

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی

**ساخت الکتروود یون گزین نقره با استفاده از کربن نانو تیوپ و لیگاند "بنزو ۱۵-کرون-۵"**

سمیرا شوروزی

استاد راهنما :

دکتر محمود چمساز

استاد مشاور

دکتر نرجس اشرف

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۲

## دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم سمیرا شوروزی

تحت عنوان:

### ساخت الکتروود یون گزین نقره با استفاده از کربن نانو تیوپ و لیگاند "بنزو ۱۵- کرون-۵"

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی تجزیه مورد ارزیابی و با درجه .  
مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	دکتر نرجس اشرف		دکتر محمود چمساز

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر غلامحسین رونقی		دکتر محمد حسین ارباب زوار

## تقدیم

ماحصل آموخته ہایم را تقدیم میکنم بہ آمان کہ مہر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است...

بہ استوارترین تکیہ کاہم، دستان پر مہر پدرم

بہ سبزترین نگاہ زندیکیم، چشمان مادرم

بہ ہمسفر مہربان زندیکیم، ہمسرم

و بہ ہمراہان، ہمشکی و پشتوانہ ہای زندیکیم، خواہرانم.

بوسہ بردستان پر مہر تان.

## پاس

پاس خدای راسخاست که نور دانش را در وجودم روشن نمود و افتخار گام برداشتن در مسیر علم و پویایی را نصیبم فرمود. اکنون که با لطف پروردگاری نمودن قسمتی از این راه به اتمام رسیده است از سرورانی که در این مرحله راهنمایی و هدایت کرده اند:

جناب آقای دکتر محمود چمساز در مقام استاد راهنما

سرکار خانم دکتر زرجس اشرف استاد مشاور

جناب آقای دکتر محمد حسین ارباب زوار استاد داور

جناب آقای دکتر غلامحسین رونقی استاد داور

نهایت ائمان و پاس بیکران را دارم.

باشد که این خردترین بخشی از زحمات اینان را پاس گوید.

سمیرا شوروری

بهمن ماه ۱۳۹۲

## تعهد نامه

اینجانب سمیرا شوروزی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه ساخت الکتروود یون گزین نقره با استفاده از کربن نانو تیوپ و لیگاند "بنزو ۱۵- کرون-۵" تحت راهنمایی آقای دکتر محمود چمساز متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ: ۱۳۹۲/۱۱/۳۰

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این کار تحقیقاتی یک الکتروود خمیرکربنی با استفاده از بنزو 15-کرون-۵ به عنوان یون دوست، پودر گرافیت به عنوان بستر، سدیم تترا فنیل بورات و نانو لوله‌های کربنی به عنوان افزاینده هدایت الکتریکی و بهبود دهنده پاسخ، و پارافین به عنوان تثبیت کننده اجزاء تهیه شده است. تأثیر ترکیب اجزای خمیر کربنی بر عملکرد الکتروود یون‌گزين مورد ارزیابی قرار گرفته و شرایط بهینه به دست آمده است. در شرایط بهینه، (۶۲/۹۵ w/w٪ پودر گرافیت)، (۱۵/۱۸۰ w/w٪ بنزو کرون-۵)، (w/w) ۳۰/۵۷٪ پارافین)، (۳/۶۰ w/w٪ نانو لوله کربنی) و (۱/۰۸ w/w٪ تترا فنیل بورات سدیم) الکتروود پاسخی نزدیک به شیب نرنستی ( $59.3 \pm 1.5 \text{ mV}$ ) در دامنه غلظتی  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  تا  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  در دمای  $25^\circ \text{C}$  نشان می‌دهد. حد تشخیص این الکتروود برای یون نقره  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  می‌باشد. این الکتروود زمان پاسخ‌دهی سریعی برابر با ۱۲S دارد و می‌تواند به مدت ۲۱ روز بدون تغییر معنی‌داری در حساسیت مورد استفاده قرار گیرد. الکتروود در محدوده pH ۲ الی ۵ قابل استفاده است. از این الکتروود به صورت موفقیت آمیزی در تیتراسیون پتانسیومتری یون نقره با محلول KSCN استاندارد استفاده شد. علاوه بر این اثر یون‌های مزاحم نیز در انتخاب‌پذیری این الکتروود مورد بررسی قرار گرفته است و فاکتور گزینش‌پذیری برای یون‌های مختلف تعیین شده است. همچنین برای بررسی عملکرد این الکتروود در تجزیه نمونه حقیقی، مقدار نقره در فیلم رادیولوژی اندازه‌گیری شده است.

کلمات کلیدی: الکتروود یون گزين، نانولوله‌های کربنی، پتانسیومتری، بنزو ۱۵-کرون-۵، نقره.



دانشگاه تربیت مدرس

# گواهینامه



26th Iranian Annual Seminar of Electrochemistry  
4 - 5 December 2013, Tarbiat Modares University

## نهمین سمینار سالانه الکتروشیمی ایران

۱۳ و ۱۴ آذر ۱۳۹۲، دانشگاه تربیت مدرس

کوهی می شود

سرکار خانم: میراثوردی

در نهمین سمینار سالانه الکتروشیمی ایران که در تاریخ ۱۳ و ۱۴ آذر ۱۳۹۲ توسط انجمن الکتروشیمی ایران در دانشگاه تربیت مدرس برگزار گردید شرکت و

مقاله ایشان تحت عنوان: Carbon paste ion selective electrode based on 15-benzo crown-5 and

carbon nanotubes for determination of silver

با همکاری: محمود چمانی، زرجب اشرفی، ابوالفضل درودی

با موفقیت ارائه نموده است. از خداوند متعال توفیق روز افزون شما را در عرصه تولید علم و دانش خواستاریم.



دکتر حسین غریبی

دیر نهمین سمینار سالانه الکتروشیمی ایران



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : کلیاتی در مورد حسگرهای پتانسیومتری، الکترودهای یون گزین، نانو لوله‌های
	کربنی و کرون‌اترها
۲	۱-۱) مقدمه .....
۳	۲-۱) پتانسیومتری .....
۳	۳-۱) انواع روش‌های پتانسیومتری .....
۴	۴-۱) الکترودهای مرجع .....
۴	۵-۱) الکتروُد شناساگر .....
۶	۶-۱) الکترودهای یون گزین .....
۷	۷-۱) تاریخچه الکترودهای یون گزین .....
۹	۸-۱) تئوری پاسخ الکتروُد یون گزین .....
۱۰	۹-۱) دسته‌بندی الکترودهای یون گزین .....
۱۱	۱-۶-۹-۱) الکترودهای کربنی .....
۱۲	۲-۶-۹-۱) الکترودهای اصلاح شده .....
۱۳	۳-۶-۹-۱) الکترودهای خمیر کربنی اصلاح شده به صورت شیمیایی .....
۱۴	۱۰-۱) مزایای الکترودهای یون گزین .....
۱۵	۱۱-۱) مشکلات در اندازه‌گیری با الکترودهای یون گزین .....

- ۱۶-۱) اصطلاحات مربوط به الکتروود یون گزین ..... ۱۶
- ۱-۱۲-۱) گزینش پذیری یک الکتروود یون گزین ..... ۱۶
- ۱-۱-۱۲-۱) روش‌های تعیین ضرایب گزینش پذیری ..... ۱۷
- ۱-۱-۱-۱۳-۱) روش محلول مجزا (SSM) ..... ۱۷
- ۲-۱-۱-۱۳-۱) روش مزاحم ثابت (FIM) ..... ۱۹
- ۳-۱-۱-۱۳-۱) روش یون اصلی ثابت (FPM) ..... ۱۹
- ۴-۱-۱-۱۳-۱) روش محلول مختلط (MSM) ..... ۲۰
- ۵-۱-۱-۱۳-۱) روش پتانسیل هم‌تا (MPM) ..... ۲۰
- ۲-۱۲-۱) حد تشخیص الکتروود یون گزین ..... ۲۱
- ۳-۱۲-۱) محدوده خطی ..... ۲۲
- ۴-۱۲-۱) زمان پاسخ ..... ۲۲
- ۵-۱۲-۱) طول عمر ..... ۲۳
- ۱۳-۱) مراقبت و نگهداری از الکتروودهای یون گزین ..... ۲۳
- ۱۴-۱) نانو لوله‌های کربنی ..... ۲۴
- ۱-۱۴-۱) نانو لوله‌های کربنی به عنوان تقویت کننده ..... ۲۴
- ۲-۱۴-۱) ساختار اتمی و مورفولوژی نانو لوله ها ..... ۲۷
- ۳-۱۴-۱) خواص نانو لوله ها ..... ۲۸
- ۱-۳-۱۴-۱) خواص الکتریکی ..... ۲۸
- ۲-۳-۱۴-۱) خواص مکانیکی ..... ۲۹
- ۳-۳-۱۴-۱) خواص حرارتی ..... ۲۹
- ۴-۳-۱۴-۱) واکنش پذیری شیمیایی ..... ۳۰
- ۱۵-۱) کرون اترها ..... ۳۰

- ۱۶-۱) کاربرد کرون اثر ها ..... ۳۱
- ۱۷-۱) عوامل موثر بر پایداری کمپلکس‌های کرون اثر ها ..... ۳۲
- ۱-۱۷-۱) اندازه نسبی شعاع کاتیون به قطر حفره لیگاند ..... ۳۲
- ۲-۱۷-۱) تعداد اتم‌های دهنده حلقه کرون اثر ..... ۳۲
- ۳-۱۷-۱) نوع اتم دهنده موجود در حلقه کرونی ..... ۳۳
- ۴-۱۷-۱) بارکاتیون ..... ۳۳
- ۵-۱۷-۱) قدرت بازی لیگاند ..... ۳۳
- ۶-۱۷-۱) اثر آنیون همراه کاتیون ..... ۳۳
- ۷-۱۷-۱) اثر گروه‌های استخلافی موجود در حلقه کرون ..... ۳۳
- ۸-۱۷-۱) اثر حلال ..... ۳۴
- ۱۸-۱) نقره ..... ۳۴
- ۱-۱۸-۱) اثرات نقره به روی سلامتی ..... ۳۵
- ۲-۱۸-۱) اثرات زیست محیطی نقره ..... ۳۶
- ۱۹-۱) هدف پروژه ..... ۳۷

**فصل دوم : طراحی و ساخت حسگر پتانسیو متری بر پایه الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده**

**با یونوفور بنزو ۱۵-کرون-۵ برای اندازه‌گیری یون نقره**

- ۱-۲) مواد و دستگاه‌های مورد استفاده ..... ۴۰
- ۲-۲) مواد مورد استفاده در ساخت الکتروود ..... ۴۱
- ۱-۲-۲) پودر گرافیت ..... ۴۱
- ۲-۲-۲) یونوفور " بنزو ۱۵-کرون-۵ " ..... ۴۱
- ۳-۲-۲) پارافین ..... ۴۲
- ۴-۲-۲) نانو لوله‌های کربنی ..... ۴۲

۴۲	..... سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB) (۵-۲-۲)
۴۳	..... روش تهیه الکتروود یون گزین (۳-۲)
۴۳	..... آماده سازی الکتروود (۴-۲)
۴۳	..... روش اندازه گیری (۵-۲)
۴۴	..... بهینه سازی شرایط برای ساخت الکتروود (۶-۲)
۴۵	..... بررسی تأثیر مقدار بهینه یونوفور (۱-۶-۲)
۴۷	..... مقدار بهینه نانو لوله کربنی (۲-۶-۲)
۵۰	..... بررسی تأثیر مقدار بهینه سدیم تترا فنیل بورات (۳-۶-۲)
۵۳	..... مقدار بهینه نسبت پودر گرافیت به پارافین (۴-۶-۲)
۵۵	..... اثر pH (۷-۲)
۵۵	..... بررسی تکرارپذیری ساخت الکتروود (۸-۲)
۵۹	..... زمان پاسخ‌دهی الکتروود (۹-۲)
۶۰	..... محدوده خطی پاسخ الکتروود خمیر کربن نقره (۱۰-۲)
۶۱	..... حد تشخیص الکتروود خمیر کربن نقره (۱۱-۲)
۶۲	..... طول عمر الکتروود خمیر کربن نقره (۱۲-۲)
۶۵	..... کاربرد الکتروود خمیر کربن نقره در تیتراسیون پتانسیومتری KSCN (۱۳-۲)
۶۶	..... انتخاب‌پذیری و مطالعه مزاحمت‌ها (۱۵-۲)
۶۷	..... بررسی عملکرد تجزیه ای الکتروود یون گزین (۱۶-۲)
۶۸	..... بحث و نتیجه گیری (۱۷-۲)
۶۹	..... پیشنهادات (۱۸-۲)
۷۱	..... پیوست
۷۵	..... منابع و مأخذ

## فصل اول

کلیاتی در مورد حسگرهای پتانسیومتر، الکترودهای یون کزین، نانولوله‌های

کربنی و کرون اترها

## ۱-۱) مقدمه

حسگر شیمیایی وسیله‌ای است که از آن برای اندازه‌گیری غلظت یک گونه شیمیایی استفاده می‌شود و در حالت ایده‌آل در تماس مستقیم با نمونه، بطور پیوسته و برگشت‌پذیر عمل می‌نماید. عملکرد یک حسگر شیمیایی شامل سه مرحله است:

**الف) تشخیص:** در این مرحله، ماده شناساگر به طور گزینش‌پذیر با گونه مورد تجزیه بر هم کنش می‌دهد و آن را شناسایی می‌کند.

**ب) تبدیل:** در این مرحله، مبدل فرایند تشخیص را به یک علامت (سیگنال) قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌نماید.

