالا نگه می‌دارند. اگر غلظت یون مزاحم نیز پائین باشد، این اثر مشاهده نخواهد شد. در این شرایط گرادیان یون-های مورد مطالعه به سمت محلول درونی خواهد بود و بنابراین مشکل نشست یون اولیه از محلول درونی به درون محلول مورد آزمایش برطرف خواهد شد. البته کارهای نظری و مدل سازی نیز در این زمینه انجام شده است.

در مورد حالت دوم که، برای اکترودهای یون گزین با گزینش پذیری محدود مطرح می‌شود، یونهای مزاحم با یون‌های اصلی رقابت کرده و در سنجش پتانسیل مربوط به یون اصلی مزاحمت ایجاد می‌کنند.

^۱ - Ion Buffer

در این حالت حد تشخیص پائینی به ضرایب نیکولسکی و فعالیت یون مزاحم بستگی دارد زیرا :

(۴۲-۱)

$$a_{I(IDL)} = K_{I,J}^{P,T} a_J^{ZI/ZI}$$

۳-۶-۲- حد تشخیص بالایی (UDL)^۱

دلیل وجود حد تشخیص بالایی، بعلت هم نفوذی یون اصلی و یون‌های مزاحم به درون غشاء است که این پدیده در غلظت‌های بالا اهمیت پیدا می‌کند. در این حالت غشاء نفوذپذیری انتخابی^۲ خود را از دست داده و این پدیده با افزایش پایداری کمپلکس بین یون اصلی و همچنین با افزایش چربی دوستی آینون‌های نمونه مساعدتر می‌شود. مثلاً در مورد الکترودهای کاتیون گزین، با افزایش غلظت نمونه به دلیل تشکیل زوج یون‌های احتمالی، آینون‌های موجود در نمونه نیز به همراه کاتیون‌های مورد نظر وارد غشاء می‌گردند.

۳-۷- وسایل قرائت داده‌ها و پردازش آنها

از وسایل مدرج عقربه‌دار برای قرائت پاسخ در PH مترهای اولیه استفاده می‌شد که این سیستم-ها دارای تفکیک^۳ ۱-۲ میلی ولت بودند. همانطور که می‌دانیم، در اندازه‌گیری غلظت یونی، یک میلی ولت تغییر پتانسیل به ترتیب موجب ۴ و ۸ درصد تغییر، به ترتیب در غلظت اندازه‌گیری شده یون‌های یک ظرفیتی و دو ظرفیتی می‌شود بنابراین لازم است تا از سیستم اندازه‌گیری دقیق‌تری استفاده شود.

¹ - Upper Detection limit

² - Perm- Selectivity

³ - Resolution

امروزه از سیستم‌های دیجیتالی (رقمی) با قدرت تفکیک $0/1 - 0/01$ میلی ولت استفاده می‌شود. این سیستم به تجزیه‌گر این امکان را می‌دهد تا پتانسیل را با صحت بیشتری بخواند و یا اندازه‌گیری نماید.

با این سیستم‌ها تجزیه‌گر مجبور است عمل لگاریتم‌گیری و رسم منحنی کالیبراسیون را خود انجام دهد.

پیشرفت عمده بعدی با معرض میکروپرسورها اتفاق افتاد. برنامه‌های ساده، شیب و عرضی از مبده^۱ را از داده‌های کالیبراسیون محاسبه کرده و سپس از آنها برای تعیین غلظت نمونه استفاده می‌کنند. در این سیستم تنها کافی است تا تجزیه‌گر غلظت استانداردها را وارد کرده و پتانسیل را بخواند، سپس الکتروود را درون محلول نمونه برده و غلظت نمونه را بخواند.

اخیراً توسعه Interface های رایانه‌ای انقلابی در زمینه جمع‌آوری و پردازش داده‌های ISE های بوجود آورده است در ضمن اکنون نرم افزارهای پردازش داده‌ها در دسترس است و اعمالی از قبیل : تنظیم سخت افزارها، اندازه‌گیری علامت^۲، کالیبراسیون، محاسبه غلظت نمونه، نمایش، گزارش و بایگانی نتایج و راهنمایی تجزیه‌گر را انجام می‌دهند.

ارائه Interface های دو کانالی امکان اندازه‌گیری هم زمان PH و غلظت یون را مزاحم ساخته است و در حال حاضر سیستم‌های ۴-۸ کاناله موجود است. با این سیستم می‌توان چند جزء را به طور همزمان اندازه‌گیری کرد. اشکال کار این است که در محیط‌های پیچیده [حاوی چند جزء] پاسخ الکتروود یون گزین تغییر می‌کند و برای کار با این سیستم‌ها باید دقت بیشتری کرد.

¹ - Intercept

² - Signal

۳-۸- روشهای تجزیه نمونه

معمولاً تکنیک‌های تجزیه‌ای متفاوتی در اختیار تجزیه‌گر است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد :

۳-۸-۱- اندازه‌گیری مستقیم^۱

این تکنیک ساده‌ترین و پرکاربردترین روش است. ابتدا به کمک چند محلول استاندارد منحنی کالیبراسیون رسم می‌گردد و سپس الکتروود یون‌گزين مستقیماً به درون محلول نمونه فرو برده می‌شود و از منحنی کالیبراسیون غلظت محلول محاسبه می‌شود. مزیت عمده این روش آن است که تعداد زیادی نمونه را می‌توان در مدت زمانی کم بدون نیاز به کالیبراسیون مجدد و یا محاسبات پیچیده تعیین مقدار کرد.

۳-۸-۲- روش‌های افزایشی^۲

سه روش افزایشی، افزایش استاندارد^۳، افزایش نمونه^۴ و تفریق استاندارد^۵ وجود دارد. تفاوت اساسی این روش‌ها با روش اندازه‌گیری مستقیم (یا پتانسیومتری مستقیم) این است که در این روش‌ها بیستی حجم‌هایی مشخص را نمونه و استاندارد با هم مخلوط شوند. همچنین، قبل از آغاز تجزیه نمونه و اختلاط آن با حجم‌های مشخصی از محلول استاندارد، باید غلظت تقریبی نمونه مشخص گردد و غلظت محلول استاندارد باید بالا باشد و حجم زیادی از نمونه مخلوط باشد.

¹ - Direct Measurement
² - Incremental Methods
³ - Standard Addition
⁴ - Sample Addition
⁵ - Standard Subtraction

در این روش نیازی به منحنی کالبراسیون نیست. در این روش‌ها برای نمونه‌هایی که بافت شیمیایی پیچیده‌ای دارند توصیه می‌شود.

در روش تفریق استاندارد نیز رسم منحنی کالبراسیون ضروری نیست و اساس روش بدین صورت است که الکتروود و جدولی از کنشگر که حاوی یون مورد نظر است و نیز به درون محلولی از واکنشگر^۱ که حاوی یون مورد نظر است و نیز به درون محلولی را واکنشگر که با نمونه واکنش می‌دهد فرو برده می‌شود. این روش در موارد زیر کاربرد دارد :

(۱) مقدار نمونه کم باشد.

(۲) نمونه‌هایی که آماده سازی و تهیه استاندارد برایشان مشکل است.

(۳) برای نمونه‌های بسیار ویسکوز و غلیظ

در این روش نسبت استوکیومتری بین استاندارد و نونه شناخته شده باشد.

۳-۸-۳- تیتراسیون

دسته‌ای از روشهای تجزیه‌ای هستند که غلظت نمونه با افزایش مقادیر مشخص از واکنشگر که با نمونه واکنش می‌دهد مشخص می‌گردد. از الکتروود یون گزین می‌توان برای تشخیص نقطه پایانی کمک گرفت زیرا کدورت^۲ و رنگ محلول تأثیری بر پاسخ الکتروود ندارد. این روش دقت بیشتری نسبت به روش اندازه‌گیری مستقیم داشته ولی از طرف دیگر وقت گیرتر نیز می‌باشد.

که این تیتراسیون به چهار طریق می‌تواند انجام پذیر باشد :

^۱ - Reagent

^۲ - Turbidty

۱ - تیتراسیونهای رسوبی پتانسیل سنجی

۲ - تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

۳ - تیتراسیونهای خنثی سازی

۴ (تیتراسیون اکسایش / کاهش

۳-۸-۴- روش تیتراسیون غیر مستقیم :

چهارمین روی تجزیه نمونه روش تیتراسیون غیر مستقیم است. این روش هنگامی به کار گرفته می‌شود که الکتروود یون‌گزینه برای آنالیت مربوط وجود نداشته باشد. در این روش الکتروود، واکنشگری را که قبل از تیتراسیون به نمونه افزوده شده است و به آن حساس است اندازه‌گیری می‌کند.

۳-۹- مناب‌خط در اندازه‌گیری با ISE_S

سه مشکل عمده هنگام اندازه‌گیری با ISE_S وجود دارد که عبارتند از :

(۱) مزاحمت یونهای همراه (۲) اثر قدرت یونی محلول (۳) انحراف در پتانسیل الکتروودها

البته عوامل دیگری همچون دما و PH نیز می‌توانند منبع خط در اندازه‌گیریها باشند. ISE_S اختصاصی عمل نمی‌کنند و به برخی از یونهای دیگر نیز پاسخ می‌دهند. در بسیاری از موارد باید یونهای مزاحم را به روشهایی (همچون ترسیب یا تشکیل کمپلکس) از محیط عمل خارج کرد تا اندازه‌گیری دقیقی داشته باشیم این عمل وقتگیر و مشکل‌زا است و بیشتر تجزیه‌گرها از انجام آن خودداری می‌کنند.

قدرت تشخیص ISEs بین یون‌های مختلف را با ضریب‌گزینش پذیری بیان می‌کنند.

ISEs غلظت یون‌های در حال تعادل در سطح غشاء را اندازه‌گیری می‌کنند. در محلول‌های رقیق غلظت مستقیماً در ارتباط با تعداد کل یونهای موجود در محلول است. در غلظت‌های بالاتر، بر هم‌کنش‌های بین یونی مانع مهاجرت و تجمع یون اولیه در سطح غشاء می‌شود. بنابراین پتانسیل اندازه‌گیری شده کمتر از حد انتظار است.

غلظت مؤثر اندازه‌گیری شده در سطح کشور در فعالیت^۱ یون مورد نظر و نسبت فعالیت به غلظت را ضریب فعالیت می‌گویند. با افزایش قدرت یونی ضرایب فعالیت کوچکتر شده و اختلاف بین فعالیت و غلظت بیشتر می‌شود. این اثر باعث دو مشکل عمده در اندازه‌گیری با ISEs می‌شود:

۱ - در هنگام رسم منحنی کالیبراسیون با واحد غلظت، در غلظت‌های بالا منحنی از حالت خطی خارج می‌شود و به منظور توصیف دقیق و صحیح نتایج باید نقاط بیشتری در منحنی کالیبراسیون به کار برد.

۲ - در هنگام اندازه‌گیری نمونه علاوه بر یون مورد نظر یون‌های همراه نیز وجود دارند در حالیکه در هنگام رسم منحنی کالیبراسیون همراه استاندارد یون مزاحم وجود ندارد.

اثر انحراف پتانسیل را می‌توان به سادگی به اندازه‌گیری مکرر چند محلول استاندارد در زمان‌های مشخص دید.

نتایج نشان می‌دهد که شیب آنها تقریباً ثابت باقی می‌ماند ولی مقادیر پتانسیل انحراف منحنی دارد. البته این انحراف هنگامی مشهود است که الکتروود به دفعات مختلف در محلول غلیظ یون

^۱ - Activity

مورد نظر فرو برده شود. فرو بردن و در آوردن مکرر الکتروود یون گزین در محلول‌های متفاوت منجر به اثرات هیستریکی^۱ می‌شود که شدت آن بستگی به غلظت‌های نسبی محلول جدید و قدیم دارد. بنابراین، با شناخت این اثرات، نباید انتظار داشت که برای یک غلظت مشخص، در دو بار اندازه‌گیری متوالی دو پتانسیل یکسان خواند. البته سهم انحراف پتانسیل در دقت و اندازه‌گیری با ISEs کم بوده اما در اندازه‌گیری‌های دقیق باید به این اثر نیز توجه داشت.

دو عامل PH و دما نیز تأثیر زیادی بر پاسخ الکتروود یون - گزین دارند. اما در حین اندازه‌گیری باید کاملاً ثابت باشند. زیرا هر یک درجه سانتی‌گراد تغییر در دمای نمونه باعث بیشتر از ۴ درصد خطا می‌شود. گاهی اوقات لازم است تا آنالیت با تنظیم PH به شکل مورد اندازه‌گیری تبدیل شود (همچون آمونیاک). خطا در تنظیم PH موجب خطا در اندازه‌گیری آنالیت می‌شود.

۳-۱۰- ویژگی‌های غشاء

یکی از ویژگی‌های قابل توجه الکتروودهای یون - گزین، محدوده اندازه‌گیری PH می‌باشد. محدوده اندازه‌گیری PH محدوده‌ایست که پتانسیل غشاء در آن محدوده از PH، مستقل از غلظت H_3O^+ بوده و تغییرات PH در آن محدوده بر کارایی الکتروود اثری ندارد. برای بدست آوردن این محدوده، محلول‌هایی از نمونه مورد نظر که غلظت یکسانی را دارند تهیه کرده و PH آنها را روی مقادیر متفاوتی تنظیم می‌کنیم.

سپس پتانسیل این محلول‌ها را توسط الکتروود یون گزین مورد نظر اندازه می‌گیریم. بدین ترتیب محدوده‌ای از PH که در آن الکتروود دارای پتانسیل نسبتاً ثابتی است به عنوان محدوده PH الکتروود می‌باشد.

^۱ - Hysteresis Effects

۳-۱۰-۲- طول عمر الکتروود

ویژگی دیگری از غشاء که برای ارزیابی کارآیی آن اهمیت دارد طول عمر غشاء می‌باشد طول عمر الکتروود مدت زمانی است که الکتروود می‌تواند رفتار نرنستی خود را در یک مدت زمان معین حفظ کند.

و همچنین تعریف دیگر آن عبارتست از مدت زمانی که غشاء بدون تغییر قابل توجهی نسبت به فعالیت گونه مورد نظر پاسخ صحیح می‌دهد.

عواملی که طول عمر الکتروود را محدود می‌کنند معمولاً عواملی مانند از دست دادن پلاستی سایزر یا حلال غشاء، یونوفور یا حامل یونی و یا مکانهای یونی از فیلم یا غشاء پلیمری موجود در غشاء می‌باشد که از طریق نشت به داخل نمونه صورت می‌گیرد. این عوامل باعث جابجایی تعادل موجود در الکتروود یون گزین شده و باعث کم شدن گزینش پذیری و حساسیت غشاء می‌شود. در بیشتر موارد طول عمر غشاء زمانی است که غلظت یونوفور به کمتر از غلظت مکانهای یونی در غشاء برسد. در غشاهایی که سایت‌های یونی افزوده شد ندارند و مکانهای یونی از ناخالصیهای موجود تأمین می‌شود، کاهش صد برابری غلظت هم معمولاً تأثیر زیادی در گزینش پذیری و شیب مشاهده شده ندارد. [145]

۳-۱۱- اجزای اصلی به کار رفته در یک اندازه‌گیری با الکتروود یون گزین

بدون در نظر گرفتن شرایط نمونه، اجزای ضروری سیستم اندازه‌گیری با ISE برای روشهای پتانسیومتری عبارتند از:

(۱) الکتروود مرجع

۲) الکتروود حسگر (یون گزین)

۳) پتانسیومتر یا دستگاه قرائت پتانسیل سلول

۴) محلول نمونه‌ای که باید اندازه‌گیری شود.

۱) الکتروود مرجع: الکتروود مرجع ایده‌آ پتانسیلی دارد که دقیقاً معلوم و ثابت است و نسبت به ترکیب محلول آنالیت غیر حساس است. علاوه بر این، الکتروود مرجع باید مقاوم باشد، به سهولت شوار شود و بر اثر عبور جریانهای کوچک پتانسیل آن باید ثابت باقی بماند.

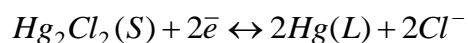
الکتروود هیدروژن استاندارد الکتروود مرجع جهانی برای گزارش پتانسیل نسبی نیم سلولهاست. جریان گاز مورد نیاز برای عمل الکتروود هیدروژن تا حدی خطرناک است و تهیه و نگهداری سطوح پلاتین داده شده مشکل خواهد بود در نتیجه اغلب، الکتروودهای مرجع ثانویه مناسبتری جایگزین الکتروود هیدروژن استاندارد شده‌اند.

از جمله اینها را الکتروود کالومل می‌توان نام برد که الکتروود کالومل را می‌توان به طور شمایی نمایش داد:



که در آن x نشان دهنده غلظت M مولار پتاسیم کلرید در محلول است. الکتروود کالومل سیر شده (SCE) متداولترین الکتروود کالومل است، زیرا به سهولت تهیه می‌شود. عیب عمده‌ی این الکتروود ضریب دمایی نسبتاً بزرگ آن است که تنها در موارد نادری مهم است که در آنها تغییرات دمایی قابل توجهی طی اندازه‌گیری تحقق می‌یابد. پتانسیل الکتروود کالومل سیر شده در $25^{\circ}C$ برابر $0.2444 V$ است.

واکنش الکتروود در نیم سلول کالومل چنین است :



الکتروود کالومل سیر شده یک الکتروود تجارتي نوعی است این الکتروود متشکل از یک لوله‌ی بیرونی است که طول آن ۵ تا ۱۵ cm و قطر آن ۰/۵ تا ۱/۰ cm است. خمیری از جیوه / جیوه کلرید در پتانسیم کلرید سیر شده در لوله درونی قرار دارد که توسط روزنه‌ی کوچکی به محلول پتانسیم کلرید سیر شده‌ی موجود در لوله‌ی بیرونی متصل است. تماس با محلول آنالیت از طریق یک دیسک متخلخل، یک فیبر متخلخل یا قطعه‌ای از ویکور متخلخل («شیشه تشنه») که به اتمهای لوله‌ی بیرونی مهر و موم شده است برقرار می‌شود.

۲) الکتروود یون گزین یا الکتروود حسگر :

الکتروودهای غشایی یون گزین یک بسته از الکتروودهای شناساگر استفاده شده در شیمی تجزیه می‌باشند که به دلیل استفاده از غشایی با ترکیب مخصوص در ساختمانشان استفاده شده در شیمی تجزیه می‌باشند که به دلیل استفاده از غشایی با ترکیب مخصوص در ساختمانشان این نام بر آنها نهاده شده است. فعالیت این الکتروودها ناشی از رفتار ویژه غشاء در برابر یونهای مختلف می‌باشد و بر اساس اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین دو محلول قرار گرفته در دو طرف غشاء هنگامی که هر دو محلول داخلی و بیرونی غشاء دارای یونهای یکسان ولی با غلظت متفاوتی باشند استوار است.

۳) دستگاه قرائت پتانسیل سلول

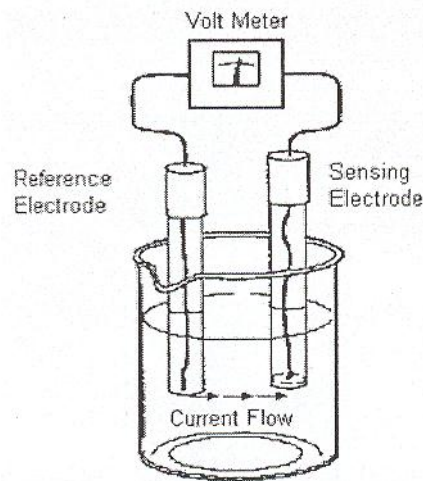
ما با استفاده از یک دستگاه میلی ولت‌متر پتانسیل محلولهای مختلف را قرائت می‌کنیم که با استفاده از این دستگاه بعد از اتصال غشاء به الکتروود مرجع درونی و قرار دادن دو الکتروود مرجع درونی و بیرونی در محلولهای یونی مورد نظر پتانسیل محلول را می‌خوانیم. برای سنجش مقاومت محلول مورد نظر آن را بر روی اهم قرار می‌دهیم که محلولهایی که دارای مقاومت درونی بالا هستند.

نشان دهنده‌ی این است که غشاء مورد نظر مناسب نیست. و غشاهایی که دارای مقاومت پائین‌تر از ۲ می‌باشند برای کار ما مناسب و مساعد هستند.

کاربرد دستگاه قرائت پتانسیل شامل اندازه‌گیری و مثبت پتانسیل سلول در واحد میلی ولت یا PH بعد از هر افزایش واکنشگر است.

۴ - محلول نمونه‌ای که باید اندازه‌گیری شود.

شکل ۳-۶- سیستم مورد استفاده برای اندازه‌گیری پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی



شکل ۳-۶- سیستم مورد استفاده برای اندازه‌گیری پتانسیل یک سلول الکتروشیمیایی

۱۳-۳- مزایای الکترودهای یون‌گزین

مهم‌ترین مزیت الکترودهای یون‌گزین، امکان طراحی آنها برای اندازه‌گیری تمام گونه‌های یونی می‌باشد اما می‌توان به مزیت‌های زیر اشاره کرد. [146]

۱- پاسخ خطی در گستره وسیع: در مقایسه با بسیاری از روشهای تجزیه‌ای، کاربرد الکترودهای یون‌گزین نسبتاً ارزان و ساده است و معمولاً دارای کاربرد فراوان و نسبت به اکثر گونه‌های مورد تجزیه در گستره وسیعی از غلظت، تابعیت خطی نشان می‌دهند.

۲- غیر تخریبی بودن: مدل‌های جدید الکترودهای یون‌گزین با بدنه‌ای پلاستیکی و کاملاً جامد بسیار کم و با دوام بوده و برای بکارگیری در آزمایشگاه و محیط زیست ایده‌آل هستند.

۳- بکارگیری سریع و ساده: تحت شرایط ویژه، هنگامی که اندازه‌گیرها در محلول‌های آبی رقیق و بدون تداخل یونهای مزاحم انجام می‌شود، آنها را می‌توان سریع و ساده بکار گرفت.

۴ - این الکترودها کاربردهای زیادی خصوصاً در زمینه پزشکی و بیولوژیکی دارند زیرا آنها فعالیت یون را مستقیماً اندازه‌گیری می‌کنند.

۵ - هنگامی که یونهای مزاحم، در PH محلول یا غلظت‌های بالا ایجاد مشکل می‌کنند، بسیاری از سازندگان این الکترودها روش‌های تجربی ویژه‌ای را ارائه می‌دهند.

۶ - با دقت ویژه، کالیبراسیون مکرر و توجه به محدودیتها، می‌توان به صحت و دقت ± 2 و ± 3 درصدی برای برخی از عناصر دست یافت که قابل مقایسه با دقت و صحت برخی از روشهای تجزیه‌ای است که نیاز به دستگاههای پیچیده‌تر و گران قیمت‌تری دارند.

۷ (الکترودهای یون گزین را می‌توان در محدودیت‌هایی وسیع (50°C و 0°C) در محلولهای آبی بکار گرفت.

۸ (تأثیر نگرفتن از رنگ یا کدورت : محلول های خمیر رنگی یا کد رقابت اندازه‌گیری با این الکترودها را دارند ولی این قابلیت را در اسپکتر و فتومتری ندارند.

۹ (آلوده ناپذیری : نمونه مجهول را از بین نمی‌برد و آلودگی بسیار کمی ایجاد می‌کند.