**ج) پردازش:** در این مرحله واحد پردازنده، پس از تقویت علامت اولیه، آن را به واحد شناسایی از قبیل pH، گرم بر واحد حجم و ... تبدیل می‌نماید.

عملکرد یک حسگر شیمیایی با فاکتور گزینش‌پذیری، حساسیت، پایداری، تکرارپذیری، محدوده پاسخ و عمر حسگر ارزیابی می‌شود. از بزرگترین امتیازهای یک حسگر شیمیایی در مقایسه با دیگر روش‌های تجزیه‌ای، حذف مراحل تهیه نمونه و عدم نیاز به افزایش واکنشگر می‌باشد.

در میان حسگرهای شیمیایی، حسگرهای الکتروشیمیایی و نوری گسترده‌ترین کاربرد را دارند. الکترودهای یون‌گزین<sup>۱</sup> (ISE) یک گروه مهمی از حسگرهای پتانسیومتری هستند که برای تعیین غلظت یون‌های مختلف در محلول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

---

<sup>۱</sup> -Ion selective electrodes

## ۱-۲) پتانسیومتری

یکی از روش‌هایی که نقش بسیار مهمی در پیشرفت الکتروشیمی تجزیه‌ای داشته، پتانسیومتری است.

روش پتانسیومتری در مقایسه با سایر روش‌های تجزیه‌ای مثل جذب اتمی، نشر شعله‌ای و... دارای مزایای متعددی از جمله سهولت کاربرد، سرعت و ارزان قیمت بودن می‌باشد. از طرفی نمونه را تخریب نمی‌کند و برای حجم‌های بسیار کم در حد میکرولیتر نیز به کار می‌رود و برای اندازه‌گیری نمونه‌های جریانی مناسب می‌باشد [۲].

پتانسیومتری، یکی از روش‌های الکتروشیمی است که بر پایه اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل یک سیستم دو الکترودی استوار است. این روش، در تجزیه‌های کمی دارای اهمیت‌های بسیار است و برای اندازه‌گیری پتانسیل الکتروود و تغییرات آنها در اثر تغییر محیط شیمیایی به کار می‌رود. سیستم اندازه‌گیری پتانسیومتری شامل دو الکتروود، پتانسیومتر و محلول گونه مورد تجزیه است و اساس کار بر مبنای اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین الکتروودها است [۳].

## ۱-۳) انواع روش‌های پتانسیومتری

### الف) پتانسیومتری در شدت جریان صفر

پتانسیومتری در شدت جریان صفر (بسیار ناچیز) پتانسیل تعادلی را اندازه‌گیری می‌کند که روشی نسبتاً سریع و ارزان قیمت می‌باشد و برای اندازه‌گیری فعالیت یون‌ها استفاده می‌گردد. در این روش به طور ساده به یک الکتروود شناساگر نیاز است که پتانسیل آن تابعی از فعالیت گونه موجود در محلول باشد. با قرار دادن این الکتروود در کنار یک الکتروود مرجع مناسب در محلول مورد سنجش پیل ساخته می‌شود [۴،۵].

## ب) پتانسیومتری در شدت جریان ثابت

از پتانسیومتری با جریان ثابت کنترل شده در تیتراسیون‌های پتانسیومتری با دو الکتروود بسیار کوچک استفاده می‌گردد که در این روش تغییرات پتانسیل در طی تیتراسیون اندازه‌گیری می‌شود. به هنگام عبور جریان مقدار پتانسیل‌های الکتروودهایی که رفتار برگشت‌ناپذیر دارند به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر نشان می‌دهند و شدت جریان ثابت برای چنین تیتراسیون‌هایی باید قبل از تیتراسیون و بطور جداگانه تعیین شود [۶،۷].

### ۱-۴) الکتروودهای مرجع

مرجع الکتروودی است که در دمای ثابت دارای پتانسیل الکتروودی ثابت و مشخص باشد و نسبت به ترکیب محلول مورد مطالعه کاملاً غیر حساس باشد [۸]. پتانسیل یک الکتروود مرجع خوب در برابر عبور جریان‌های کم پایدار باقی می‌ماند. از جمله الکتروودهای مرجع مورد استفاده الکتروود استاندارد هیدروژن<sup>۱</sup>، کالومل اشباع<sup>۲</sup>، نقره - کلرید نقره<sup>۳</sup> می‌باشد [۹،۱۰].

### ۱-۵) الکتروود شناساگر

الکتروود شناساگر به همراه الکتروود مرجع برای اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل در محلول حاوی گونه مورد تجزیه به کار می‌رود که این اختلاف پتانسیل با فعالیت یون مورد نظری مورد تجزیه در محلول متناسب است .

الکتروودهای شناساگر برای اندازه‌گیری پتانسیل به دو گروه اصلی تقسیم شده اند:

۱) الکتروود شناساگر فلزی

<sup>۱</sup> -NHE

<sup>۲</sup> -SCE

<sup>۳</sup> -Ag|AgCl



## ۲) الکتروود شناساگر غشایی

گروهی از الکتروودهای شناساگر را به دلیل استفاده از غشای ویژه ای در ساختار آنها الکتروودهای غشایی می‌نامند. پاسخ الکتروودهای غشایی از رفتار ویژه غشاء در قبال یون‌های مختلف نشأت می‌گیرد و براساس پیدایش اختلاف پتانسیل بین دو محلول قرار گرفته در دو سوی غشاء استوار است، درحالی که هر دو محلول دارای یونی یکسان ولی با غلظت‌های متفاوت می‌باشند. برخی زمینه‌های عمده برای کاربرد الکتروودهای یون‌گزین عبارتند از [۱۱]:

- تعیین سیانید، فلورید، کلرید، نیترات و ... در پساب‌های آلوده و آب‌های طبیعی.
  - در کشاورزی، برای تعیین نیترات، کلرید، آمونیوم، پتاسیم، کلسیم، ید و سیانید در خاک‌ها، مواد گیاهی، کودهای شیمیایی و خوراک دام.
  - در صنایع غذایی، برای اندازه‌گیری غلظت نیترات و نیتريت در گوشت، لبنیات، آبمیوه‌ها، مقدار فلوراید در آب‌های آشامیدنی و نوشیدنی‌ها و غلظت پتاسیم در آبمیوه بکار می‌رود.
  - در صنایع شیمیایی، برای اندازه‌گیری میزان کلسیم، باریم و فلوراید موجود در پاک‌کننده‌ها.
  - در صنایع کاغذ سازی، برای اندازه‌گیری و سنجش میزان سولفید و کلرید در خمیر کاغذ.
  - در صنایع نظامی، برای سنجش میزان فلوراید، کلرید، و نیترات در ساخت مواد منفجره و محصولات احتراقی.
  - در آزمایشگاه‌های بیوشیمی، برای تعیین غلظت یون‌های کلسیم، پتاسیم و کلرید در سیالات بدن (خون، پلاسما، سرم و عرق) و نیز میزان فلوراید در استخوان‌ها و دندان‌ها.
- علاوه بر این، الکتروودهای غشایی در تحقیقات و آموزش هم کاربرد گسترده و بسیار وسیعی دارند.

## ۱-۶) الکترودهای یون گزین

الکترودهای یون گزین، یک حسگر الکتروشیمیایی می باشد که در اثر حضور یون خاصی در محلول پاسخ الکتریکی ایجاد می کند.

اساس کار این نوع الکترودها بر پایه اندرکنش یون مورد نظر با سطح غشای الکترودها بوده که باعث ایجاد پتانسیلی می گردد که طبق رابطه شبه نرنست به فعالیت یون وابسته است [۱۲]. در این الکترودها از غشاهای یون گزین برای اندازه گیری فعالیت کاتیون، آنیون و یا حتی مولکولها استفاده می شود. الکترودهای یون گزین به همراه یک الکتروده مرجع تشکیل یک سلول الکتروشیمیایی را می دهند [۱۳]. الکترودهای یون گزین و الکتروده مرجع توسط یک ولت متر (پتانسیل سنج) با مقاومت بالا به یکدیگر متصل می شوند. هنگامی که الکترودها در محلول قرار می گیرند، یونها از داخل محلول به سمت سطح غشاء نفوذ می کنند. بار الکتریکی یونها در مرز بین غشاء و محلول موجب ایجاد اختلاف پتانسیلی می گردد که به طور خطی با لگاریتم فعالیت یون در محلول متناسب است [14]. الکترودهای خمیر کربنی (CPEs) به عنوان الکترودهای یون گزین به کار می روند که به دلیل تجدید پذیری، جوابهای پایدار و مقاومت اهمی پایین در مقایسه با الکترودهای غشایی برتری دارند [۱۵، ۱۶]. علاوه بر این، CPEs نیازی به محلول داخلی ندارند. در حال حاضر، اغلب حسگرهای پتانسیومتری خمیر کربنی گزارش شده بر پایه الحاق یک عامل انتخابگر به عنوان یونوفور به خمیر کربن هستند. با توجه به این که در سالهای اخیر کوچک سازی در شاخه های مختلف علوم دستگاهی حائز اهمیت گردیده است، این مسأله در الکترودهای خمیری کربن که به دلیل نداشتن محلول داخلی دارای طرح های ساده تر است به عنوان یک مزیت محسوب می شود [17].

## ۷-۱) تاریخچه الکترودهای یون گزین

اطلاعات کنونی ما در مورد پتانسیل غشاء بر گرفته از نظریه توزیع پتانسیل و اختلاف پتانسیل در سطح مشترک مایع - مایع نرنست [18,19] و پلانک [۲۱،۲۰] است. مطالعه پتانسیل در عرض غشاهای نیمه تراوا به وسیله استوارد<sup>۱</sup>، مقاله مهم دیگری در این رشته بود که در قرن ۱۹ منتشر شد [۲۲]. کرمر<sup>۲</sup> سالها قبل توانایی برخی از شیشه‌ها را در پاسخ‌های گزینشی به یون کشف کرد [۲۳]. هابر<sup>۳</sup> و کلمینسیویس<sup>۴</sup> به صورت گسترده‌ای در این مورد مطالعه کردند [۲۴]. بعد از انتشار مقاله ای در مورد الکترودهای شیشه‌ای، تلاش‌های زیادی برای یافتن غشاهای جدید آغاز شد. در این دوره، دونان<sup>۵</sup> مقالات قابل توجهی با توسعه تئوری گسترش اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو الکترولیت ارائه داد. برخی اطلاعات مربوط به ساختار شیمیایی و رفتار الکتروشیمی غشاء شیشه‌ای، با توجه به موضوع گزینش‌پذیری به وسیله لینگل<sup>۶</sup> و بلوم<sup>۷</sup> حاصل شد [۲۵]. نیکولسکی<sup>۸</sup> و تولماچو<sup>۹</sup> [۲۶] معادله ساده‌ای را که رفتار پاسخ‌های الکتروود شیشه در محلول شامل یون‌های فلزات قلیایی و هیدروژن بر مبنای احتمال درصد فرآیند تبادل در سطح مشترک محلول شیشه بود، توصیف کردند. اولین گزارش‌ها در باره دیگر الکترودهای حالت جامد در ۱۹۳۰ منتشر شد.

پونگر<sup>۱۰</sup> و همکارانش الکترودهای حالت جامد ناهمگن را براساس توزیع مواد فعال در لاستیک‌های سلیکونی پایه گذاری کردند [۲۷]. راس<sup>۱۱</sup> با الکتروود غشا یون‌گزین  $\text{Ca}^{+2}$  مایع، حوزه غشاهای مایع را

---

<sup>1</sup> -W.Ostwald

<sup>2</sup> -M.Cremer

<sup>3</sup> -F.Haber

<sup>4</sup> - Z.Klemensiewicz

<sup>5</sup> -F.G.Donan

<sup>6</sup> -B.Lengyel

<sup>7</sup> -E.Blum

<sup>8</sup> -B.P.Nicolisky

<sup>9</sup> -T.A.Tolmacheva

<sup>10</sup> -E.Pungor

<sup>11</sup> - J.W.Ross

توسعه داد [۲۸]. بعدها راس و فرانت<sup>۱</sup> الکترودهای فلورید گزینی را کشف کردند که بر پایه الکتروده جامد ناهمگن تشکیل شده از غشا تک کریستال لانتانیم فلورید بود [۲۹].

به دلیل زمان‌های پاسخ کوتاه و الکترودهای عاری از تداخل با سیستم‌های ردوکس، سایر تک کریستال‌ها مورد توجه قرار گرفتند. هر چند به دلیل فقدان کریستال‌های مناسب و قیمت بالای تهیه چنین کریستال‌هایی، اکثر الکترودهای حالت جامد هتروژن تجاری موجود شامل غشاهای پلی کریستالین هستند.

در ۱۹۶۴ مور<sup>۲</sup> و پرسمن<sup>۳</sup> مشاهده کردند که آنتی بیوتیک‌های درشت حلقه طبیعی در میتو کندری وارد غشا یون تراوا می‌شوند، این موضوع منجر به توسعه الکترودهای حامل طبیعی شد. ویلهلم سیمون<sup>۴</sup> برای استخراج قارچ‌های سمی از والینومایسین حل شده در غشا تبادل گر یونی مایع استفاده کرد. هر چند پاسخ ضعیف بود، ولی الکتروده توانایی اندازه‌گیری یک  $K^+$  در حضور  $Na^+$  ۵۰۰۰ را داشت. مطالعات او در رابطه با نسبت (ساختار/گزینش پذیری) تعداد زیادی از یون دوست<sup>۵</sup>‌های سنتزی، نرم‌کننده<sup>۶</sup>‌ها و افزاینده‌ها او را موفق به ساخت الکترودهای یون‌گزین جدید نمود [۳۰]. تلاش‌های سیمون و دیگران منجر به طراحی یون دوست‌های جدید با گزینش‌گری بالا برای ساخت حسگرهای غشا مایع بر پایه یون دوست به عنوان گروه بزرگی از ISEs گردید [۳۱].

برای ساخت الکتروده بر پایه یون دوست عمومی‌تر، یک بافت غشایی سخت‌تر لازم به نظر می‌رسید. خصوصیات منحصر به فرد PVC، مخصوصاً توانایی آن برای نرم‌کننده بودن هم برای حلال‌های قطبی و هم غیر قطبی امتزاج ناپذیر در آب، PVC را به یک کاندیدای مناسب تبدیل کرد. هر چند PVC را

---

<sup>1</sup> -M.S.Frant

<sup>2</sup> - C.Moore

<sup>3</sup> -B.C.Pressman

<sup>4</sup> -W.Simon

<sup>5</sup> -Ionophore

<sup>6</sup> -Plasticizer

به دلیل حضور ناخالصی‌هایی با بار منفی نمی‌توان به عنوان یک پشتیبان بی‌اثر در نظر گرفت. ایده الحاق تمام اجزاء غشا در یک بافت PVC از کار بلاچ<sup>۱</sup> و شاتکی<sup>۲</sup> و شاروف<sup>۳</sup> در ۱۹۶۷ گرفته شد.

الکتروُد خمیر کربن در سال ۱۹۵۸ توسط آدامز معرفی شد [۳۲]. ساخت الکتروُد خمیر کربن اصلاح<sup>۴</sup> شده (CMCPE) بسیار ساده و سریع می‌باشد و بدون شک خمیر کربن یکی از راحت‌ترین مواد برای تهیه الکتروُد اصلاح شده‌اند. CPE اصلاح شده یا ساده به عنوان الکتروُد یا سنسور برای تجزیه‌ی نمونه‌های محیطی، در مطالعات هیبریداسیون DNA، برای اندازه‌گیری‌ها در محیط زنده، به عنوان زیست حسگر با آنزیم‌های تثبیت شده در کاربردهای پزشکی مختلف یا در تجزیه دارویی بکار برده شده است. همچنین، از این الکتروُد‌ها در موارد مختلفی به عنوان حسگر استفاده شده است که از جمله آن: ۱- اصلاح صفحه نمایش چاپ و الکتروُد یون‌گزين خمیر کربن برای تعیین پتانسیومتری نفازولین هیدروکلرید در خلوص و ویژگی‌های دارویی [۳۳].

۲- پتانسیومتری تعیین کلپرومازین هیدروژن کلرید با الکتروُد خمیر کربن در خلوص و ویژگی‌های دارویی [۳۴].

۳- تعیین کلومیپرامین بوسیله‌ی غشای پتانسیومتری الکتروُد PVC و سنسورهای خمیر کربن [۳۵].

## ۸-۱) تئوری پاسخ الکتروُد یون‌گزين

تئوری اساسی پاسخ الکتروُد‌های یون‌گزين در چندین دهه گذشته توسعه یافته است. اختلاف پتانسیل بین الکتروُد یون‌گزين و الکتروُد مرجع متناسب با فعالیت یون مورد اندازه‌گیری در محلول می‌باشد.

---

<sup>1</sup> -R. Bloch

<sup>2</sup> - A. Shatakay

<sup>3</sup> -H.A. Sharoff

<sup>4</sup> -Chemical modified carbon paste electrode

در محلول‌های با قدرت یونی کم فعالیت یونی و غلظت به لحاظ علمی یکسان می‌باشند. اما در محلول‌هایی که دارای یون‌های زیادی می‌باشند، ممکن است فعالیت با غلظت تفاوت داشته باشد. بنابراین در اندازه‌گیری‌هایی که با الکترودهای یون‌گزین صورت می‌گیرد، نمونه‌ها رقیق هستند. پتانسیل اندازه‌گیری شده توسط یک الکتروود یون‌گزین (E)، به فعالیت گونه یونی مربوط است و با استفاده از معادله زیر به دست می‌آید:

$$E = K + \frac{2}{33} \frac{RT}{Z_i} F \log a_i \quad (1-1)$$

در این معادله K ثابت، R ثابت گازها، T درجه حرارت کلوین،  $Z_i$  بار یون  $i$ ، F ثابت فارادی و  $a_i$  فعالیت یون  $i$  می‌باشد. عبارت  $RT/ZF$  به عنوان فاکتور شیب نامیده می‌شود. برای مثال، در اندازه‌گیری یون پتاسیم فاکتور شیب در دمای ۲۹۸ درجه کلوین، برابر با ۵۹/۱۶ میلی ولت است. مقدار فاکتور شیب عملکرد یک سیستم الکتروود یون‌گزین را نشان می‌دهد [36].

### ۱-۹) دسته‌بندی الکترودهای یون‌گزین

با توجه به ماهیت متفاوت غشاهای به کار رفته در ساختار الکترودهای غشایی، می‌توان آنها را در هفت گروه زیر طبقه بندی کرد:

۱- الکترودهای یون‌گزین حالت جامد

۲- الکترودهای یون‌گزین غشای شیشه

۳- الکترودهای یون‌گزین غشای مایع

۴- الکترودهای با غشاء حساس به گاز

۵- الکترودهای غشایی آنزیمی

۶- الکترودهای پوشیده شده

۶-۱) الکترودهای کربنی

۷- الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی (CME) [37].

## ۱-۹-۶-۱) الکترودهای کربنی<sup>۱</sup>

الکترودهای کربنی در ردیف الکترودهای جامد قرار می‌گیرند و بسته به نوع ماده اولیه، برنامه رفتار حرارتی<sup>۲</sup> و ساختار بلورین هر کدام از این الکترودها از ویژگی الکتروشیمیایی خاص خود برخوردار است. انواع متداول الکترودهای کربن، الکترودهای ساخته شده از گرافیت اسپکتروسکوپی<sup>۳</sup>، گرافیت پیرولیزی<sup>۴</sup>، گرافیت آغشته به موم<sup>۵</sup>، کربن شیشه‌ای<sup>۶</sup>، الیاف کربن<sup>۷</sup> و خمیر کربن<sup>۸</sup> را شامل می‌شود که از میان آنها الکترودهای کربن شیشه‌ای و خمیر کربن به دلیل گستره وسیع کارایی، از کاربرد بیشتر در الکتروشیمی تجزیه ای برخوردارند.

الکترودهای خمیر کربنی یکی از مقبول ترین نوع الکترودهای کربنی می‌باشند و اولین بار در سال ۱۹۸۵ توسط آدامز<sup>۹</sup> معرفی شدند. این الکترودها از مخلوط کردن گرافیت و یک ماده چگال غیر هادی و امتزاج‌ناپذیر با محلول الکترولیت (که در نقش چسباننده ظاهر می‌شود) تشکیل می‌شوند. رایج‌ترین مایعات به کار رفته رقیق‌کننده‌های آب‌گریزی چون روغن نوجول<sup>۱۰</sup>، پارافین، چسب و رزین اپوکسی می‌باشند. الکترودهای خمیر کربنی گستره‌ی عملی پتانسیل آندی و کاتدی وسیعی دارند. الکترودهای خمیر کربنی ساخته شده از گرافیت و نوجول گستره‌ی پتانسیلی از حدود  $+۱/۰V$  تا  $-۱/۱V$  نسبت به SCE در محیط آبی فراهم می‌کند. جریان زمینه‌ی این الکترودها بسیار کم است بخصوص زمانی که در هنگام ساخت خمیر اکسیژن از محیط حذف شود. سطح الکترودها به راحتی با حذف یک لایه

---

<sup>1</sup>- Carbon electrodes

<sup>22</sup>-Thermal treatment

<sup>3</sup>-Spectroscopic graphite

<sup>4</sup>- Pyrolytic graphite

<sup>5</sup>- Wax impregnated graphite

<sup>6</sup>-Glassy carbon

<sup>7</sup>- Carbon fibers

<sup>8</sup>-Carbon paste

<sup>9</sup>-Adams

<sup>10</sup>-Nujol

بیرونی از خمیر و دوباره صیقل دادن آن تجدید می‌شود. جریان زمینه بسیار کم، سهولت ساخت، هزینه کم و امکان نوسازی سطح از مزیت‌های اصلی الکترودهای خمیر کربنی نسبت به دیگر الکترودهای کربنی به شمار می‌رود. سطح الکترودهای رفتار بی‌همتایی از ادغام دو ناحیه ذرات گرافیت (رسانا) و مولکول‌های مایع (عایق) نشان می‌دهد. مایع آلی در خمیر، رفتار استخراجی برای ترکیبات گوناگون کم محلول در آب از خود نشان می‌دهد، که مزیتی در تجزیه الکتروشیمیایی ترکیبات آلی به شمار می‌رود. در بعضی شرایط، جذب سطحی نمونه نیز همزمان با رفتار استخراجی روغن چسباننده به بهبود شرایط تجزیه کمک می‌کند [۳۸، ۳۹، ۴۰].

با این حال، از آنجا که چسبندگی بین مایع چسباننده ی غیر قطبی و ذرات گرافیت ضعیف است، نسبت‌های بالای چسباننده به گرافیت منجر به مقاومت بالا و نسبت‌های کم، منجر به شل شدن خمیر شده، رفتار الکتروشیمیایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد [41].

معمولاً نسبت ۳۰:۷۰ (گرافیت:چسباننده) استفاده می‌شود [42]. حتی در مقادیر بهینه، چسباننده سطح الکترودها را می‌پوشاند و باعث می‌شود تعداد محدودی از سایت‌های فعال گرافیت در اختیار سیستم ردوکس قرار بگیرد. این محدودیت، منجر به سینتیک کند انتقال الکترون و حساسیت‌های پایین تجزیه‌ای برای بسیاری از واکنش‌های ردوکس در سطح الکترودهای خمیر کربن می‌شود [42]. شستن سطح الکترودها با استن به حذف لایه عایق و بهبود پاسخ کمک می‌کند [43]، اما راه بهتر استفاده از اصلاح‌گرهای شیمیایی برای بهبود سطح و در نتیجه رفتار الکترودها می‌باشد [۴۵، ۴۴].

#### ۱-۹-۶-۲) الکترودهای اصلاح شده

اصلاح سطح الکترودها برای کنترل چگونگی برهم‌کنش آن با محیط اطرافش، یکی از پویاترین زمینه‌های تحقیق در الکتروشیمی در سی سال گذشته بوده است [38]. از آنجا که عملکرد یک الکترودها توسط محلولی که در آن قرار می‌گیرد، ماده‌ای که از آن ساخته می‌شود و پتانسیلی که به



سطح آن اعمال می‌شود، محدود می‌گردد [46] اصلاح شیمیایی الکترودها امکانی قدرتمند برای تنظیم و کنترل عملکرد الکترودها به وجود آورده است به ویژه در تجزیه الکتروشیمیایی [48،47] جایی که اصلاح سطح الکترودها امکاناتی را چون گزینش پذیری، مقاومت در برابر پوشیده شدن سطح الکترودها، تغلیظ گونه‌ها، بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی [49] و کاهش تداخل مزاحم‌ها در نمونه‌های پیچیده مثل سیالات زیستی فراهم آورده [50]، حائز اهمیت می‌باشد. در عین حال اصلاح شیمیایی سطح الکترودها اثر مهمی بر زمینه‌هایی چون تبدیل و ذخیره‌ی انرژی [51،50] محافظت از خوردگی [52] و تحقیقات پایه در پدیده‌های تاثیرگذار بر فرایندهای الکتروشیمیایی [53]، نیز داشته است.

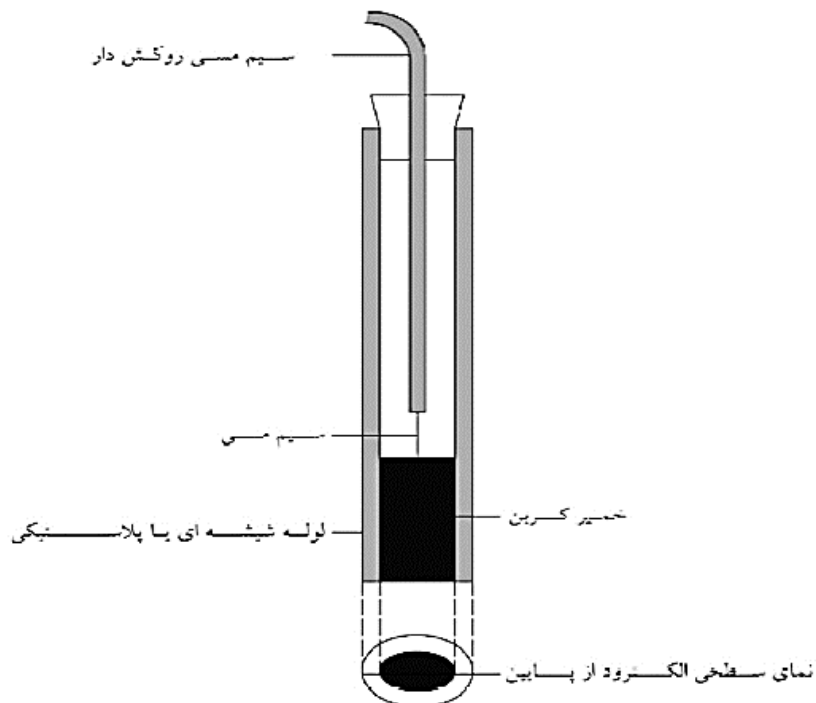
#### ۱-۹-۶-۳) الکترودهای خمیر کربنی اصلاح شده به صورت شیمیایی

اصلاح الکترودهای خمیر کربنی از سال ۱۹۶۴ با مطالعات بنیادی کووانا<sup>۱</sup> و همکارانش آغاز شد [55،54]. هدف اصلی از اصلاح سطح الکترودها، بهبود عملکرد تجزیه‌ای آن با افزایش حساسیت یا گزینش‌پذیری و یا با محافظت سطح از واکنش‌های ناخواسته می‌باشد. اصلاح‌کننده‌های گوناگونی برای طراحی الکترودهایی با سطوح توانا در شناسایی آنالیت هدف از طریق واکنش یا پیوند دادن با آنالیت به کمک تبادل یون، تشکیل کمپلکس، زیست انباشتی<sup>۲</sup> اتصال کووالانسی یا برهمکنش‌های آب‌گریز، وارد مخلوط کربنی شده اند [56]. از موفق‌ترین اصلاح‌گرها ترکیبات درشت حلقوی، کمپلکس‌های مس، فتالوسیانین، و نانو ترکیبات [57] و اخیراً مایعات یونی [58-62] می‌باشند. یکی از مهم‌ترین جنبه‌های کاربرد الکترودهای اصلاح شده و به ویژه الکترودهای خمیر کربنی اصلاح شده، کاربرد موفقیت آمیز آنها در آنالیز نمونه‌های دارویی با استفاده از روش

<sup>1</sup> - Kuwana

<sup>2</sup> - Bioaccumulation

ولتامتری عریان سازی می‌باشد [63-69]. شکل ۱-۱ طرحی از یک الکتروود خمیر کربن را نشان می‌دهد .