۱۰ (زمان پاسخ دهی ISEs معمولاً کوتاه بوده و از آنها می‌توان برای اندازه‌گیری آنیونها و کاتیونها استفاده کرد.

۳-۱۴- محدودیت‌های الکترودهای یون گزین :

۱ - صحت اندازه‌گیری‌های الکترودهای یون گزین به ندرت بهتر از $0.1/0.1$ است.

۲ - این الکترودها توسط پروتئین‌ها یا سایر حل شده‌های آلی آلوده می‌شوند که منجر به پاسخ کند پتانسیل‌ها می‌گردد.

۳ - بعضی از گونه‌های یونی برای الکترودهای ویژه مزاحمت ایجاد می‌کنند و یا موجب مسمومیت آنها می‌شوند.

۴ - برخی از الکترودها شکننده هستند و عمر نگهداری محدودی دارند.

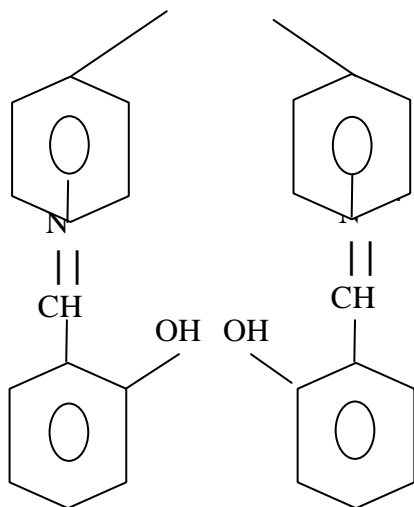
۵ - این الکترودها به فعالیت یون مورد تجزیه کمپلکس نشده پاسخ می‌دهند. به همین دلیل، بیگانه‌ها باید غایب بوده یا پوشانده شوند. قدرت یونی محلول باید ثابت نگه داشته شود [147].

۴-۱- مواد، وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده

اندازه‌گیری‌های پتانسیل با میلی ولت متر دیجیتالی Aron Model M890C⁺ ساخت [تایوان] و اندازه‌گیری‌های PH با PH متر EDT Model GP353 ساخت [انگلیس] انجام شد. جهت توزین مواد از ترازوی تجزیه‌ای Sartorius Model 2842 ساخت [آلمان] با دقت $0.0001g \pm$ و برای تزریق حجم‌های کم از سرنگ‌های هاملیونی ۱۰۰ میکرولیتر استفاده شد. در تمام آزمایشها از آب دوبار تقطیر استفاده شد. الکترودها Hg/Hg_2Cl_2 بعنوان الکتروده مرجع بیرونی و درونی استفاده گردید. PVC با جرم مولکولی بالا، اولئیک اسید (OA)، سدیم تترافنیل بورات (NaTPB)، استوفنون (AP)، دی بوتیل فتالات (DBP)، تترا هیدرو فوران (THF)، همگی با خلوص بالا از شرکت Fluka یا Merck تهیه شوند.

از bis(N-salicylidene-4,4' - diamino diphen,L)Methane به عنوان یونوفور استفاده گردید، که ساختار آن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.





شکل ۴-۱- ساختار یونوفور که مورد

استفاده قرار گرفته است.

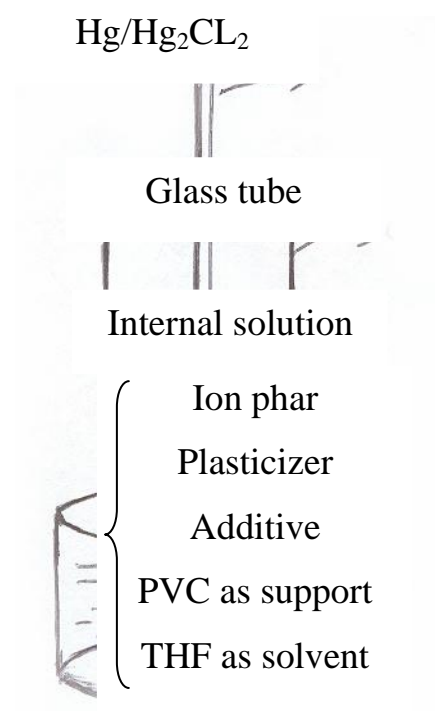
نمکهای کلرید کاتیونهای کرم، منگنز II، روی، نیکل، مس، لیتیم، سدیم، باریم، کلسیم، استرانسیم، منیزیم، سزیم و پتاسیم و همچنین نمکهای نیترات کاتیونهای کبالت II، کادمیم و آلومینیوم، اسید کلریدریک ۳۷٪ و هیدروکسید سدیم که همگی از شرکت Fluka یا Merck تهیه شده بودند استفاده شد.

۴-۲- روش ساخت غشاء و چگونگی آماده‌سازی آن

برای ساخت غشاء ۲۸ میلی گرم پودر PVC با وزن مولکولی بالا، ۶۲ میلی گرم پلاستی سائزر DBP، ۵ میلی گرم ماده افزودنی KTpCLPB و ۵ میلی گرم یونوفور را در ۲ میلی لیتر حلال THF حل کرده و مخلوط فوق کاملاً به هم زده شد تا به صورت محلول همگن در آید.

اجازه داده شد تا بیش از نصف حلال تبخیر گشته و محلول غلیظ تری به دست آید سپس سلهای شیشه‌ای را که قبلاً کامل تمیز شده بود را یکی یکی به درون مخلوط غلیظ فرو برده و سپس سل را از محلول غلیظ بیرون آورده و اجازه داده شد به مدت ۱۵ ساعت در دمای اتاق

خشک گردد. برای آماده سازی^۱، غشاء از محلول $M \times 10^{-3}$ استرانسیم به عنوان محلول درونی^۲ استفاده و غشاء در محلول $M \times 10^{-2}$ استرانسیم قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت الکتروود تقریباً به شیب نرنستی مورد نظر می‌رسد.



شکل ۴-۲- ساختار الکتروود غشایی تهیه شده

۴-۳- اندازه‌گیری emf

تمام اندازه‌گیریها توسط یک میلی ولت‌متر دیجیتال با دقت انجام شد. الکتروود آماده شده را ابتدا با محلول درونی پر نموده و الکتروود مرجع درونی در آن قرار داده شده. سپس این مجموعه به همراه الکتروود مرجع بیرونی کالومل، به منظور بررسی عملکرد الکتروود یون گزین استفاده شد. پتانسیل

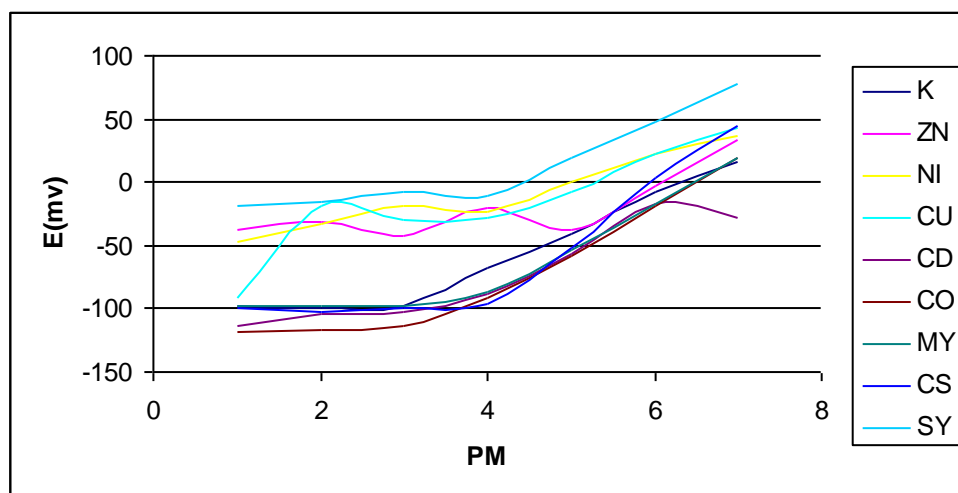
^۱ - Conditioning

^۲ - Internal solution

الکتروده به ترتیب برای محلولهای $10^{-8} M$ تا $10^{-1} M$ پس از گذشت چند ثانیه خوانده شد و مقادیر پتانسیل بر حسب PM رسم گردید. تمام اندازه‌گیریها در دمای $25^{\circ}C$ انجام شد و محلول‌های مورد آزمایش همگی توسط یک همزن مغناطیسی به هم زده می‌شد، این امر در غلظتهای پائین موجب تسریع پاسخ دهی الکتروده می‌گردد.

۴-۴- آزمایش‌های مقدماتی پتانسیومتری

به منظور بررسی عملکرد عملکرد یونوفور bis(N-salicylidene-4,4'-diaminodiphenyl)methan به عنوان یک حامل در غشاء PVC، چندین غشاء با ترکیب یکسان ۲۸٪ پودر PVC، ۶۲٪ پلاستی سایزر DBP، ۵٪ ماده افزودنی پتانسیوم تتراکسیس پاراکلروفنیل بورات ۰/۰۵ یونوفور مورد نظر، تهیه شد و پاسخ پتانسیل آنها در محلول، یونهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل محلول توسط الکتروده پیشنهادی در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است در میان الکترودهای مورد آزمایش، پاسخ الکتروده پیشنهادی نسبت به یون استرانسیم II بهتر از یونهای دیگر است.



شکل ۴-۳- پاسخ الکترودهای غشایی یون گزین ساخته شده از یونوفور به کاتیونهای مختلف

۴-۵- بهینه‌سازی اجزای غشاء

میزان یونوفور، افزودنی و نرم کننده موجود در غشاء مهمترین پارامترهایی هستند که رفتار الکترودهای یون گزین را تعیین می‌نمایند. معیارهای این بهینه‌سازی شامل ویژگیهای پاسخ، محدوده خطی، شیب، مقاومت غشاء پایداری سیگنال و حد تشخیص برای الکترودهای مورد نظر می‌باشند. لذا برای دست یابی به این منظور نسبت ترکیبات غشاء، زمان تماس و غلظت محلول تعادلی باید بهینه گردد تا غشاهایی با پتانسیلهای تکرار پذیر بدون نوفه و پایداری تولید کند.

همانگونه که در جدول (۳-۱) مشاهده می‌شود استفاده از ۶۲٪ DBP در حضور ۰/۰۵ یونوفور، ۰/۰۵ KTpCLPB و ۲۸٪ PVC با وزن مولکولی بالا منجر به حصول بهترین حساسیت با شیب نرنستی $29/6 \pm \text{mv/decade}$ و گستره خطی $M \times 10^{-1}$ تا $1/0 \times 10^{-4}$ برای یون استرانسیم می‌باشد و عملکرد الکترودهای بهترین حالت ممکن را داشت (غشای شماره ۳).

باید توجه نمود که حضور مواد افزودنی یونی چربی دوست و تثبیت شده در غشاء [148] و یا نمکی از دو یون چربی دوست [149] مقاومت غشاء را کاهش داده، پتانسیل انتشار را حذف می‌نماید و در برخی موارد الگوی گزینش پذیری غشاء الکترودهای یون گزین را تغییر می‌دهد، که حاصل آن بهبود الکترودها است، حضور KTpCLPB در ساختار غشاء باعث افزایش حساسیت پاسخ الکترودها می‌شود که این مسئله در جدول (۳-۱) به خوبی قابل مشاهده است. به وضوح مشخص گردیده که حضور مواد افزودنی چربی دوست در الکترودهای یون گزین برای گزینش پذیری انتخابی ضروری می‌باشند، بگونه‌ای که الکترودهای ساخته شده، بدون این مواد افزودنی بطور مناسبی پاسخ نمی‌دهند [148]. حضور چنین مواد افزودنی نه تنها افت اهمی را کاهش

می‌دهد [148] و پاسخ الکتروود و گزینش پذیری را افزایش می‌دهند، بلکه در مواردی که توانایی استخراج یونوفور کم است حساسیت الکتروود غشایی را افزایش می‌دهند.