شکل ۱-۱: طرحی از الکتروود خمیر کربن

الکتروود الیاف کربن<sup>۱</sup>، با استفاده از الیاف نازک کربن به قطر 5 تا 60 میکرومتر، سوار شده بر انتهای باریک شده ی یک لوله ی شیشه‌ای تهیه می‌شود. از این الکتروود، بسته به قطر الیاف کربن، با نام‌های "میکرو الکتروود"<sup>۲</sup> یا "اولترامیکرو الکتروود"<sup>۳</sup> در مطالعات الکتروشیمیایی خاص، به ویژه در محیط‌های زنده استفاده می‌نمایند [70].

### ۱-۱) مزایای الکتروودهای یون‌گزين

۱- در مقایسه با بسیاری از حسگرهای تجزیه‌ای، الکتروودهای یون‌گزين نسبتاً ساده و ارزان هستند، و گستره فوق العاده وسیعی از کاربردها و نیز گستره غلظتی نسبتاً وسیعی دارند.

<sup>1</sup> -carbon fiber

<sup>2</sup> - Mediated electrochemical reactions

<sup>3</sup> -.Micro electrode

- ۲- الکترودهای یون‌گزين، یکی از معدود حسگرهای تجزیه‌ای هستند که می‌توانند یون‌های مثبت و نیز یون‌های منفی را اندازه‌گیری کنند.
- ۳- در نمونه‌های رنگی یا کدر مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- ۴- در کاربردهای بیولوژیکی و پزشکی بسیار سودمند هستند.
- ۵- با استفاده صحیح، کالیبراسیون مکرر و آگاهی از محدودیت‌ها، می‌توان با آن‌ها به صحت و دقت بالایی دست یافت و بنابراین، به طور مطلوب با شیوه‌های تجزیه‌ای که نیاز به دستگاه‌های گران قیمت و پیچیده تر دارند، قابل مقایسه اند.
- ۶- مدل‌های حالت جامد با بدنه پلاستیکی و مدل‌های پرکننده ژلی برای استفاده در مدل‌های آزمایشگاهی بسیار ایده‌آل، محکم و پایدار می‌باشند.
- ۷- الکترودهای یون‌گزين برای نمایش پیوسته تغییرات در غلظت فوق‌العاده ارزشمند هستند، مثل تیتراسیون‌های پتانسیومتری و یا میزان مصرف واکنشگرها.

## ۱-۱۱) مشکلات در اندازه‌گیری با الکترودهای یون‌گزين

در اندازه‌گیری‌هایی که با الکترودهای یون‌گزين انجام می‌شود، سه مشکل عمده وجود دارد:

- ۱- اثر مزاحمت یون‌های دیگر موجود در محلول
  - ۲- اثر قدرت یونی زیاد فعالیت یون مورد اندازه‌گیری در غلظت‌های بالا
  - ۳- انحراف در پتانسیل الکترودهای یون‌گزين در طی یکسری اندازه‌گیری
- یک مشکل جانبی دیگر این است که احتمال دارد غشاهای الکترودهای یون‌گزين و الکترودهای مرجع بوسیله مولکول‌های آلی مسدود یا آلوده شود.
- الکترودهای یون‌گزين به طور عمده برای استفاده در محلول‌های آبی طراحی شده‌اند. ولی در بسیاری از موارد، این محلول‌ها ممکن است با اجزای دیگری همچون چربی‌ها، پروتئین‌ها و یاروغن‌ها (مثل

شیر، خون، آبیموها، لبنیات و ...) آلوده شود. در این موارد، شیمیدان باید مراحل برای حذف مولکول‌های آلی، قبل از فروبردن الکتروود در محلول اتخاذ نماید [11].

## ۱-۱۲) اصطلاحات مربوط به الکتروود یون‌گزين

### ۱-۱۲-۱) گزينش‌پذيري يك الکتروود یون‌گزين

عمده‌ترین مشکل الکتروودهای حساس به یون مربوط به مزاحمت گونه‌های یونی دیگر در محلول به غیر از گونه مورد نظر می‌باشد.

ضریب گزينش‌پذيري توانایی الکتروود یون‌گزين برای تشخیص یک یون معین از دیگر یونهاست. در حقیقت تفاوت در پاسخگویی الکتروود به یون‌های مختلف بر اساس ضرایب گزينش‌پذيري بیان می‌گردد [71].

کلیه بررسی‌های انجام گرفته در مورد گزينش‌پذيري بر اساس رابطه نیکولسی-آیزمن<sup>۱</sup> می‌باشد که به صورت معادله زیر مشخص می‌شود:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[ a_i + \sum_j (k_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \right] \quad \text{معادله ۲-۱}$$

$a_i$  و  $a_j$  به ترتیب فعالیت یون اصلی و یون مزاحم و  $z_i$  و  $z_j$  ضریب فعالیت آنها و  $k_{ij}$  ضریب گزينش‌پذيري می‌باشد.

فرض شده است که میزان انتخاب‌پذيري الکتروود در برابر یون‌های مزاحم مهمترین پارامتر در الکتروودهای یون‌گزين است [72].

<sup>1</sup> - Nicolsky-Eisenman

اگر  $k_{ij}$  بیشتر از یک باشد الکترودهای یون‌گزین در برابر یون‌های مزاحم‌گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به یون‌های اصلی نشان می‌دهد. در بیشتر موارد  $k_{ij}$  کوچکتر از یک است، بدین معنی که الکترودهای یون‌گزین نسبت به یون اصلی‌گزینش‌پذیری بیشتر نشان می‌دهد [73].

### ۱-۱۲-۱) روش‌های تعیین ضرایب‌گزینش‌پذیری

چندین روش آزمایشگاهی جهت تعیین ضرایب‌گزینش‌پذیری وجود دارد. ایوپاک (IUPAC)<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۶ دو روش برای ضرایب نیکولسکی الکترودهای یون‌گزین به نام روش محلول مجزا (SSM)<sup>۲</sup> و روش مزاحم ثابت (FIM)<sup>۳</sup> پیشنهاد نمود.

پس از آن علاوه بر دو روش ذکر شده روش‌های دیگری جهت تعیین ضرایب نیکولسکی نظیر روش یون اصلی ثابت (FPM)<sup>۴</sup>، روش محلول مختلط (MSM)<sup>۵</sup>، و روش پتانسیل هم‌تا شده (MPM)<sup>۶</sup> ارائه گردیده است. از میان روش‌های ذکر شده روش پتانسیل هم‌تا شده (MPM) یک روش برتر می‌باشد به جهت اینکه این روش به معادله نیکولسکی - آیزنمن و اصلاحات آن بستگی ندارد و به این دلیل در سال ۱۹۵۵ توسط ایوپاک به عنوان بهترین روش شناخته شد [74].

### ۱-۱۳-۱) روش محلول مجزا (SSM)

در این روش سل حاوی یک الکتروود یون‌گزین و یک الکتروود مرجع، برای دو محلول جداگانه استفاده می‌شود که یکی شامل یون اصلی (i) با فعالیت  $a_i$  (بدون وجود یون j) و دیگری حاوی یون j با همان

<sup>1</sup> - International Union of Pure and Applied Chemistry

<sup>2</sup> - Separate solution method (SSM)

<sup>3</sup> - Fixed interference method (FIM)

<sup>4</sup> - Fixed primary ion method (FPM)

<sup>5</sup> - Mixed solution method (MSM)

<sup>6</sup> - Match potential method (MPM)

فعالیت  $a_i = a_j$  بدون حضور  $i$  می‌باشد. اگر مقدار پتانسیل اندازه‌گیری شده برای دو محلول به ترتیب  $E_i$  و  $E_j$  باشد، مقدار  $K_{ij}$  را میتوان به طریق زیر محاسبه نمود:

$$E_i = E_i^\circ + \frac{2.303RT}{Z_i F} \text{Log } a_i \quad \text{معادله ۳-۱}$$

$$E_j = E_j^\circ + \frac{2.303RT}{Z_j F} \text{Log } a_j \quad \text{معادله ۴-۱}$$

$$\text{Log } K_{ij}^{pot} = \frac{Z_j F (E_j - E_i)}{2.303RT} + \text{Log} \left[ \frac{a_i}{[Z_i/Z_j]} \right] \quad \text{معادله ۵-۱}$$

$a_j$

چنانچه  $E_i = E_j$  باشد  $K_{ij}$  به سادگی از رابطه زیر قابل محاسبه است:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{[Z_i/Z_j]} \quad \text{معادله 6-۱}$$

$a_j$

این روش تنها زمانی که الکتروود یک پاسخ نرنستی نشان دهد توصیه می‌شود، زیرا تا زمانی که پتانسیل از تابع نرنست پیروی می‌کند،  $K_{ij}$  از فعالیت یونها مستقل می‌باشد و می‌توان آنرا به صورت زیر نوشت:

$$K_{ij} = \exp \left[ (E_j^\circ - E_i^\circ) \frac{Z_i F}{RT} \right] \quad \text{معادله 7-۱}$$

بنابراین، تحت شرایطی ضریب نیکولسکی یک مقدار ثابت و یک خصوصیت مفید برای الکتروود یون‌گزین می‌باشد [75].

### ۱-۱۳-۱-۱ (۲-۱-۱) روش مزاحم ثابت (FIM)

در این روش پتانسیل یک سل حاوی الکتروود و یک الکتروود مرجع با محلول هایی که فعالیت یون مزاحم  $a_j$  و فعالیت یون اصلی  $a_i$  متغیر است، اندازه گیری شده و مقادیر پتانسیل به دست آمده بر حسب لگاریتم فعالیت یون اصلی در یک نمودار رسم می گردد [76]. محل تقاطع قسمت های برون یابی شده این نمودار مقدار  $a_i$  را که برای محاسبه  $K_{ij}$  طبق معادله نیاز است نشان می دهد [79].

$$\text{Log}K_{ij}^{pot} = \text{Log}\left[\frac{a_i}{\left[\frac{z_i}{z_j}\right] a_j}\right] \quad \text{معادله ۸-۱}$$

### ۱-۱۳-۱-۳ (۳-۱-۱) روش یون اصلی ثابت (FPM)

در این روش، پتانسیل یک سل حاوی الکتروود یون گزین و یک الکتروود مرجع با محلول هایی که در آن فعالیت یون اصلی ثابت و فعالیت یون مزاحم  $a_j$  متغیر است، اندازه گیری شده و مقادیر پتانسیل به دست آمده بر حسب لگاریتم یون مزاحم در یک نمودار رسم می گردد [78]. از محل تقاطع قسمت های خطی برون یابی شده نمودار، مقدار  $a_i$  جهت محاسبه  $K_{ij}$  مطابق زیر به کار می رود:

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{\left[\frac{z_i}{z_j}\right] a_j} \quad \text{معادله ۹-۱}$$

### ۱-۱۳-۱-۱-۴) روش محلول مختلط (MSM)

در این روش، پتانسیل یک محلول حاوی یون اصلی،  $E_i$  و یک محلول شامل یون‌های اصلی و مزاحم،  $E(i+j)$  اندازه‌گیری می‌شود و  $K_{ij}^{pot}$  مطابق معادله زیر به دست می‌آید.

$$K_{ij}^{pot} a_j^{[Z_i/Z_j]} = a_i \left[ \exp \left[ \frac{(E_2 - E_1)F}{RT} \right] - a_j \right] \quad \text{معادله ۱۰-۱}$$

در این معادله،  $E_i$  پتانسیل الکتروود برای محلول یون اصلی  $i$  به تنهایی و  $E(i+j)$  پتانسیل الکتروود برای محلول حاوی یون اصلی و یون‌های مزاحم می‌باشد. با رسم نمودار  $a_i \left[ \exp \left[ \frac{(E_2 - E_1)F}{RT} \right] - a_j \right]$  بر حسب  $a_j^{[Z_i/Z_j]}$  میتوان  $K_{ij}^{pot}$  را از روی شیب نمودار خطی به دست آورد [79].

### ۱-۱۳-۱-۱-۵) روش پتانسیل هم‌تا (MPM)

روش پتانسیل هم‌تا در سال ۱۹۸۰ توسط گادزکپو<sup>۱</sup> و کریستین<sup>۲</sup> جهت به دست آوردن ضرایب گزینش‌پذیری که به طور تجربی نتایج بسیار مهمی را در برداشت پیشنهاد گردید.