جدول ۴-۱- بهینه‌سازی ترکیب درصد اجزای غشاء برای الکتروود یون گزین استرانسیم (II)

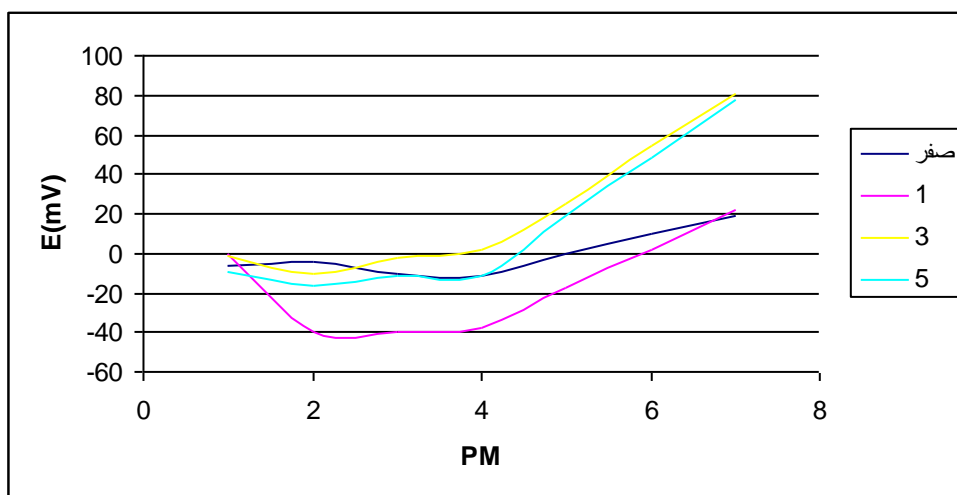
شماره غشاء	ترکیب درصد اجزای غشاء (mg)	شیب	گستره خطی
یونوفور	PVC	نرم کننده	(M)
		(mv/decade) افزودنی	

1	3	30	62(DBP)	5(KT _P ClPB)	-28.2	$1/0 \times 10^{-4}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
2	5	30	60(DBP)	5(KT _P ClPB)	-27.3	$1/0 \times 10^{-4}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
3	5	28	62(DBP)	5(KT _P ClPB)	-29.6	$1/0 \times 10^{-4}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
4	5	30	60(0-NPOE)	5(KT _P ClPB)	-23.6	$1/0 \times 10^{-5}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
5	3	30	52 (0-NPOE)	5(KT _P ClPB)	-18.4	$1/0 \times 10^{-5}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
6	6	30	61(DBP)	3(KT _P ClPB)	-24.3	$1/0 \times 10^{-5}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
7	5	30	60(AP)	5(OA)	9.3	$1/0 \times 10^{-4}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
8	5	30	60(DBP)	5(OA)	-13.1	$1/0 \times 10^{-4}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M
9	5	30	60(0-NPOE)	5(NaTPB)	7.5	$1/0 \times 10^{-3}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M $1/0 \times 10^{-2}$ تا $1/0 \times 10^{-1}$ M

۴-۵-۱- بررسی تأثیر مقدار یونوفور بر عملکرد الکتروود

در بررسی بر روی مقدار یونوفور در غشاء مشخص شد که حضور یونوفور در غشاء عامل مهم در
گزینش پذیری الکتروود می باشد.

افزایش مقدار یونوفور از صفر تا ۵٪ به بهبودی پاسخ دهی الکتروود شده است. مناسبترین مقدار یونوفور به کار رفته برابر ۵٪ می باشد که در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.

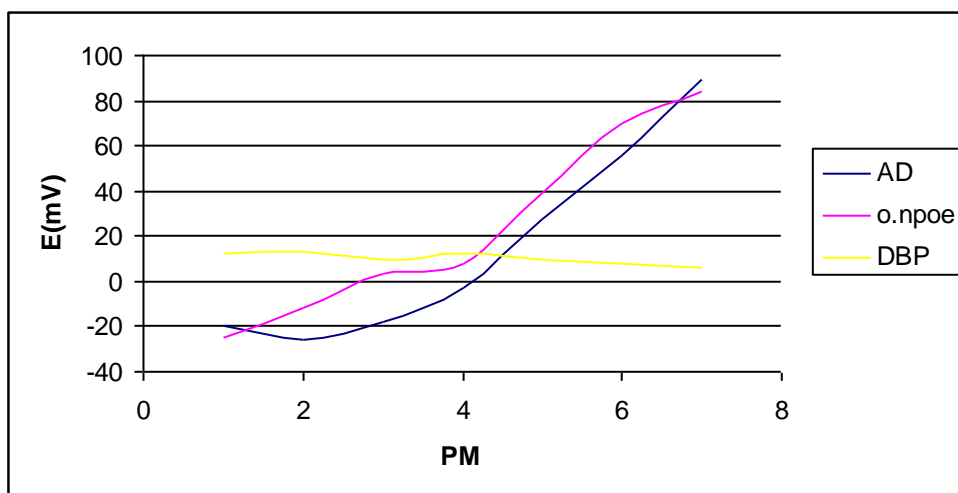


شکل ۴-۴- بررسی تأثیر مقدار یونوفور بر عملکرد الکتروود

۴-۵-۲- بررسی تأثیر نوع پلاستی سایزر بر پاسخ الکتروود

پلاستی سایزرها نقش کلیدی در پاسخ الکترون یون گزین دارند. چون طبیعت پلاستی سایزر، ثابت دی الکتریک فاز غشایی را هم به لحاظ تحرک یونوفور و هم به جهت حالت لیگاند تحت تأثیر قرار می دهد.

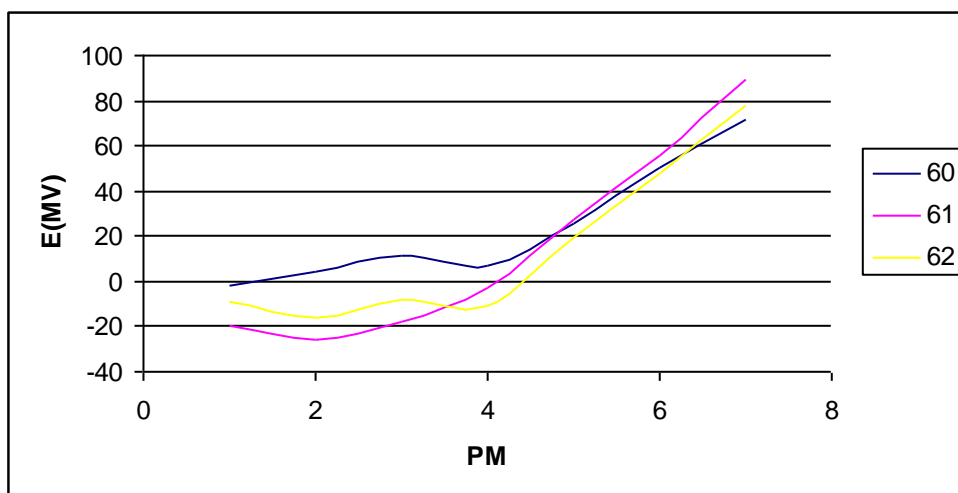
بنابراین سد پلاستی سایزر AP، DBP، O-NPOE که در اغلب الکترودهای غشایی PVC مورد استفاده قرار می گیرند. بررسی شدند همانطور که در شکل پیداشت از میان پلاستی سایزرها فوق غشاء ساخته شده با پلاستی سایزر DBP پاسخ نرنستی خوبی داشته و از ناحیهی خطی مناسبی هم برخوردار است.



شکل ۴-۵- بررسی تأثیر نوع پلاستی سایزر بر پاسخ الکتروود

۴-۵-۳- بررسی تأثیر مقدار پلاستی سایزر بر عملکرد الکتروود

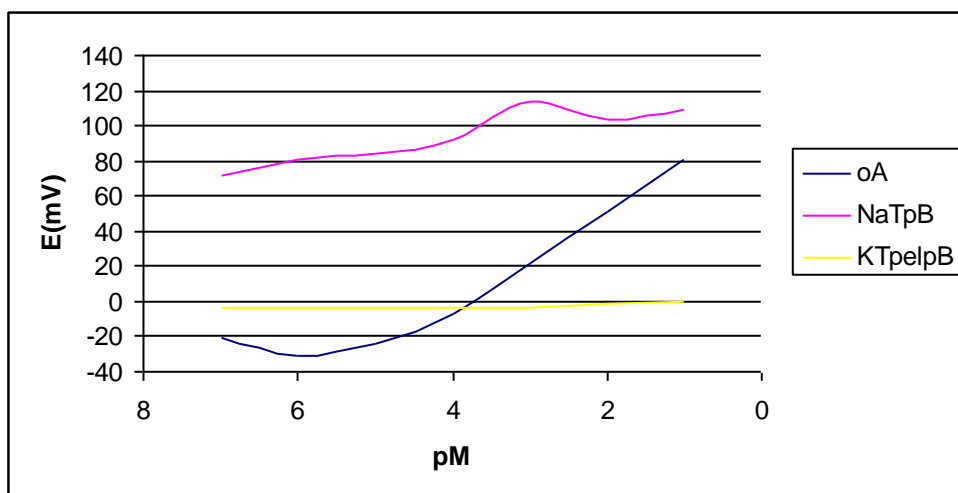
پس از آنکه مشخص شد از میان پلاستی سایزرهای مورد آزمایش به کارگیری DBP بهترین پاسخ الکتروود را موجب می‌شود در ادامه به بررسی تأثیر مقدار آن پرداختیم. انعطاف پذیری غشاء معطوف به مقدار پلاستی سایزر می‌باشد. در مقادیر بالای پلاستی غشاء از لحاظ مکانیکی ضعیف می‌شود پر نتیجه می‌گیریم که تعیین نسبت به کارگیری پلاستی سایزر به PVC در غشای ضروری است.



شکل ۴-۶- تأثیر مقدار پلاستی سایزر بر عملکرد الکتروود

۴-۵-۴- تأثیر نوع افزودنی بر عملکرد الکتروود

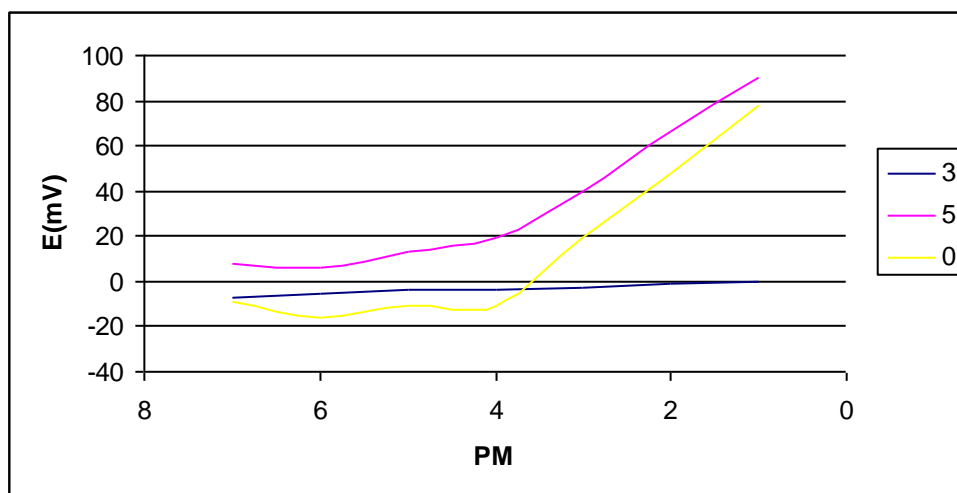
به منظور بررسی تأثیر ماده‌ی افزودنی در غشاء، سه غشاء مختلف با افزودنی‌های NaTPB ، OA ، KTPClPB ساخته شد و منحنی کالیبراسیون الکتروودهای مذکور در محلولهایی با غلظت‌های مختلف بدست آمد. همانطور که ملاحظه می‌شود از میان این سه ماده افزودنی KTPClPB پاسخ‌های مناسبتری ارائه داد. از طرفی غشاهای ساخته شده با KTPClPB همگن بیشتری داشته و تکرارپذیری پاسخ الکتروودهای غشایی ساخته شده در طی هر دوره از ساخت غشاء بیشتر و بهتر بود. که این ارجحیت در شکل ۴-۷ محسوس می‌باشد.