در این روش ضریب گزینش‌پذیری بعنوان نسبت فعالیت یون اصلی و یون مزاحم که تغییرات پتانسیل یکسانی تحت شرایط برابر دارد، تعریف می‌شود. برای تعیین ضریب گزینش‌پذیری، ابتدا فعالیت مشخصی از یون‌های اصلی به یک محلول مرجع اضافه شده که دارای فعالیت ناشی از یون اصلی است و تغییرات پتانسیل اندازه‌گیری می‌شود.

سپس در یک محلول مجزا یون‌های مزاحم متوالیا به یک محلول مرجع یکسانی اضافه گردیده و تغییرات پتانسیل اندازه‌گیری شده ثبت می‌شود. تغییر در پتانسیل باید در یک زمینه پایه از یون اصلی

<sup>1</sup> - Gadzekpo

<sup>2</sup> - Christian



انجام گیرد و باید در دو حالت یکسان باشد. با توجه به رابطه زیر می‌توان ضرایب گزینش‌پذیری را محاسبه نمود.

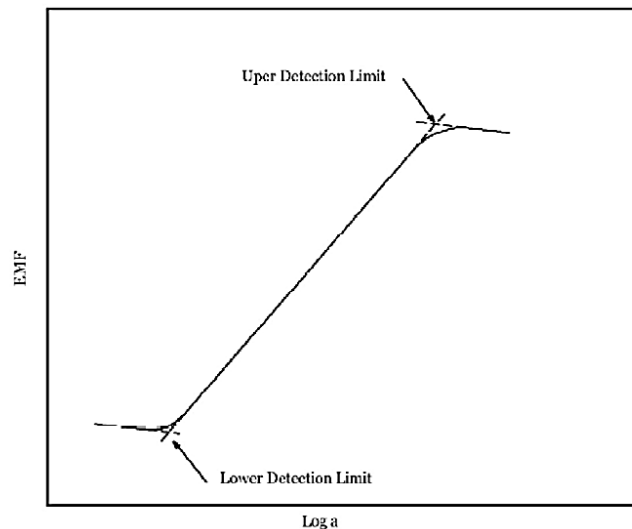
$$K_{ij}^{MPM} = \frac{\Delta a}{a_B}$$

معادله ۱-۱۱

در این رابطه  $\Delta a = a'_A - a_A$  که  $a_A$  فعالیت یون اصلی اولیه،  $a'_A$  فعالیت یون اصلی در حضور یون مزاحم و  $a_B$  فعالیت یون مزاحم می‌باشد. [80].

### ۱-۱۲-۲) حد تشخیص الکتروود یون گزین

هر الکتروود یون‌گزین یک حد تشخیص بالا و یک حد تشخیص پایین دارد که پاسخ الکتروود در این مکان‌ها از شیب نرنستی شروع به منحرف شدن یا شروع به از دست دادن حساسیت به یون اصلی میکند. طبق توصیه آیوپاک در سال ۱۹۷۶ حد تشخیص از تقاطع دو امتداد خطی منحنی کالیبراسون به دست می‌آید [81].



شکل (۱-۲): تعیین حد تشخیص بالا و پایین الکتروود یون‌گزین بر طبق تعریف آیوپاک

در فعالیت‌های پایین یون اصلی، منحنی پاسخ الکتروود از حالت خطی بودن خود خارج می‌شود که علت این امر به خاطر آشفتگی سطحی نمونه در غشاء و مزاحمت‌های یون‌های رقابت‌کننده موجود در نمونه می‌باشد.

### ۱-۱۲-۳) محدوده خطی

محدوده خطی الکتروود یون گزین، به صورت فاصله حد تشخیص بالا و پایین که در آن پاسخ الکتروود مطابق با معادله نرنست باشد، گفته می‌شود. اصولاً حد تشخیص بالا بوسیله ثابت پایداری کمپلکس کاتیونی- حامل و غلظت گونه‌های درگیر در نمونه تحت تأثیر قرار می‌گیرد. حد تشخیص پایین حسگرهای یون گزین کاتیونی به نحوی مطلوب توسط مزاحمت کاتیونی محدود می‌شود. اکثر یون‌های مزاحم پایدارند و در نتیجه محدوده خطی کوچکتر می‌شود. بنابراین، چنانچه یون مزاحم با حامل کمپلکس ندهد، بیشترین محدوده خطی به دست می‌آید. محدوده خطی اندازه‌گیری شده با استفاده از کمپلکس دهنده‌های گوناگون را می‌توان بهبود بخشید. نرم‌کننده‌های مختلف نیز بر محدوده خطی غلظت موثرند [79].

برای اکثر الکتروودهای یون گزین این محدوده می‌تواند از  $10^{-6}$  مولار و یا حتی  $10^{-7}$  تا  $10^{-1}$  مولار وجود داشته باشد [11].

### ۱-۱۲-۴) زمان پاسخ

زمان پاسخ به مدت زمانی گفته می‌شود که با ده برابر نمودن تغییر غلظت محلول حاوی یون آنالیت پتانسیل به ۹۵٪ حالت ایستا برسد. زمان پاسخ به ضخامت غشاء یون گزین و ضریب نفوذپذیری غشاء بستگی دارد و به صورت رابطه (۱-۹) بیان می‌شود:

$$T_{95\%} = 1013d^2/D^m$$

d ضخامت غشاء و  $D^m$  ضریب نفوذ می باشد [۸۵ و ۸۴].

### ۱-۱۲-۵) طول عمر

طول عمر غشاء مدت زمانی است که الکتروود به تغییر غلظت یون مورد اندازه گیری حساس باشد و شیب قابل قبولی نمایش دهد. خارج شدن حامل یا مکان های یونی و نرم کننده از غشاء باعث کم شدن عمر الکتروود می شود که در نتیجه باعث کاهش پاسخ و گزینش پذیری الکتروود می گردد [84].

### ۱-۱۳) مراقبت و نگهداری از الکتروودهای یون گزین

در هنگام استفاده از الکتروودهای یون گزین باید مراقب بود تا سطح غشاء از هرگونه آسیب پذیری دور نگه داشته شود. برای نگهداری طولانی، غشاء بایستی بوسیله پوشاندن با یک کلاهک پلاستیکی یا کائوچویی محافظت گردد. بعد از استفاده زیاد، غشا ممکن است با رسوب پوشیده شود، یا با تراشه های نرمی آغشته شوند که در این صورت پاسخ الکتروود آهسته شده و مقدار شیب منحنی کالیبراسیون کاهش می یابد.

غشاهای کریستالی می توانند به وسیله شستشو دادن با الکل و یا بوسیله یک سنباده بسیار نرم برای حذف هرگونه رسوب و سپس شستشو با آب مقطر، مجدداً بازیابی شوند، بعد از آن برای مدت چند دقیقه در یک محلول استاندارد غلیظ قرار می گیرند [85].

## 1-14) نانو لوله‌های کربنی

نانو لوله‌های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما<sup>۱</sup> کشف شده اند و از دیدگاه بنیادی و هم از نظر کاربردهای گسترده‌ای که دارند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. چشمگیرترین خواص این نانو ساختارها، خواص الکترونیکی، مکانیکی، نوری و شیمیایی آنها است. چنین ویژگی‌هایی را به راحتی می‌توان در نانو لوله‌های دیگر نیز بررسی کرد. اخیراً استفاده از نانو لوله‌ها در زمینه تهیه مواد کامپوزیتی، به دلیل بهره‌گیری از استحکام کششی بسیار بالای آنها به طور وسیعی رو به گسترش است.

انواع نانو لوله‌های کربنی را به روش‌های مختلفی می‌توان تولید کرد که متداول‌ترین آنها که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از روش‌های: قوس الکتریکی<sup>۲</sup>، سایش لیزری<sup>۳</sup>، رسوب‌دهی شیمیایی<sup>۴</sup>، ساخت شعله<sup>۵</sup>.

به نظر پژوهشگرانی که در زمینه نانو لوله‌های چه به صورت نظری و چه عملی تحقیق می‌کنند؛ کاربردهای احتمالی آنها در زمینه‌های ذخیره انرژی؛ الکترونیک مولکولی، ابزارهای نانو مکانیکی و مواد کامپوزیتی می‌باشند. کاربردهای واقعی و عملی آن نیز در حال حاضر در دست توسعه است [86].

## 1-14-1) نانو لوله‌های کربنی به عنوان تقویت کننده

کربن خالص تا کنون به چهار فرم کلی گرافیت، الماس، فلورن و نانو لوله شناخته شده است. گرافیت و الماس هر دو از اتم‌های کربن تشکیل شده اند، اما خواص گرافیت و الماس با یکدیگر بسیار متفاوت است. الماس به عنوان سخت‌ترین ماده طبیعی معرفی می‌گردد و گرافیت به دلیل نرمی بسیار، به عنوان ماده روانساز به کار گرفته می‌شود.

<sup>1</sup> - Ijima

<sup>2</sup> - Arc Discharge

<sup>3</sup> - Laser Ablation

<sup>4</sup> - Chemical Vapor Deposition

<sup>5</sup> - Flame Synthesis

تفاوت رفتار و خواص گرافیت و الماس را به نوع اتصال و پیوند شیمیایی اتم‌های کربن نمی‌توان نسبت داد زیرا در هر دو شکل این ماده (که تنها دارای اتم‌های کربن است) یک نوع پیوند شیمیایی وجود دارد بلکه علت در چگونگی اتصالات و پیوندهای شیمیایی این دو شکل کربن است [87].

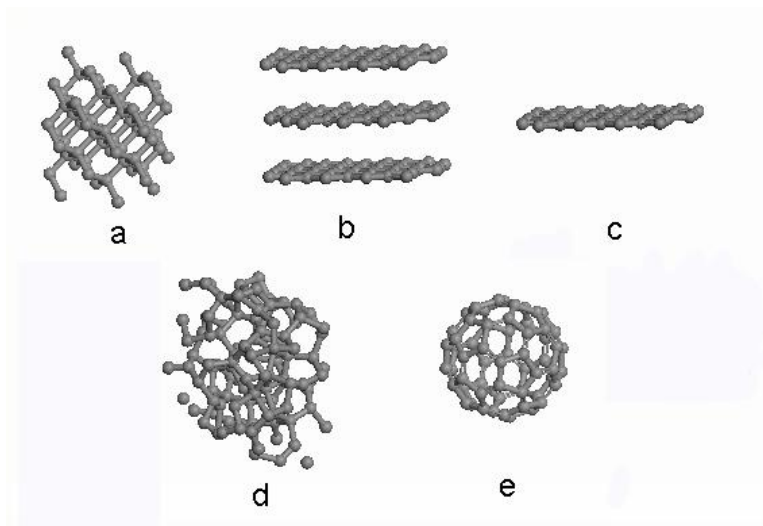
در مقابل ساختار لایه‌ای گرافیت، الماس دارای ساختار شبکه‌ای سه بعدی است. در گرافیت پیوندهای اولیه یعنی پیوندهای اتمی، تنها در یک سطح (در یک وجه) برقرار می‌شود در حالی که در ساختار الماس این پیوندها به صورت شبکه‌ای سه بعدی فضا را پر می‌کنند.

در ساختار گرافیت، هر اتم کربن با سه اتم کربن دیگر اتصال کووالانسی ایجاد می‌کنند، در حالی که در ساختار الماس هر اتم کربن با چهار اتم کربن دیگر پیوند کووالانسی برقرار می‌نماید [88].

فلورن‌ها مجموعه‌های کربنی به شکل قفسه‌ای بسته هستند که در سال ۱۹۸۵ توسط اسمالی شیمیدان دانشگاه رایس در آمریکا کشف گردید. این ساختار از نظر تاریخی پس از گرافیت و الماس سومین شکل پایدار کربن است که می‌تواند دارای ۶۰، ۷۰، و ۸۰ اتم کربن (به ترتیب C70، C80، C60) باشد.

فلورن‌ها از نظر فیزیکی مولکول‌هایی بیش از حد قوی هستند و قادرند فشارهای بسیار زیاد را تحمل کنند، به طوری که پس از تحمل ۳۰۰۰ اتمسفر فشار به شکل اولیه خود بر می‌گردند. اتم‌های کربن موجود در این ساختار با نیروهای ضعیف واندروالس به هم می‌چسبند، که مشابه نیروهای نگه دارنده‌ی لایه‌های گرافیت است. این مساله موجب می‌شود تا فلورن‌ها مانند گرافیت دارای قابلیت روان‌کنندگی باشند [87].

در شکل ۱-۳ به پنج مورد از آلوتروپ‌های کربن اشاره شده است.



شکل ۱-۳ انواع آلوتروپ‌های کربن

a) الماس b) گرافیت c) گرافن d) کربن غیر متبلور (آمورف) e) بالکی بال (C60)

سومینو ایجیما در شرکت NEC در هنگام تولید فلورین‌ها موفق به کشف و شناسایی نانو لوله‌ها شد. لفظ نانو لوله در حالت عادی در مورد نانو لوله کربنی به کار می‌رود که در چند سال اخیر مورد توجه فراوانی از سوی محققان قرار گرفته است. دلیل این توجه پیروی این مواد از قوانین مکانیکی کوانتومی به جای مکانیک کلاسیک است [88].

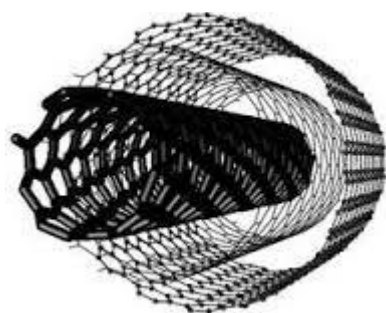
نانو لوله در واقع صفحات گرافیتی هستند که به شکل لوله در آمده‌اند که می‌توانند تک دیواره (SWNT)<sup>۱</sup> یا چند دیواره (MWNT)<sup>۲</sup> باشند. نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در واقع لایه‌های تو در تو از نانو لوله‌های کربنی تک دیواره است. فاصله بین لایه‌های گرافیتی در این نانو لوله‌ها، حدود ۰/۳۴ نانومتر می‌باشد. نانو لوله‌های کربنی بسته به نوع خود دارای قطر ۵۰-۱ نانومتر و طول ۱۰-۱ میکرومتر می‌باشد. شکل ۱-۴ ساختارهای کربنی متفاوت را نشان می‌دهد [86].

<sup>1</sup> -Single-Walled Carbon nanotubes

<sup>2</sup> - Multi-Walled Carbon nanotubes



a) نانو لوله‌های کربنی تک دیواره



b) نانو لوله‌های کربنی چند دیواره

شکل (۱-۴): ساختار نانو لوله های کربنی

### ۱-۱۴-۲) ساختار اتمی و مورفولوژی نانو لوله ها

نانولوله‌ها به صورت ورقه‌های گرافیتی هستند که حول محور افقی به صورت لوله درون یافته‌اند. برخلاف الماس که به صورت یک ساختار کریستالی مکعبی سه بعدی که هر اتم با ۴ اتم کربن در یک فضای تتراهدرال همسایه است، گرافیت به صورت ورقه‌های دو بعدی از کربن به صورت هگزاگونال آرایش یافته‌اند. در این حالت، هر اتم کربن با ۳ اتم دیگر همسایه است. ورقه‌های لوله شده از کربن به شکل سیلندر، مورفولوژی و ساختار نانو لوله دارد. نانو لوله‌ها به صورت تک دیواره و چند دیواره (که از

چندین نانولوله تک دیواره هم مرکز، که توسط نیروی ضعیف واندروالس در کنار هم نگه داشته شده اند تشکیل می‌شوند) می‌باشند [88].

### ۱-۱۴-۳) خواص نانو لوله ها

### ۱-۱۴-۱) خواص الکتریکی

خواص الکتریکی نانو لوله‌های کربنی وابسته به ساختار آن است. مقاومت الکتریکی هنگامی ایجاد می‌شود که الکترون به نقص‌های ساختاری مانند اتم‌های ناخالص، عیوب و یا یک اتم در حال نوسان در مکان خود برخورد کند. در اثر این برخورد، الکترون از مسیر خود منحرف و پراکنده می‌شود. در حالت سه بعدی الکترون‌ها فرصت زیادی برای پراکنده شدن با هر زاویه‌ای را پیدا می‌کنند. اما در نانولوله‌ها، الکترون‌ها تنها امکان پراکنده شدن در یک بعد را دارند. لذا، پراکندگی الکترون‌ها در این مواد بسیار اندک است، به طوری که قابلیت انتقال جریان های بالاتر از  $10^2 \text{ A/cm}^2$  را فراهم می‌آورد. این خصوصیت، نانو لوله‌ها را برای کاربردهایی از جمله ساخت قطعات نشر میدانی، نوک میکروسکوپ و قطعات کوچک الکترونیکی مناسب می‌سازد.

نانو لوله‌هایی با شعاع کمتر، بسته به بردار چرخششان، دارای خواص نیمه هادی یا فلزی هستند. وجود این تفاوت‌ها در خواص رسانایی به علت ساختار مولکولی متفاوت است که به ساختار باندهای<sup>۱</sup> متفاوت و در نتیجه شکاف انرژی<sup>۲</sup> متفاوت منجر می‌گردد [89].

---

<sup>1</sup> -Band Structure

<sup>2</sup> -Band gap



### ۱-۱۴-۳-۲) خواص مکانیکی

سختی بالا و استحکام محوری در اثر باندهای  $SP^2$  کربن-کربن یکی از خصوصیات مهم این مواد تلقی می‌شود. نانو لوله‌ها به علت طول بزرگی که دارند، بسیار انعطاف پذیر هستند و لذا این ترکیبات به طور بالقوه برای مواد کامپوزیتی که به خواص غیر همگن نیاز دارند، مناسب می‌باشند [90].

در جدول ۱-۱ مقایسه‌ای بین خواص مکانیکی نانولوله‌ها با برخی مواد آورده شده است.

جدول ۱-۱ خواص مکانیکی نانو لوله‌های در مقایسه با برخی مواد

ماده	مدول یانگ (GPa)	استحکام کششی (GPa)	( $g/cm^2$ )
نانو لوله‌های کربنی تک دیواره	۱۰۵۴	۱۵۰	۱/۴
نانو لوله کربنی چند دیواره	۱۲۰۰	۱۵۰	۲/۶
فولاد	۲۰۸	۴۰	۷/۸
اپوکسی	۳/۵	۵۰۰	۱/۲۵
چوب	۱۶	۸۰۰	۰/۶

### ۱-۱۴-۳-۳) خواص حرارتی

قبل از کشف نانو لوله‌ها، الماس به عنوان ماده‌ای که بهترین هدایت حرارتی را داشت مورد استفاده قرار می‌گرفت، اما اکنون نانو لوله‌ها تقریباً هدایت حرارتی کمتر از دو برابر الماس نشان داده اند [91].

## ۱-۱۴-۳-۴) واکنش پذیری شیمیایی

واکنش پذیری شیمیایی یک نانو لوله کربنی، در مقایسه با صفحه گرافیتی، نتیجه مستقیم انحنای سطح نانو لوله کربنی است، واکنش پذیری نانو لوله کربنی، ارتباط مستقیمی با ناهمپوشانی اوربیتال‌های P آن دارد که از افزایش انحنای سطح آن ناشی می‌شود. نانولوله‌های با قطر کمتر، واکنش پذیری بیشتری نشان می‌دهند. با این وجود بررسی مستقیم اصلاح رفتار شیمیایی نانو لوله‌ها، کاری دشوار است چرا که نانو لوله‌های خام، هنوز به اندازه کافی خالص نیستند [91].

## ۱-۱۵) کرون اترها

کرون اترها، ترکیبات درشت حلقوی می‌باشند که در ساختمان حلقوی آنها هترو اتم‌هایی مانند اکسیژن، نیتروژن و گوگرد به عنوان اتم دهنده حضور دارند. این ترکیبات خنثی هستند و اتم‌های دهنده‌ای که در یک حلقه مرتب شده اند، توسط گروه‌های متیلن از یکدیگر جدا می‌شوند [92]. ترکیبات پلی اتر حلقوی که حاوی گروه‌های اکسیژن به عنوان اتم‌های دهنده هستند، کرون اتر نامیده می‌شوند. پلی اترهای حلقوی شامل نیتروژن، آزاکرون اتر نامیده می‌شوند [93]. کرون اترها از زمان سنتز توسط پدرسن<sup>۱</sup> تا کنون در زمینه‌های مختلفی مورد استفاده قرار گرفته اند. از جمله مهمترین کاربردها استفاده از آنها جهت تهیه الکترودهای یون‌گزين است [94,95].

بارزترین خصوصیت ترکیبات کرون از جمله کرون اترها، قابلیت کمپلکس شدن آنها با بسیاری از کاتیون‌ها، به ویژه کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی است. در تشکیل کمپلکس، هترو اتم‌های پیوندی در داخل کرون و مقابل حفره کرون اتر قرار می‌گیرند و بدنه هیدروکربنی به سمت خارج حفره است و این امر سبب تولید مرکز پر الکترون برای کمپلکس شدن کاتیون می‌شود و یک پوشش

<sup>1</sup> -Pederson

آبگریز ایجاد می‌کند که سبب حل شدن آن در حلال آلی می‌شود [96]. عوامل مختلف موثر بر نوع کمپلکس تشکیل شده شامل دانسیته بارکاتیون، نوع کاتیون، احتمال تغییر شکل لیگاند در حین واکنش، انرژی حلال پوشی گونه‌ها، نوع کرون و نسبت اندازه کاتیون و لیگاند می‌باشد [97].

## ۱-۱۶) کاربرد کرون اترها

کرون اترها موارد استفاده فراوان و متنوعی در شاخه‌های مختلف شیمی و بیوشیمی دارند که مهمترین آنها عبارتند از:

۱- جداسازی و تعیین غلظت کاتیون‌های قلیایی خاکی و جداسازی ایزوتوپها و ترکیبات فعال نوری، جداسازی و خالص سازی فلزات سنگین [98].

۲- به عنوان فاز ساکن در ستون‌های کروماتوگرافی [99] و بهینه ساز در فازمتحرک در کروماتوگرافی یونی، برای جداسازی آمین‌ها با استفاده از تبدیل آنها به یون [100].

۳- در ساخت الکترودهای انتخابگر یونی [101] و استفاده در الکتروود غشایی ویژه به عنوان ماده حامل برای اندازه‌گیری غلظت یک ماده دارویی [102].

۴- مطالعات فیزیولوژیکی انتقال یون در غشاهای زیستی، تعیین و تخمین فرایندهای متابولیکی، خارج کردن یون‌های سمی از بدن در رادیو تراپی و انتقال رادیو ایزوتوپها به سلول‌های سرطانی جهت درمان [103].

۵- در ساخت غشاهای تعویض یون [104].

## ۱-۱۷) عوامل موثر بر پایداری کمپلکس‌های کرون اترها

عوامل بسیاری بر انتخابگری کرون اترها نسبت به کاتیون‌های مختلف و پایداری کمپلکس‌های حاصله موثرند. پایداری کمپلکس بین کاتیون و لیگاند کرونی اثر وسیعی بر انتخابگری ترکیب کرونی دارد. به طور کلی فاکتورهای زیر در پایداری کمپلکس موثرند.

### ۱-۱۷-۱) اندازه نسبی شعاع کاتیون به قطر حفره لیگاند

قدرت کمپلکس‌های کاتیون‌ها با کرون اترها به نسبت قطر کاتیون به اندازه حفره لیگاند وابسته است. متناسب بودن اندازه باعث می‌شود اتمهای دهنده لیگاند سهم بیشتری را در برقراری پیوند با کاتیون مربوطه داشته باشند و در نتیجه کمپلکس قوی تر خواهد بود [105].

علیرغم اهمیت نسبی کاتیون و حفره لیگاند این فاکتور به تنهایی در پایداری کمپلکس‌ها موثر نمی‌باشد. از عوامل دیگر می‌توان به انعطاف‌پذیری لیگاند اشاره کرد [106]. لیگاندهای بزرگ و انعطاف پذیر می‌توانند با پیچش و چرخش اندازه خود را تغییر داده و با کاتیون کوچک کمپلکس قوی تشکیل دهند. از این جمله می‌توان کمپلکس کاتیون پتاسیم با دی بنزو ۳۰-کرون-۱۰ را نام برد [107,108].

### ۱-۱۷-۲) تعداد اتم‌های دهنده حلقه کرون اتر

هرچه تعداد اتم‌های دهنده حلقه کرون اتر بیشتر باشد کمپلکس حاصله پایدارتر خواهد بود [109].

### ۱-۱۷-۳) نوع اتم دهنده موجود در حلقه کرونی

طبیعت اتم‌های دهنده نیز در تشکیل کمپلکس اثر زیادی دارند. معمولا اسیدهای نرم با بازهای نرم پیوند محکم تری برقرار می‌سازند و هم چنین اسیدهای سخت با بازهای سخت پیوند قویتری تشکیل می‌دهند.

### ۱-۱۷-۴) بار کاتیون

در حلال آب کاتیون دو ظرفیتی کمپلکس پایدارتری نسبت به کاتیون تک ظرفیتی تشکیل می‌دهد [110].

### ۱-۱۷-۵) قدرت بازی لیگاند

هرچه قدرت بازی لیگاند بیشتر باشد کمپلکس پایدارتر خواهد بود [111].

### ۱-۱۷-۶) اثر آنیون همراه کاتیون

هرچه آنیون بزرگتر باشد امکان تشکیل جفت یون کمتر است و در نتیجه کاتیون راحت تر در اختیار لیگاند جهت تشکیل کمپلکس قرار می‌گیرد [112].

### ۱-۱۷-۷) اثر گروه‌های استخلافی موجود در حلقه کرون

خصلت الکترون کشندگی یا الکترون دهندگی گروه‌های استخلافی در حلقه کرونی باعث پایداری کمپلکس می‌شود. اندازه‌گیری ثابت کمپلکس نشان داده است که اغلب یک رابطه معکوس بین قدرت الکترون کشندگی استخلاف‌ها و قدرت کمپلکس شدن آنها وجود دارد [113-115].

حضور یک استخلاف مشخص در یک حلقه کرون اثر اثرات مختلفی بر میزان اندرکنش کرون اثر با کاتیون نشان می‌دهد. اندازه کاتیون در میزان اثر آن مهم می‌باشد. اگر کاتیون به اندازه کافی بزرگ باشد که تمام اتم‌های حلقه کرون با آن تشکیل کمپلکس دهند، اثر گروه استخلاف شده چشمگیرتر است. چون کاتیون با تعداد بیشتری از اکسیژن‌ها اندرکنش دارد و گروه استخلافی روی تعداد بیشتری از اکسیژن‌ها اثر دارد [116].

### ۱-۱۷-۸) اثر حلال

این تاثیر به قدری شدید است که ممکن است با تغییر نوع حلال ترتیب انتخابگری لیگاند نسبت به کاتیون‌ها معکوس شود [117].