شکل ۴-۷- تأثیر نوع افزودنی بر پاسخ الکتروود

۴-۵-۵-۱- تأثیر مقدار ماده افزودنی بر عملکرد الکتروود

به منظور بررسی مقدار ماده افزودنی مقادیر مختلفی از ماده‌ی افزودنی را در غشاء‌های مختلف بررسی نمودیم و منحنی کالیبراسیون هر یک نسبت به PM رسم گردید نتایج حاصل در شکل ۴-۸ نشان داده شده است انتظار می‌رود در غیاب ماده افزودنی، الکتروود پاسخی مناسبی نسبت به آنالیت نداشته باشد. که همان طور که در شکل دیده می‌شود این امر صادق است. در مورد سایر الکتروودها همان طور که پیش بینی می‌شد. افزایش مقدار KTpCIPB تا حدود ۰/۰۵ در ترکیب غشاء منجر به بهبود ویژگی‌های الکتروود می‌گردد. لیکن افزایش بیشتر مقدار ماده افزودنی، تأثیر سودمندی بر پاسخ الکتروود غشایی ندارد.

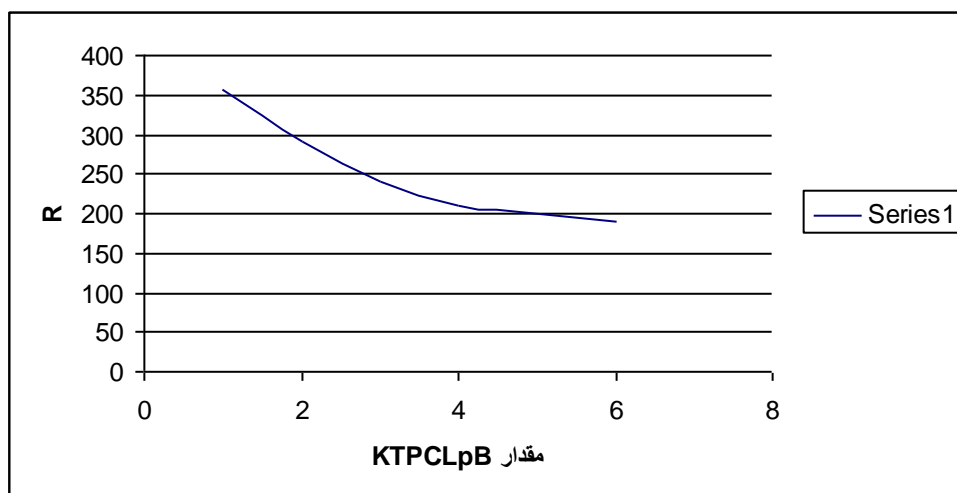


شکل ۴-۸- تأثیر مقدار ماده‌ی افزودنی بر پاسخ الکتروود

۴-۵-۵-۲- تأثیر مقدار ماده‌ی افزودنی بر مقاومت الکتریکی غشاء

مقاومت الکتروود یون‌گزين خیلی کمتر از الکتروود شیشه و سازگار با الکتروودهای مینیاتوری می‌باشد. مقدار یونوفور به عنوان حامل خنثی تأثیری بر مقاومت الکتریکی الکتروودهای غشایی ندارد. کاهش ضخامت و سطح غشاء مقاومت غشاء را اندکی کاهش می‌دهد که در مقایسه با مقاومت ورودی خیلی کم می‌باشد.

از طرفی الکتروودهای غشایی فاقد افزودنی یونی پاسخ‌گزينش پذیری خوبی نداشته و غشاء مقاومت الکتریکی بالایی را نشان می‌دهد. البته افزایش بیش از حد افزودنی یونی به دلیل انحلال پذیری نمکهای چربی دوست در آب باعث نشت غشاء می‌شود. شکل ۴-۹ منحنی مقاومت الکتریکی غشاءهای پلیمری بر حسب مقادیر مختلف افزودنی چربی دوست KT_{pCIPB} می‌باشد که تأثیر مقدار افزودنی را بر روی مقاومت الکتریکی غشاء نشان می‌دهد.



شکل ۴-۹- تأثیر مقدار افزودنی بر مقاومت الکتریکی غشاء

۴-۶- زمان آماده سازی الکتروود

برای آماده سازی سطح غشاء الکتروودها می‌بایست پیش از بکار گرفتن، درون محلولی از آنالیت قرار گیرند تا سطح غشاء آنها برای تبادل گونه یونی آماده گردد منظور از آماده‌سازی ایجاد لایه ژله‌ای در سطح غشاء است که بتواند تعادل ترمودینامیکی لازم برای برقراری رابطه نرنست را فراهم نماید. لذا جهت تعیین زمان آماده‌سازی الکتروود، غشاءهای ساخته شده در محلولی از 10^{-2} M SrCl_2 قرار داده شدند. و منحنی کالیبراسیون پاسخ آنها در زمان‌های مختلف رسم گردید که نتایج در جدول ۴-۲ ارائه شده است. از نتایج ارائه شده در جدول استنباط می‌شود که بهترین زمان آماده سازی برای الکتروود حدود ساعت می‌باشد.

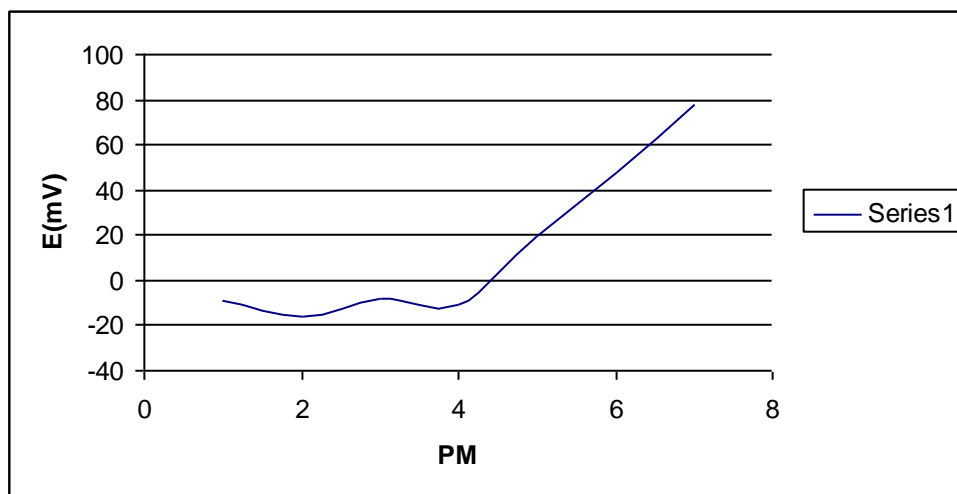
جدول ۴-۲- بررسی زمان آماده سازی برای الکتروود یون گزین استرانسیم II

زمان (h)	1	2	3	4	5	6	7
شیب (mv/decade)	11.8	13.2	13.8	14.1	17.3	14.9	24.3

48	24	10	9	8	زمان (h)
29.4	29.6	26.9	26.3	24.7	شیب (mvdecade)

۴-۷- منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص الکتروود

با توجه به شرایط بهینه ترکیب غشاء به منظور دستیابی به خصوصیات پاسخ الکتروود، غشایی با ترکیب ۲۸ میلی گرم پودر PVC، ۶۲ میلی گرم پلاستی سایزر DBP، ۵ میلی گرم ماده افزودنی پتاسیم تتراکسین پاراالکتروفنیل بورات و ۵ میلی گرم از یونوفور تهیه گردید. که منحنی کالیبراسیون آن در شکل ۴-۱۰ ارائه شده است. با توجه به منحنی کالیبراسیون و جدول ۴-۳ مشخص است که حساسیت الکتروود در غلظت‌های کمتر از $4/3 \times 10^{-5}$ مولار کاهش یافته و پاسخ آن از حالت خطی خارج گشته است. لذا این غلظت به عنوان حد تشخیص الکتروود معرفی می‌گردد.



شکل ۴-۱۰- منحنی کالیبراسیون پاسخ الکتروود نسبت به یون استرانسیم (II)

جدول ۴-۳- تغییرات پتانسیل الکتروود یون گزین استرانسیم بر حسب PM

PM	1	2	3	4	5	6	7
پتانسیل	78	48	19	-11	-8	-16	-9

(mv)

۴-۸- بررسی تکرارپذیری روش ساخت الکتروود

به منظور تعیین دقت و تکرارپذیری روش ساخت غشاء تعداد ۷ عدد غشاء همگن در شرایط یکسان و با مقادیر بهینه از ترکیبات غشاء آماده‌سازی شدند. سپس منحنی emf بر حسب PM برای هر یک رسم شده و مقدار شیب و گستره خطی تمامی الکتروودهای ساخته شده به دست آمد. در نهایت نتایج به دست آمده در مورد مقایسه قرار گرفت تا از آن بتوان میانگین شیب پاسخ الکتروود را همراه با انحراف استاندارد تعیین نمود. نتایج در جدول ۴-۴ آورده شده است. با توجه به مقادیر انحراف استاندارد و انحراف استاندارد نسبی که هر دو معیاری از میزان پراکندگی داده‌های تجزیه‌ای و یا به عبارتی دقت روش هستند می‌توان نتیجه گرفت که حسگر پیشنهادی در محدوده الکتروودهای یون گزین از دقت مناسبی برخوردار است.

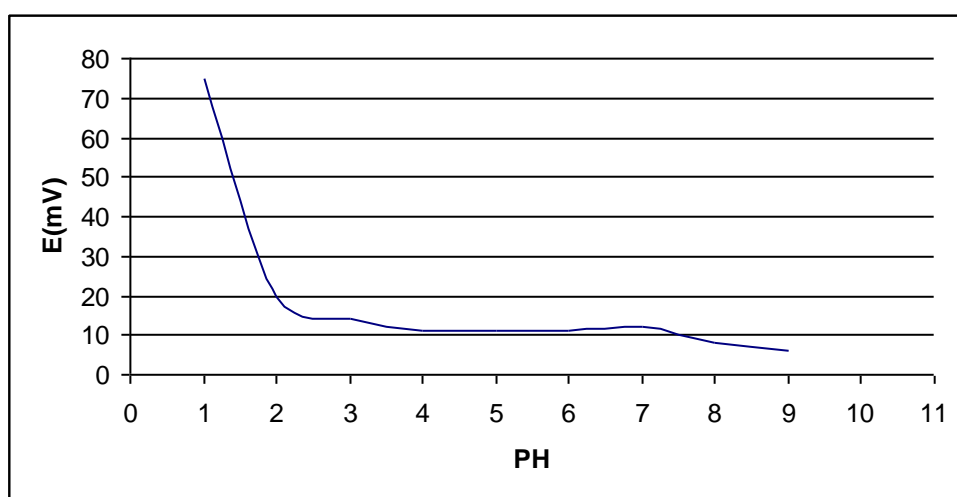
جدول ۴-۴- محاسبات تکرارپذیری روش ساخت الکتروود استرانسیم گزین

شماره آزمایش	شیب (mv/decade)	تحلیل آماری
1	29.1	$\bar{x}=29.5$
2	29.5	$s=0.2$
3	29.6	$\%RSD=0.7$

4	29.1
5	29.4
6	29.3
7	30.3

۹-۴- روش بررسی تأثیر PH

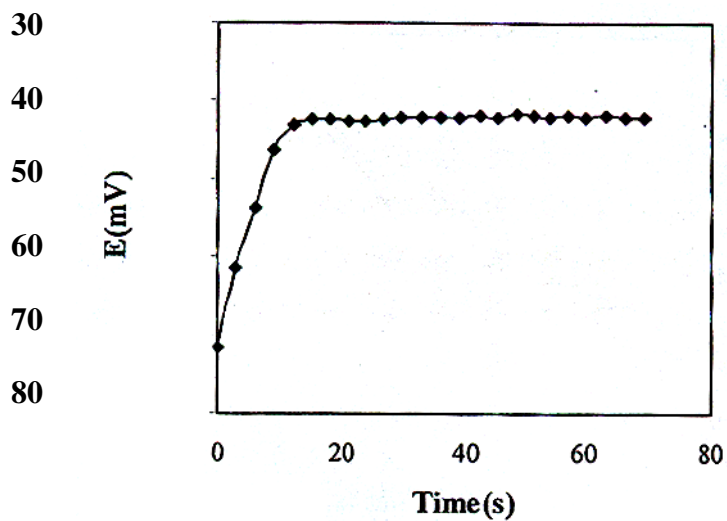
محدوده PH اندازه‌گیری، محدوده‌ای است که پتانسیل غشاء در آن به PH بستگی ندارد و مستقل از آن است برای به دست آوردن این محدوده محلول‌هایی از نمونه را که دارای غلظت یکسان ولی PH متفاوت هستند تهیه می‌کنیم و پتانسیل آنها را اندازه می‌گیریم. پتانسیل در هر محدوده‌ای ثابت بود همان محدوده PH اندازه‌گیری است. شکل ۴-۱۱ محدوده PH را نشان می‌دهد. کاهش شدید پتانسیل در $PH < 4$ احتمالاً مربوط به پروتونه شدن یونوفور می‌باشد. پاسخ الکتروود در محدود ۵ تا ۸ تقریباً مستقل از PH است.