پارامترهای حلال مثل عدد دهندگی، ثابت دی الکتریک و اندازه مولکول‌های حلال در میزان حلال پوشی لیگاند و کاتیون و در نتیجه پایداری کمپلکس تاثیرگذار است. اگر عدد دهندگی حلال بالا باشد چون لیگاند و کاتیون قویا حلال پوشی می‌شوند، تشکیل کمپلکس به سختی انجام می‌شود. اگر ثابت دی الکتریک پایین باشد، امکان تشکیل جفت یون‌های مختلف وجود دارد و جفت یون ممکن است قوی تر از یون آزاد تشکیل کمپلکس دهد [118].

### ۱-۱۸) نقره

نقره عنصری فلزی به رنگ نقره‌ای می‌باشد که تقریباً کمیاب و گران قیمت می‌باشد. در آب و هوای خالص پایدار است ولی در معرض ازن، سولفید هیدروژن و هوای دارای سولفورکدر می‌شود. نقره خالص بالاترین هدایت الکتریکی و هدایت گرمایی و پایین‌ترین مقاومت را در بین فلزات دارد. در سنگ معدن‌های دارای آرژنتیت، سرب، سرب و روی، مس و طلا یافت می‌شود.

نقره از زمانهای خیلی قدیم شناخته شده بود. این عنصر اولین بار از سرباره‌های آتشفشانی در آسیای صغیر و در دریای اژه پیدا شد. این آثار نشان می‌دهد که ۳۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح انسانهای توانایی این را داشتند که نقره را از سرب جدا کنند.

نقره به خودی خود سمی نیست ولی ترکیبات نمک آن دارای خاصیت سمی هستند. پرتودهی نقره در هوا از ۰/۱ تا ۳ mg/m تجاوز نمی‌کند. دستگاه گردش خون می‌تواند ترکیبات نقره را جذب کند و باعث تحلیل بافت‌های بدن انسان شود. که در این صورت پوست به رنگ خاکستری در می‌آید و به غشاء مخاطی آسیب می‌رسد.

### ۱-۱۸-۱) اثرات نقره به روی سلامتی

نمک‌های محلول نقره به ویژه نیترات نقره، با غلظت بیش از ۲ گرم کشنده هستند. ترکیبات نقره به آهستگی توسط بافت‌های بدن جذب می‌شوند و پیگمان‌هایی آبی یا سیاه در پوست ایجاد می‌کنند. اثرات تماس با چشم: اگر مایع آن در تماس با چشم قرار گیرد، باعث آسیب شدید قرنیه می‌شود. اثرات تماس با پوست: باعث سوزش پوست می‌شود. تماس مداوم با پوست باعث ایجاد آلرژی می‌شود. خطرات تنفس: قرار گرفتن در معرض بخار نقره با غلظت بالا باعث سرگیجه، مشکلات تنفسی، سردرد یا سوزش مجاری تنفسی می‌شود. غلظت بسیار بالای آن باعث خواب آلودگی، گیج خوردن، گیجی، بیهوشی، کما و در نهایت مرگ می‌شود.

مایع یا بخار آن باعث سوزش پوست، چشم، گلو یا ریه می‌شود. استفاده غلط از آن و تنفس مقداری از این محصول، زیان آور یا کشنده است. خطرات خوردن: نسبتاً سمی است. باعث اختلالات معده، حالت تهوع، استفراغ، اسهال و خواب آلودگی می‌شود. اگر این ماده بلعیده شود، به شش‌ها مکیده می‌شود یا اگر استفراغ رخ دهد، باعث پنومونیتیس شیمیایی می‌شود که کشنده است.

اندامهای هدف: قرار گرفتن در معرض این ماده یا ترکیبی از آن، بر روی جانوران آزمایشگاهی اثرات زیر را داشته است:

- آسیب کلیه

- آسیب چشم

- آسیب شش

- آسیب کبد

- آنمی

- آسیب مغز

قرار گرفتن در معرض این ماده یا ترکیبی از آن در انسان اثرات زیر را به دنبال دارد:

- ناهنجاری‌های قلب

- اگر انسان دائماً یا برای مدتی طولانی در معرض این ماده قرار داشته باشد، باعث آسیب مغز و صدمه سیستم عصبی می‌شود.

- تنفس مداوم یا تماس مداوم اتیل کتون با دست احتمال تشکیل نوروکسین‌هایی مانند هگزان را افزایش می‌دهد به ویژه اگر این تماس همزمان باشد.

### ۱-۱۸-۲) اثرات زیست محیطی نقره

به طور کلی یون نقره، تحت شرایطی که غلظت یون نقره موجود در آب کم است، برای جانداران آبی آب شیرین سمیت زیادی ندارد و pH آب، سختی، سولفیدها و بارهای محلول و آلی را افزایش می‌دهد. یون نقره برای جانداران بسیار سمی است. یون آزاد نقره با غلظت  $5-1 \mu\text{g/L}$  برای گونه‌های گیاهی آبی و حساس، بی‌مهرگان و ماهیان استخوانی مضر است و اگر غلظت آن  $0.17 \mu\text{g/L}$  باشد رشد ماهی قزل‌آلا را با مشکل مواجه می‌کند. غلظت  $0.3-0.6$  مولار آن، برای گونه‌های فیتوپلانکتون کشنده است.



## ۱-۱۹) هدف پروژه

وجود عناصر در طبیعت به صورت‌های متفاوت، محققان را بر آن داشته که روش‌های گوناگون را برای اندازه‌گیری این عناصر بیابند. دانشمندان همواره در پی یافتن راه‌هایی برای اندازه‌گیری سریع و ارزان آنها بودند.

یکی از روش‌های دقیق با تجهیزات ساده و ارزان، روش پتانسیومتری با استفاده از الکترودهای یون‌گزين می‌باشد. الکترودهای انتخابگر یونی که از بدنه‌های بی اثر پلیمری و مواد حساس به یون ساخته می‌شوند و برای اندازه‌گیری یون‌های مختلف به کار می‌روند در پیشرفت علم شیمی موثر و مفید می‌باشند. یکی از اهداف این پروژه به کاری‌گیری کرون اترها در ساخت الکترودهای یون‌گزين می‌باشد.

ساخت الکترودهای یون‌گزين به روش خمیر کربن با غشاء گرافیت همراه با یونوفور بنزو-۱۵-کرون-۵، کربن نانو تیوپ، پارافین به عنوان نرم کننده و سدیم تترا فنیل بورات تهیه شد. از این غشاء جهت ساخت الکترودهای یون‌گزين به روش خمیر کربن استفاده گردید. سپس در اتصال با الکترودهای مرجع خارجی  $Ag/AgCl$  اندازه‌گیری پتانسیومتری انجام گرفت. این پژوهش در راستای توسعه و تکامل الکترودهای یون‌گزين به عنوان یکی از مهمترین اجزای سازنده پیل‌های الکتروشیمیایی در روش‌های پتانسیومتری محسوب می‌گردد.



## فصل دوم

طراحی و ساخت حسگر پتانسیومتری بر پایه الکتروود خمیر کربنی اصلاح شده با یونوفور

"۱۵- بشرو کرون-۵" برای اندازه گیری نقره

## ۱-۲) مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

جهت ساخت الکتروود، اندازه‌گیری و بهینه‌سازی از مواد و دستگاه‌هایی که در جدول (۱-۳) و (۲-۳) آمده است استفاده گردید.

جدول ۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده

مدل	دستگاهها
<b>Metrohm</b>	الکتروود مرجع نقره-کلرید نقره اشباع
<b>Sartorius model: Te124s</b>	ترازو با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم
<b>Metrohm model: ۶۳۷</b>	pH متر
<b>Velp Scientifica model: F20520162(Stirrer)</b>	دستگاه همزن مغناطیسی مجهز به گرم کن
<b>Metrohm model: ۳۹۰۰</b>	پتانسیومتر

جدول ۲-۲ معرفات شیمیایی

مشخصات	مواد شیمیایی مورد استفاده
شرکت <b>Merck</b>	پودر گرافیت ۹۹٫۹۸٪
شرکت <b>Merk</b>	یونوفور ۱۵-بنزو کرون-۵
شرکت <b>Merck</b>	پارافین
شرکت <b>Neutrino</b>	نانو لوله کربنی
شرکت <b>Merck</b>	تترا فنیل بورات سدیم (NaTPB)
شرکت <b>Merck</b>	اسید نیتریک
شرکت <b>Merck</b>	اسید سولفوریک
شرکت <b>Merck</b>	نیترات نقره

## ۲-۲) مواد مورد استفاده در ساخت الکتروود

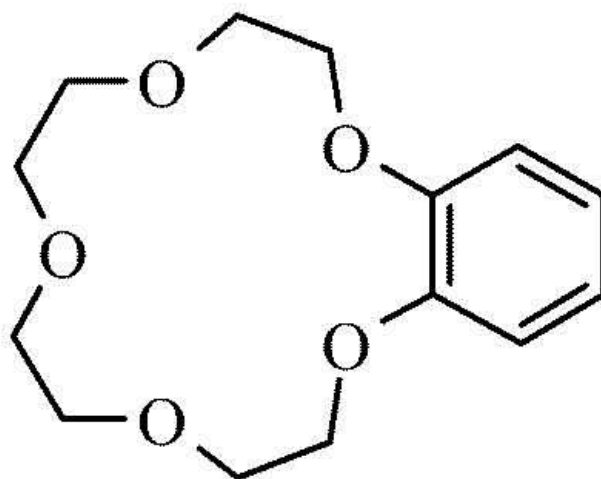
جهت ساخت الکتروود یون‌گزین نقره از مواد زیر استفاده شده است.

### ۱-۲-۲) پودر گرافیت

برای ساخت الکتروود به روش خمیرکربن از پودر گرافیت با درجه خلوص ۹۹,۹۸٪ استفاده می‌شود. این پودر با توجه به درجه خلوص بالا نیاز به آماده‌سازی ندارد و به طور مستقیم به عنوان پایه حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### ۲-۲-۲) یونوفور "بنزو-۱۵-کرون-۵"

بنزو-۱۵-کرون-۵ ترکیب حلقوی با فرمول مولکولی  $C_{14}H_{20}O_5$  به عنوان یونوفور شناساگر در ساختار خمیری الکتروود یون‌گزین به کار می‌رود. این ترکیب به طور انتخابی با یون نقره کمپلکس می‌دهد. شکل ۱-۲ ساختار یونوفور بنزو-۱۵-کرون-۵ را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲): ساختار یونوفور بنزو-۱۵-کرون-۵

## ۲-۲-۳) پارافین

پارافین به عنوان حلال حد واسط عمل می‌کند، تأثیر زیادی بر دامنه غلظتی ایفا نموده، و خواص الکتروشیمیایی الکتروود را بهبود می‌بخشد. این ماده باعث تثبیت یونوفور می‌گردد و اجزای حسگر را در خود نگه می‌دارد و از خروج یونوفور از غشا جلوگیری می‌کند. چون رسانایی الکتریکی پارافین ناچیز است، افزایش مقدار پارافین به علت فاصله انداختن بین ذرات گرافیت، باعث کاهش هدایت الکتریکی می‌شود. اگرچه کاهش مقدار پارافین باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌شود، اما همزمان نیز مقدار نویز زمینه را به علت غیریکنواخت شدن افزایش می‌دهد.

## ۲-۲-۴) نانو لوله‌های کربنی

نانو لوله‌های کربنی در ترکیب الکتروود خمیری کربن به منظور افزایش هدایت الکتریکی و در نتیجه بهبود پاسخ حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرند.

## ۲-۲-۵) سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB)

سدیم تترا فنیل بورات به عنوان یک ماده افزودنی به ترکیب خمیر کربن اضافه می‌شود و باعث کاهش مزاحمت آنیونی با جلوگیری از نزدیک شدن آنیون‌ها به سطح خمیر کربن می‌گردد و همچنین، باعث کاهش مقاومت الکتریکی خمیر کربن می‌شود.

## ۳-۲) روش تهیه الکتروود یون گزین

برای تهیه الکتروود به روش خمیرکربن، ابتدا مقادیر مناسب از پودر گرافیت، نانو لوله کربنی، یونوفور بنزو ۱۵-کرون-۵، پارافین و سدیم تترافنیل بورات را در یک ظرف کاملاً خشک با یکدیگر مخلوط نموده و با کمک اسپاتول کاملاً یکدست و یکنواخت می‌نماییم. عمل هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه انجام می‌گیرد. سپس حدود ۳ mm از سر سرنگ بریده شد، خمیر حاصل به سرنگ منتقل شد. خمیر باید با دقت درون سرنگ به صورتی پر شود که حباب هوا درون آن موجود نباشد. یک سیم مسی جهت برقرار نمودن اتصال بین الکتروود یون‌گزین و الکتروود مرجع از قسمت پلاستیکی سرنگ وارد شد.

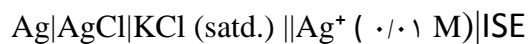
## ۴-۲) آماده سازی الکتروود

پس از ساخت الکتروود جهت استفاده از آن در اندازه‌گیری پتانسیومتری، الکتروود با ترکیب درصد بهینه را به مدت ۲۴ ساعت در محلول  $10^{-2}$  مولار از یون نقره قرار می‌گیرد تا یونوفور موجود در ترکیب بهینه به تدریج با یون‌های موجود در محلول اشباع شود. سپس الکتروود با آب یون زدا شستشو می‌شود و برای اندازه‌گیری محلول‌های تجزیه‌ای به کار می‌رود.