شکل ۴-۱۱- منحنی اثر PH محلول مورد آزمایش بر پاسخ الکتروود یون گزین

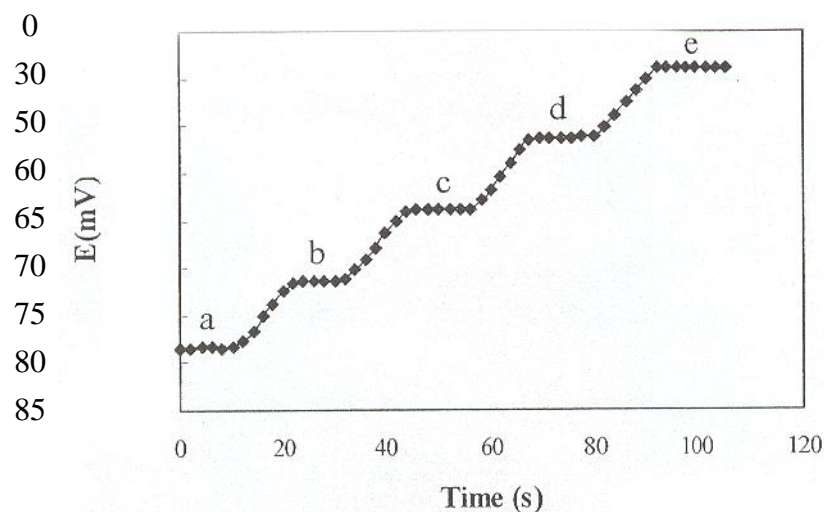
۴-۱۰- روش بررسی زمان پاسخ دهی الکتروود

زمان پاسخ دهی استاتیک حسگر غشایی به روی آیوپاک اندازه گیری شد. متوسط زمان لازم برای رسیدن به یک پتانسیل ثابت در جایی که غلظت محلول استرانسیم $M \times 10^{-3} \times 1/0$ انتخاب گردیده بود حدوداً 12S ثانیه بدست آمد نمودار پاسخ پتانسیل الکتروود بر حسب زمان در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۲- زمان پاسخ دهی استاتیک حسگر غشایی

زمان لازم جهت رسیدن به یک پتانسیل ثابت حدود ۱۲ ثانیه است که این زمان اندک بیانگر آن است که گونه‌های موجود در غشاء فرصت کافی برای نشت به درون محلول نمونه نداشته و در نتیجه ماندگاری الکتروود افزایش می‌یابد. البته کوتاه بودن زمان پاسخ هنگامی اهمیت بیشتری می‌یابد که فرآیندهای مزاحم مداخله کننده در پاسخ الکتروود، از جمله جذب سطحی گونه‌های مزاحم به سطح غشاء غیر فعال شدن غشاء در ماتریس پیچیده و ... در نظر گرفته شوند. که در این حالت زمان پاسخ کوتاه می‌تواند از بروز این عوامل مزاحم تا حدود زیادی جلوگیری نموده و باعث بهبود خصوصیات الکتروود شود. زمان پاسخ دهی دینامیکی در شکل ۴-۱۳ دیده می‌شود.



شکل ۴-۱۳- زمان پاسخ دهی دینامیکی الکتروود مورد نظر برای غلظتهای متفاوتی از یون استرانسیم (II)

(a) $1/0 \times 10^{-6} M$ (b) $1/0 \times 10^{-5} M$ (c) $1 \times 10^{-4} M$ (d) $1/0 \times 10^{-3} M$ (e) 1×10^{-2}

۴-۱۱- الگوی برگشت پذیری پاسخ الکتروود

به منظور تعیین برگشت پذیری پاسخ الکتروود، پتانسیل غشاء چندین بار متوالی در محلولهای^{-۴} $1/0 \times 10^{-3}$ و 1×10^{-3} مولار استرانسیم (II) اندازه گیری شد. نتایج این بررسی در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است.

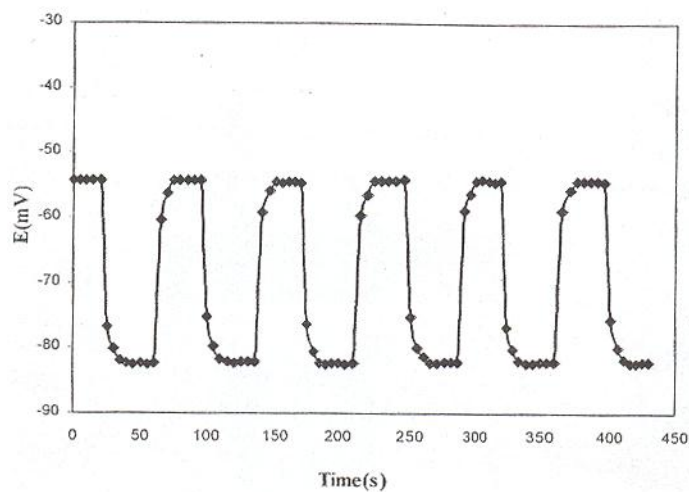
این شکل نشان می دهد که الکتروود پیشنهادی اثر حافظه نداشته و پتانیل مربوط به محلول غلیظ متأثری بر پاسخ الکتروود در محلول رقیق نمی گذارد و لذا پتانسیل نان داده شده توسط الکتروود در هر محلول، مستقل از محلول دیگری است. در نتیجه می توان گفت که الکتروود پیشنهادی از برگشت پذیری خوبی برخوردار است. به بیان دیگر سنتیک مبادله یون در غشاء تند بوده و یونفور

به کار رفته در غشاء به خوبی می‌تواند ضمن تشکیل کمپلکس پایدار با یون H^+ و انتقال آن به سطح غشای آلی، آن را در داخل غشاء به راحتی و به سرعت آزاد نماید.

جدول ۳-۵- ضرایب گزینش پذیری یون‌های مزاحم مختلف برای الکتروود یون گزین آهن (II)

M^{n+}	$K_{Fe,M}^{pot}$	M^{n+}	$K_{Fe,M}^{pot}$
Zn^{2+}	1.34×10^{-3}	Ni^{2+}	1.74×10^{-3}
Cu^{2+}	2.96×10^{-1}	Ba^{2+}	3.45×10^{-3}
Mg^{2+}	5.71×10^{-2}	Li^+	2.84×10^{-3}
Cd^{2+}	2.98×10^{-3}	Na^+	1.57×10^{-3}
Mn^{2+}	6.64×10^{-2}	K^+	3.92×10^{-3}
Pb^{2+}	3.92×10^{-3}	Cs^+	8.02×10^{-3}

جهت بررسی میزان تأثیر حضور یون مزاحم بر پاسخ الکتروود، منحنی کالیبراسیون الکتروود یون گزین آهن (II) در حضور غلظت‌های متفاوتی ($M = 1/0 \times 10^{-3} - 1/0 \times 10^{-4}$) از یون مس (II) با ضریب گزینش پذیری $2/96 \times 10^{-1}$ ، مطابق شکل (۳-۹) ترسیم گردید. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت یون مزاحم حد تشخیص الکتروود و گستره خطی آن کاهش می‌یابد. در ضمن جهت بررسی حضور یون غیر مزاحم نظیر Na^+ با ضریب گزینش پذیری $1/57 \times 10^{-3}$ ، منحنی کالیبراسیون الکتروود در حضور غلظت‌های متفاوت $(M = 1/0 \times 10^{-3} - 1/0 \times 10^{-4})$ رسم شد (شکل ۳-۱۰). همانطور که در شکل مشاهده می‌شود حضور یون‌های Na^+ تغییر محسوسی در حد تشخیص و گستره خطی الکتروود ایجاد نمی‌کند.



شکل ۴-۱۴- منحنی برگشت پذیری پاسخ الکتروود

۴-۱۲- تعیین ضریب گزینش پذیری الکتروود

یکی از مهمترین ویژگی‌های حسگرهای پتانسیومتری، داشتن پاسخ متمایز نسبت به یون اولیه، آن هم در حضور یون‌های مزاحم موجود در محلول است به منظور بررسی عملکرد الکتروود پیشنهادی در نمونه‌های حقیقی، گزینش پذیری آن در حضور کاتیون‌های مختلف به روش پتانسیل انطباق یافته (MPM) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۴-۵ آمده است.

جدول ۴-۵- ضرایب گزینش پذیری یون‌های مزاحم مختلف برای الکتروود یون گزین استرانسیم

M^{n+}	$K_{Fe,M}^{pot}$	M^{n+}	$K_{Fe,M}^{pot}$
CO^{2+}	1.86×10^{-1}	Ni^{2+}	9.28×10^{-1}
Cd^{2+}	4.2×10^{-1}	K^+	3.7×10^{-1}

۴-۱۳- تأثیر حضور حلالهای غیر آبی (آلی)

همانطور که در جدول مشاهده می‌شود حضور ۱ و ۴ دی اکسان تغییر محسوسی بر عملکرد الکتروود ایجاد نمی‌کند ولی با افزایش درصد آن کاهش جزئی در شیب الکتروود ایجاد می‌نماید که احتمالاً به دلیل نشت اجزاء غشاء می‌باشد که می‌توان آن را ناشی از انحلال یونوفور در محیط‌های غیر آبی دانست لازم به ذکر است که روش پتانسیومتری استاتیک استفاده شده بر پایه معادله نرنست استوار بوده و مطابق این معادله، پتانسیل وابسته به فعالیت آنالیت مورد نظر است. بر این اساس از آنجایی که حضور حلالهای آلی با تغییر اتمسفر یونی موجود در اطراف هر یون تغییر در میزان برهم کنش‌های یون - حلال ضرایب فعالیت و در نتیجه یون مربوطه را تغییر می‌دهند. لذا همین عوامل سبب تغییر جزئی خصوصیات پاسخ الکتروود در محیط‌های غیر آبی می‌گردد.

جدول ۴-۶- عملکرد الکتروود در محیط‌های غیر آبی

مقدار ماده آلی در آب (% ۷/۷)	شیب (mv/decade)	گستره خطی (M)
0	29.6	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴} - ۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$
1,4-Dioxan 5	29.6	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴} - ۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$
10	29.6	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴} - ۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$
15	29.3	$۱/۰ \times ۱۰^{-۴} - ۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$
20	28.3	$۱/۰ \times ۱۰^{-۳} - ۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$

۴-۱۴- نتیجه‌گیری

- ۱ - الکتروود یون گزین استرانسیم (II) ساخته شده دارای گزینش پذیری بالایی نسبت به یون Sr^{2+} می‌باشد.
- ۲ - زمان پاسخ دهی الکتروود کوتاه و در حدود ۱۲ s می‌باشد.
- ۳ - الکتروود فوق گزینش پذیری خوبی نشان می‌دهد. حد تشخیص آن پائین و گستره خطی آن نیز نسبتاً وسیع است.
- ۴ - حضور یونهای مزاحم حد تشخیص و گستره خطی الکتروود را تغییر می‌دهند در حالیکه یونهای غیر مزاحم اثر چندانی بر حد تشخیص، گستره خطی و شیب الکتروود ندارند.
- ۵ - الکتروود فوق در حضور دی اکسان در آت تا ۱۵٪ حجمی می‌تواند به کار رود.
- ۶ - PH مناسب محلول برای انجام اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری با این الکتروود ۴- تا ۸ می‌باشد.

۴-۱۵- پیشنهاد برای کارهای آینده

۱) یافتن شرایطی که بتوان یون Sr^{2+} را در محیط پایدار نمود تا بتوان رفتار الکتروود شیمیایی آن را در محلول بررسی نمود.

۲) بررسی سنتیکی مربوط به فرآیند ردوکس Sr^{2+} به کمک الکتروود پیشنهادی.

۳- ارائه روش‌هایی برای پوشاندن و حذف اثر گونه‌های مزاحم، هر چند انجام چنین فرآیندهایی در حیطه بحث الکتروود یون‌گزين نمی‌باشد.

۴- تعیین دقیق سهم پتانسیل نفوذ بار سم پروفیل‌های غلظتی مناسب و بهره‌گیری از روابط ریاضی.

منابع انگلیسی :

- 1) Joseph wang." Analytical Electrochemistry" , Translated by Golabi,J.M. ,Majidi M.R.,June(2001)
- 2) P.Buhlmann ,E .Pretsch, E. Bakker,Chem.Rev.98(1998)1593.
- 3) G.J.Mordy,B.B.Saud,,J.D.R. Thomoo,sel.Electrod.Rev.10(1998)165.
- 4) Habber,F.Z , Clemensiewicz,,Z.Z,Phys.Chem.,67(1909)385.
- 5) Donnan,F.G.Z.,Electrochem.,17(1911)572.
- 6) Pungor,E.,Analytical Sciences,14(1998)249.
- 7)Donald ,N.F.Mc.,Williams,P.Z., Burton ,J.I, Batsakis, J.G. ,Am .J.Clin. Pathol, (1981)76.
- 8) Bakker,E., Buhlmann, D.,pretsch,E.,Chem.Rev.,97,8 (1997)3084.
- 9) Gunaratna,P.C., Koch, W.F., Paule,R.C., Cremier, A.D., Green berg, N., Oconnel,K.,Malenfant,M.Korodudu,. A.O., miller,R.,Kus.,D.M., Bavers,G.N., J.Clin.Chem., (1992)32.
- 10) Moore, C., Pressmann,B.C.Biochem.Biophys.Comm.,(1964)15.
- 11)Moors ,C.Pressman, B.C, Biochem.Biophys. Res. Commun., 15(1964)562.
- 12) Stefance. Z., Simon ,W . Chimia,20 (1966)436.
- 13)Stefance.Z.,Simon,W.Microchem,J.,12 (1967)125.
- 14)Pioda,L.A.R.,Wipf.H.K., Simon,W., Chimia,22(1968)189.
- 15) Pedersen, C.J, J.Am.chem. soc,89(1967)2495-2496, 89(1967) 7017. 7036.,92(1970)386-391.92(1970)391-394.

- 16) Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., *Tetrahedron Lett.*, 34(1969)2858.
- 17) Lehn, J.M., Sauvage, J.P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971)440.
- 18) Dohler, M., "Ionophores and their structures", Wiley-Interscience, New York, 1981.
- 19) Shatkay, A., *J. Phys. Chem.*, 71(1967)3858.
- 20) Shatkay, A., *Anal. Chem.*, 39(1967)1056.
- 21) Ross, J.W., *Science*, 156 (1967) 1378.
- 22) Moody, G.J., Thomas, J.D.R., "Selective Ion-Sensitive Electrodes", Merrow, Watford, England, 1971
- 23) Graggs, A., Moody, G.J., Thomas, J.D.R., *J. Chem. Edu.*, 51(1974)541.
- 24) Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W. *Tetrahedron Lett.*, (1972)2473.
- 25) Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W. *Anal. Lett.*, 5(1972)843.
- 26) Yu, R., *In selective Rev.*, 7(1986)153.
- 27) Meyerhoff, M.E., Opdycke, M.N., *Adv. Clin. Chem.*, 25(1986)1.
- 28) Wotring, V.J., Johnson, M.D.M., Bachas, L.E., *Anal. Chem.*, 62(1990)14.
- 29) Thomas, J.D.R., *Anal. Chem. Acta*, 180, 289.
- 30) Osch, U., Ammann, D., Simon, W., *Clin. Chem.*, 32(1986)1448.
- 31) Ozawa, S., *Anal. Chem.*, 68(1996)23.
- 32) Mousavi, M.F., Shari, S., Alizadeh, N., Shomsipur, M., *Anal. Chem. Acta*, 414(2000)189, 66(2000)98.

- 33) Mousavi, M.F., Alizadeh, N., Shamsipur, M., Zohari, N., *Sens. Actuators B* 66(2000)189.
- 34) Buhlmann, P., Pretsch, E., Bakker, E., *Chem. Rev.*, 98(1998)1593 and references therein.
- 35) Bakker, E., Willer, M., Lerchi, M., Seiler, K., *Anal. Chem.*, 66(1994)516.
- 36) I.M. Kolthoff and H.L. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 1913.
- 37) G.G. Guilbault, *Pure Appl. Chem.* 1976, 48, 127.
- 38) E. Pungor, K. Toth and A. Hrabeczy-pall, *Pure Appl. Chem.*, 1979, 51, 1913.
- 39) Lakshminarayanaiah, N., "Transport Phenomena in Membrane", Academic Press, New York, (1969).
- 40) Shatkay, A., *Anal. Chem.*, 39(1967)1056.
- 41) Moody, G.J., Thomas, J.D.R., "Selective Ion Selective Electrode", Nerrow, Watfold, (1971).
- 42) Gregor, H.P. and Schonborn, H.J. *Am. Chem. Soc.* 79, 1507 (1957); 83, 3576 (1961); Gregor, H.P., Glatz, A.C. and Schonhorn, H. *ibid.* 85, 3926 (1963); Bagg, J. and Gregor, H.P. *ibid.* 86, 3626 (1964).
- 43) Skoog, Douglas, A., West, Donald, M., "Fundamentals of Analytical Chemistry", Holt Saunders International (1982).
- 44) Richard, G., Compton and Giles, H.W., Sanders, "Electrode Potentials", Translated by Peyman, J., (2001).

- 45 – Ozawa.S., et al, Anal.chem., 68(1996)23.
- 46 – Eisenman, G., in: "Glass Electrode for hydrogen and other cations", chapter.7. Dakker, New York, (1969).
- 47 – Morf, W. E., "The principles of Ion-selective and of membrane transport", chapter 15, (1981).
- 48 – Guilbault, G.G., Montalvo, J.G., Anal. Lett., (1969)283.
- 49 – Ross, J.W., Riseman, J.H., and Kraeger, J.A., Pure Appl. Chem., (1973)36.
- 50 – Bailey, G.A., "Analysis with Ion-selective Electrodes", Heyden International topic in science, Heyden, London (1976).
- 51 – M. Golabi, "Introduction to Analytical Electrochemistry", chapter 5 (2002).
- 52 – Richard, G., Compton and Giles, H.W., Sanders, "Electrode potentials", Translated by Peyman, J., (2001).
- 53 – Janate, J., Anal. Chem., 64, 12 (1990) 196.
- 54 – Frant, M.S., Analyst 119 (1994) 2293.
- 55 – Gupta, V.K., Jain, A.K., Maheshwari, G., Heinrich Lang Ishtaiwi, Z., sensors and Actuators B, 117 (2006)99.
- 56 – Gupta, V.K., Jain, A.K., Ishtaiwi, Z., Heinrich Lang, Maheshwari, G., Talanta, 73 (2007)803.
- 57 – Aghaie, H., et al., sensors and Actuators B, 107 (2005)756.
- 58 – Aghaie, H., Giani, M., Aghaie, M., and Arvand, M., J, Phys. Theor. Chem. I.A.U.Iran, I(2004)15.
- 59 – Aghaie, H., Giahim M., Aghaie, M., and Pournaghdy, M.J. Phys. Theor. Chem. I.A.U.Iran, 1,4 (2005)213.

- 60 – Ganjali, M.R., Mirnaghi, F., Norouzi, P., and Adib, M., "Novelpr(III)-Selective membrane sensor based on a new hydrazide derivativ", *sens. Actuators B*, 115(2006) 374.
- 61 – yang, X., kamar, N., chi, H., Hibbert, D.B. Alexander, P.N.W., *Electroanalysis*, 9 (1997)549.
- 62 – Gupta, V.K., Jain, S., Khrrana, U., *Electroanalysis*, 9(1997) 478.
- 63 – Rostazin, T., Bakker, E., Suzuki, K., simon, W., *Anal. Chem. Acta.*, 280(1993) 197.
- 64 – Ammann, D., prestch, E., simon, W., Lindner. E., Bezegh, A., Pungner, E., *Anal. Chim. Acta.*, 171(1985) 119.
- 65 – Bakker, E., willer, M., Lerchi, M., Seiler, K., and pretsch, E., *Anal. Chem.*, 66 (1994) 516.
- 66 – Morf, W.E., "The principles of Ion – Selective Elevtrodes and of membrane tran sport", Elsevier New york, (1981).
- 67 – Schaller. u., Bakker, E., Spichiger, u.E., Pretsch, E., *Anal. Chem.*, 66 (1994) 391.
- 68 – Dioda, L. A. R., Stankova, I., Simon, W., *Anal. Lett.*, 2(1969) 655.
- 69 – Lai M.T., Shin, J.S., *Analyst*, 111(1986) 891.
- 70 – Kamata, S., Higo, H., Kamibeppu, T., Tanaka, I, *Chem. Lett.*, (1982) 287.
- 71 – Kamata, S., Yamasaki, K., Higo, M., Bhale, A., Fakunnga, Y., *Analyst*, 113 (1988) 45.
- 72 – Fends dorf, H. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 93(1971) 600.
- 73 – Craggs, A., Moody, G. J., Thomas, J. D. R., *Chem, Edu.* 51 (1974) 241.
- 74 – Frant, M. S., Ross, J. W., *Science*, 167 (1967) 987.

- 75 – Shatkey, A., *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1059.
- 76 – Lidner, E., Graf, E., Nigreisz, Z., Pungor, E., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 295.
- 77 – Horvai, G., Graf, E., Toth K., Pungor, E., Buch, R. P., *Anal. Chem* 58 (1986) 2735.
- 78 – Van den Berg, A., Van der weal, P. D., Skowronska – Ptasinska, M., Sudho E. J. R., Reinhoudt, D. N., P. B. *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2827.
- 79 – Lindner, E., Graf, E., Nigreisz, Z., Toth, K., Pangor, E., Buck, R. P., *Anal. Chem.*, 60 (1988) 295.
- 80 – Buhlmann, P., Yajima, S., Tohda, K., Umezawa. K., Nishizawa. Umezaswa, Y. *Electroanalysis*, 7 (1995) 811.
- 81 – Bahlmann, P., Yajima, S., Tohda, K., Umezawa, Y., *Electrochim. Anal. Chem.* 40(1995) 3021.
- 82 – Fiedler, u., Ruzicka, J., *Anal. Chem. Acta.*, 6(1973) 179.
- 83 – Shatkey, A., *Anal. Chem.*, 39(1967)1056.
- 84 – Ross, J.W., *Science*, 156 (1967) 1378.
- 85 – Craggs. A., Moody G. J., Thomas, J. D. R., *J. Chem. Eclu.*, 951 (1974)541.
- 86 – Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W., *Tetrahedron lett.*, (1972) 2473.
- 87 – Ammann. D., Pretsch, E., simon, W., *Anal. Lett.*, 5(1972) 843.
- 88 – Mousavi, M. F., Sahari, S., Alizadeh, N., Sham sipar, M., *Anal. Chem. Acta*, 414(2000) 189.
- 89 – Mousari, M. F., Alizadeh, N. Shamsipur, M., Zohari, N., *Sens. Actuators. B.* 66(2000) 189.

- 90 – Bählmann, P., Pretsch, E., Bakker, E., Chem. Rev., 98 (1998) 1593.
- 91 – Diebler, H., Eigen, M., Ilgenfritz, M. Maass, G., and Winkler, R., *pur Appl. Chem.*, 20 (1969) 93.
- 92 – Winkler, R., "Instructure and Bonding", Springer verlag, Heidelberg, Vi 10(1972).
- 93 – Moody, G. J., Oke, R. B., and Thomas, J. D. R., *Analyst*, 95 (1970) 910.
- 94 – Nagele, M., Pretsch, E., *Mikrochim Acta.*, 121 (1995) 269.
- 95 – Vanden Berg, A., Reihandt, D. N., *Anal. Chem.*, 59 (1993) 2827.
- 96 – Chan, A. D. C., Harrison, D. J. *Anal., Chem.*, 65 (1993) 32.
- 97 – Satchwill, T., Harrison, D.J. *Electronal. Chem.*, 202(1986) 75.
- 98 – Ma, S. C., Chaniotakis, N. A, Meyrhoff, M. E., *Anal. Chem.*, 60 (1998) 2293.
- 99 – Ma, S. C. Meyerhoff, M. E., *Mikrochim. Acta.*, I(1990) 197.
- 100 – Ebdon, I. Ellis, A. T., Corfield, G. C. *Analyst*, 107 (1982) 288.
- 101 – Reinhoudt, D. N., Engbersen, J. F. J., Brozka, Z., Vanden vlekert, H. Honig, G. w. N. Holterman, H. A. J., verkert, U.H., *Anal Chem.*, 66 (1994) 3618.
- 102 – Satchwill, T., Harrison, D. J., No. 202, PP. 75, *J. Electronal Chem.*, 202 (1986) 75.
- 103 – Ammann, D., Morf, W. E., Anker, P., Meier, P. C. Pretsch, E., Simon, W., *ISE Rev.*, 5(1983)3.
- 104 – Solsky, R. L., *Anal. Chem.*, 62(1990) 215.
- 105 – Morf, W. E. Ammann, D., Simon, W., *Chimica*, (1974) 28.
- 106 – Morf, W. E., Kahe, G., Simon, W., *Anal lett.*, 7(1974)9.

- 107 – Ammann, D., "Ion-Selective Microelectrodes", Springer verlag, Berlin (1986).
- 108 – Schaller, U., Bakker, E., Spichiger, U. E., Pretsch, E., Anal. Chem., 66 (1994) 391.
- 109 – Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W., Lindel. E., Bezegh, A., Pungler, E., Anal. Chem. Acta., 171(1985) 119.
- 110 – Rosatzi. T., Bakker, E., Suzuki, K., Simon, W., Anal. Chem., 66(1994) 391.
- 111 – Gching, P. M., Morf. W. E., Welti, M., Pretsch, E., Simon. W., Helv. Chem. Acta., 73(1990) 203.
- 112 – Oesch, U., Simon, W., Anal. Chem., 52(1980) 692.
- 113 – Bakker, E., Buhlman, D., Pretsch. E., Chem. Rev., 97(1997) 3083.
- 114 – Ammann, D., Bissing, Re., Guggi, M., Pretsch, E., Bimon, W., Borowitz, I. J., Weiss, L., Helv. Chem. Acta., 58 (1975) 1535.
- 115 – Anker, P., Wieland, E., Ammann, D., Dohner, R. E., Asper, R., Simon, W., Anal. Chem., 53 (1981) 1970.
- 116 – Borh, M. Z., Physik, I(1920) 45.
- 117 – Bakker, E., xu. A., Pretsch. E., Anal. Chim. Acta., 295 (1994) 253.
- 118 – Armstrong, R. D., Horai, G. Electrochim. Acta., 25 (1990)1.
- 119 – Armstrong, R.D., Covington, A. K., proud, W. G., J., Electronal. Chem, 257 (1988).
- 120 – Verpoorate, E. M. J., Chem, A. D. C., Harrikson. D., Electroanalysis, 5 (1993) 845.

- 121 – Armstrong, R. D., Todd, M., *J. Electroanal. Chem.*, 237 (1987) 181.
- 122 – Armstrong, R.D., Todd, M., *J. Electroanal. Chem*, 161 (1988) 257.
- 123 – Lindner, E., Toth, K., Pungor, E., and AL, Et., *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1127.
- 124 – Rosatzin, T., Bakker, E., Sazuki, K., Simon, W., *Anal. Chem, Acta.*, 280 (1993) 197.
- 125 – Ciani, S. M., Eisenman, G. E., Szabo, G. J., *J. Mmbrane Biol*, 1(1969)1.
- 126 – Morf. W. E., "The priciples of loh-Selective Electrodes and membrane transport", Elsever, New york, (1981).
- 127 – Karpfar. F. M. Randsles, J. E. B., *Trans., Faraday soc.*, 49 (1953) 823.
- 128 – Theorell, T., *Trans. Faraday Soc.*, (1973) 1053.
- 129 – Bakker, E., Buhlmann, D., Pretsch, E., *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3083.
- 130 – Amemiya, S., Bahlamn, P., Pretsch, E., Rusterholz, B. Umezawa, Y., *Anal. Chem.*, 72(2000)1618.
- 131 – Umezawa, Y., "Handbook of loh-selective Electrodes : Selectivity Goefficients", CRC, Press, Boca Raton, Fl, (1990).
- 132 – Conti, F., Eisenman, G., *ibid.*, 5(1965)511.
- 133 – Ross, J. W., *Science*, 156 (1967) 1378.
- 134 – Bakker, E., *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996)183.
- 135 – Umezawa. Y., Buhlmann, P., Umezawa, K., Tonda, K., Amemiya, S., *pure Appl. Chem.*, 72 (2000)1851.

- 136 – Guibault, G. G., Durst, R. A., Frank, M. S., Freiser, H., Hansen, E. H., Light, T. S., Pungor, E., Rechnitz, G., Rice, N. M., Rohm, T. J., Simon, W., Thomas J. D. R., *pur Appl. Chem.*, 46(1976)127.
- 137 – Nagele, M., Bakker, E., Pretsch, E., *Anal. Chem.*, 71(1999)1041.
- 138 – Gadzekpo, V. P. Y., Christian, G. D., *Anal. Chem. Acta*, 164 (1984) 279.
- 139 – Christian, G. D., *Analyst*, 119(1994) 2309.
- 140 – Umezawa, Y., Umezawa, K., Sato, H., *Pure Appl. Chem.*, 67(1995) 507.
- 141 – Guibault, G. G., *IUPAC Inf. Bull.*, 1(1978) 69.
- 142 – Sokalski, T., Creasa, A., Zwickl, T., Pretsch, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 11347.
- 143 – Schefer, U., Ammann, D., Pretsch, E., Oesch, U., Simon, W., *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2282.
- 144 – Oesch, U., Simon, W., *Anal. Chem.*, 52 (1980) 692.
- 145 – R. G. Bates, *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., part I, Vol. I, pp. 831–832. New York: Wiley, (1978).
- 146 – [Http://www.nice2000.net/book/guidel.html](http://www.nice2000.net/book/guidel.html).
- 147 – Harris, D. C., "Quantitative chemical analysis", Translated by Ensafi, A., Rahimi Mansoor, H., (1991).
- 148 – Huser, M., Gehrig, P. M., Morf, W. E., Simon, W., Lindner, E., Jeney, J., Toth, K., Pungor, E., *Anal. Chem. Acta*, 63(1991) 1380.
- 149 – Ammann, D., Pretsch, E., Simon, W., Lindner, E., Bezegh, A., Pungor, E., *Anal. Chem. Acta.*, 171 (1985) 119.

فهرست مطالب

- ا.....چکیده
- ۲.....۳-۴- گسترهی اندازهگیری
- ۳.....۳-۵- زمان پاسخ دهی
- ۵.....۳-۶- حد تشخیص
- ۶.....۳-۶-۱- حد تشخیص پائینی (LDL)
- ۸.....۳-۶-۲- حد تشخیص بالایی (UDL)
- ۸.....۳-۷- وسایل قرائت دادهها و پردازش آنها
- ۱۰.....۳-۸- روشهای تجزیه نمونه
- ۱۰.....۳-۸-۱- اندازهگیری مستقیم
- ۱۰.....۳-۸-۲- روشهای افزایشی
- ۱۱.....۳-۸-۳- تیتراسیون
- ۱۲.....۳-۹- منابه خط در اندازهگیری با ISEs
- ۱۴.....۳-۱۰- ویژگیهای غشاء
- ۱۵.....۳-۱۰-۲- طول عمر الکتروود
- ۱۶.....۳-۱۱- اجزای اصلی به کار رفته در یک اندازهگیری با الکتروود یون گزین
- ۱۷.....۲) الکتروود یون گزین یا الکتروود حسگر :
- ۱۸.....۳) دستگاه قرائت پتانسیل سلول
- ۲۰.....۳-۱۴- محدودیت‌های الکتروودهای یون گزین :
- ۲۱.....۴-۱- مواد، وسایل و دستگاههای مورد استفاده

- ۲۲-۲-۴- روش ساخت غشاء و چگونگی آماده‌سازی آن.....
- ۲۳-۳-۴- اندازه‌گیری emf.....
- ۲۴-۴-۴- آزمایش‌های مقدماتی پتانسیومتری.....
- ۲۵-۵-۴- بهینه‌سازی اجزای غشاء.....
- ۲۷-۱-۵-۴- بررسی تأثیر مقدار یونفور بر عملکرد الکتروود.....
- ۲۸-۲-۵-۴- بررسی تأثیر نوع پلاستی سائزر بر پاسخ الکتروود.....
- ۲۹-۳-۵-۴- بررسی تأثیر مقدار پلاستی سائزر بر عملکرد الکتروود.....
- ۳۰-۴-۵-۴- تأثیر نوع افزودنی بر عملکرد الکتروود.....
- ۳۱-۱-۵-۵-۴- تأثیر مقدار ماده افزودنی بر عملکرد الکتروود.....
- ۳۲-۲-۵-۵-۴- تأثیر مقدار ماده‌ی افزودنی بر مقاومت الکتریکی غشاء.....
- ۳۳-۶-۴- زمان آماده‌سازی الکتروود.....
- ۳۴-۷-۴- منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص الکتروود.....
- ۳۵-۸-۴- بررسی تکرارپذیری روش ساخت الکتروود.....
- ۳۶-۹-۴- روش بررسی تأثیر PH.....
- ۳۷-۱۰-۴- روش بررسی زمان پاسخ دهی الکتروود.....
- ۳۸-۱۱-۴- الگوی برگشت پذیری پاسخ الکتروود.....
- ۴۰-۱۲-۴- تعیین ضریب گزینش پذیری الکتروود.....
- ۴۱-۱۳-۴- تأثیر حضور حلالهای غیر آبی (آ).....
- ۴۵- منابع انگلیسی :