## ۵-۲) روش اندازه گیری

برای بررسی عملکرد الکتروود پیشنهادی از روش پتانسیومتری استفاده گردید. برای این کار محلول‌های از یون نقره در غلظت‌های  $10^{-3}$  مولار،  $10^{-4}$  مولار،  $10^{-5}$  مولار و  $10^{-6}$  مولار تهیه گردید. قابل ذکر است جهت تهیه محلول‌ها از آب یون زدا استفاده گردید. سپس ۱۰ میلی لیتر از هر محلول نقره به داخل بشر ۱۰ میلی لیتر انتقال داده می‌شود و الکتروود به همراه یک الکتروود مرجع نقره-کلرید

نقره داخل آن قرار می گیرد و در حالی که محلول توسط بهمزن مغناطیسی، بهم می خورد، پس از رسیدن به حالت تعادل اختلاف پتانسیل توسط پتانسیومتر قرائت می گردد. اندازه گیری ها در شرایط یکسان از نظر دما انجام می شود. اندازه گیری ها در سلول الکتروشیمیایی زیر انجام می شود:



با رسم منحنی پتانسیل در برابر  $\log [\text{Ag}^+]$  پاسخ الکتروود مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۶-۲) بهینه سازی شرایط برای ساخت الکتروود

حساسیت و گزینش پذیری الکتروود نسبت به یون مورد نظر، در الکتروود هایی یون گزین به اجزاء سازنده غشاء و ترکیب درصد آن بستگی دارد. به همین دلیل نوع و ترکیب درصد اجزاء تشکیل دهنده آن و تناسب اجزاء غشاء مورد تحقیق و ارزیابی قرار گرفته است. لازم به ذکر است در کلیه موارد ذیل مقدار سایر اجزاء تشکیل دهنده غشاء را ثابت نگه داشته می شود و مقدار متغیر تغییر می یابد و معادل آن از مقدار سایر اجزاء (پودر گرافیت، پارافین) کم یا زیاد می شود. از آنجا که طبق معادله (۱-۲) نرنست، شیب منحنی پتانسیل برای یون نقره ( $Z=1$ ) برابر با  $59/2 \text{ (mV)}$  می باشد، شیب بدست آمده در مقدار بهینه اجزاء تشکیل دهنده خمیر کربن مطابقت بسیار خوبی با شیب نرنست داشته است.

$$E = K - \frac{0.0592}{Z} \text{Log}[\text{Ag}^+] \quad (1-2)$$

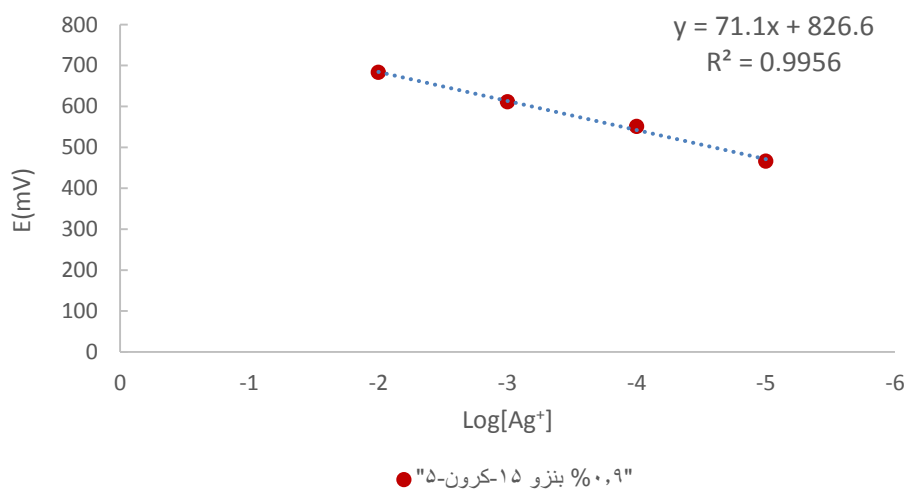


## ۲-۶-۱) بررسی تأثیر مقدار بهینه یونوفور

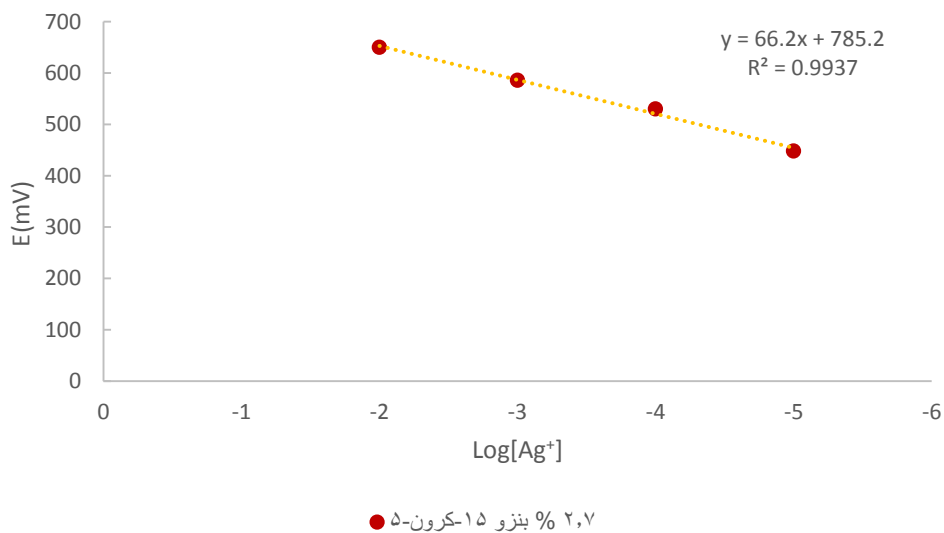
مقدار یونوفور موجود در غشاء نقش کلیدی در کارایی الکتروود دارد. زیرا میزان این ماده بر میزان مکان‌های در دسترس برای برهمکنش کمپلکس با نقره (I) اثر دارد. مقادیری کمتر از مقدار بهینه باعث کاهش مکان‌های پیوندی برای تشکیل کمپلکس می‌گردد و بنابراین جواب مطلوب حاصل نمی‌شود. در مورد مقادیری بیشتر از مقادیر بهینه، غیر یکنواختی یونوفور که در ماتریکس پودر گرافیت پخش شده اند باعث نامطلوب شدن جواب الکتروود می‌گردد. در این مرحله با ثابت نگه داشتن مقدار سایر اجزاء تشکیل دهنده خمیر کربن و تغییر مقدار یونوفور که معادل آن از پودر گرافیت و پارافین به مقدار برابر کم و زیاد شد مقدار بهینه یونوفور تعیین گردید. طبق نتایج بدست آمده، الکتروود در مقدار  $w/w (0.1/80)$  از یونوفور پاسخ بهینه که شبیهی نزدیک به شیب نرنست می‌باشد، داده است. اثر مقدار یونوفور بر روی جواب الکتروود در جدول ۲-۳ و نمودار های ۱-۲، ۲-۲ و ۳-۲ آمده است.

جدول (۳-۲) بررسی مقدار بهینه "۱۵-بنزو کرون-۵" در غشاء الکتروود یون گزین نقره

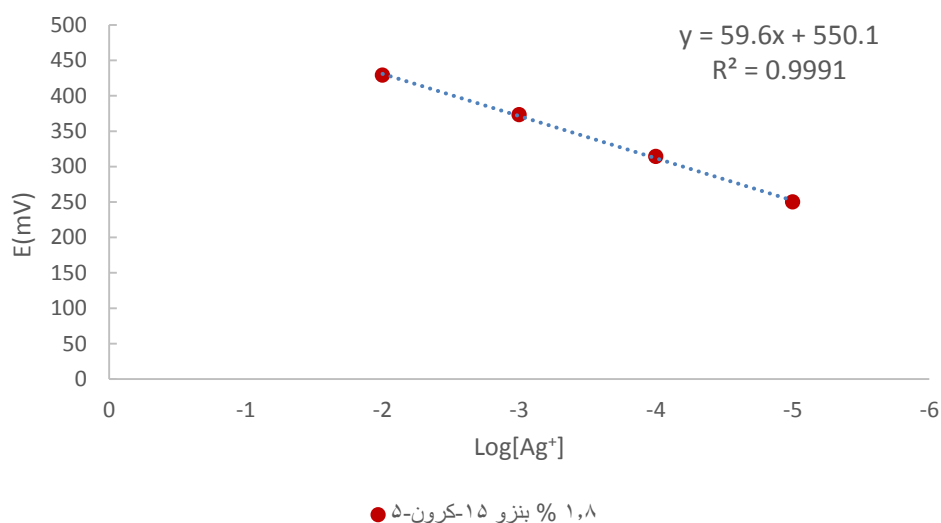
[Ag <sup>+</sup> ]	Log[Ag <sup>+</sup> ]	E(mV) (Ionphore0/90%)	E(mV) (Ionphore2/7%)	E(mV) (Ionphore1/8%)
$1 \times 10^{-5}$	-۵	۴۶۶	۴۴۸	۲۵۰
$1 \times 10^{-۴}$	-۴	۵۵۱	۵۳۰	۳۱۴
$1 \times 10^{-۳}$	-۳	۶۱۱	۵۸۶	۳۷۳
$1 \times 10^{-۲}$	-۲	۶۸۳	۶۵۰	۴۲۹
Slope		۷۱/۱	۶۶/۲	۵۹/۶
r <sup>2</sup>		۰/۹۹۵۶	۰/۹۹۳۷	۰/۹۹۹۱



نمودار (۱-۲): بررسی درصد بهینه لیگاند "بنزو-۱۵-کرون-۵" در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۲): بررسی درصد بهینه لیگاند "بنزو-۱۵-کرون-۵" در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



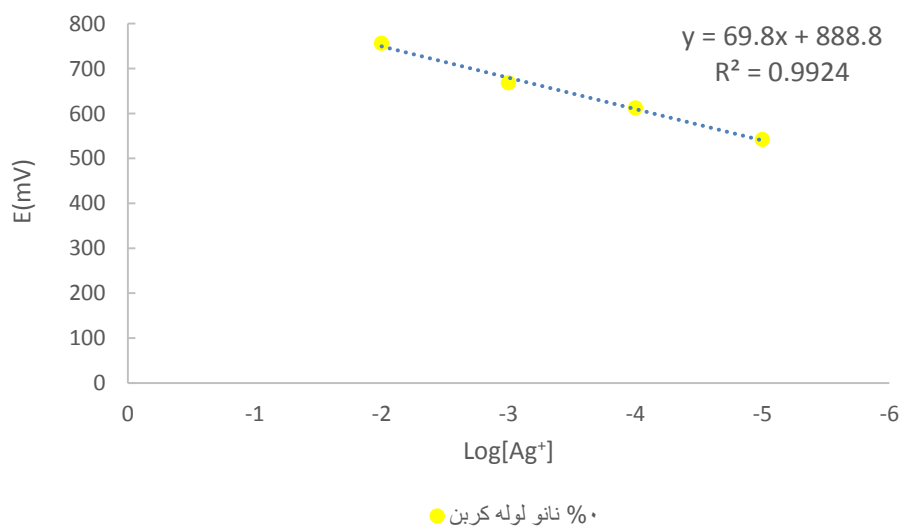
نمودار (۲-۳): بررسی درصد بهینه لیگاند "بنزو-۱۵-کرون-۵" در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره

## ۲-۶-۲ مقدار بهینه نانو لوله کربنی

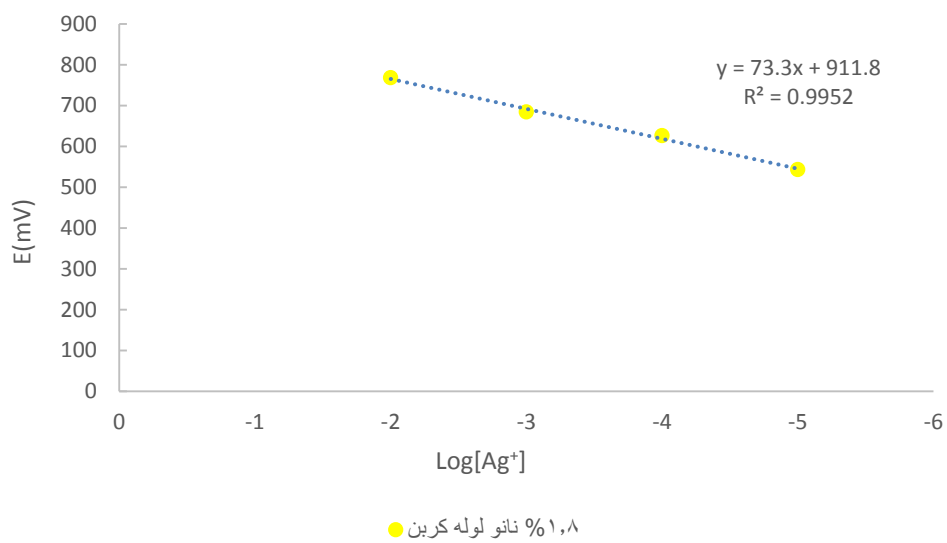
در این مرحله، در ترکیب الکتروود خمیری کربن مقدار لیگاند، سدیم تترا فنیل بورات را ثابت نگه داشته و تنها مقدار نانو لوله کربنی را تغییر می‌دهیم و جهت ثابت نگه داشتن درصد سایر اجزاء از مقدار پودر گرافیت و پارافین به مقدار برابر کم و زیاد می‌کنیم. طبق بررسی‌های صورت گرفته کاهش مقدار نانو لوله کربنی باعث افزایش شیب می‌گردد که به علت کم شدن میزان هدایت الکتریکی می‌باشد. با افزایش مقدار نانو لوله کربنی، به دلیل مسدود شدن سطح فعال حساسیت کاهش می‌یابد. نتایج در جدول ۲-۴ و نمودارهای ۲-۴، ۲-۵، ۲-۶ و ۲-۷ آورده شده شد. طبق نتایج بدست آمده مقدار بهینه نانو لوله کربنی مقدار (W/W) ۳/۶۰٪ بدست آمده است.

جدول (۴-۲) تعیین درصد بهینه کربن نانو تیوپ در تهیه غشاء یون گزین نقره

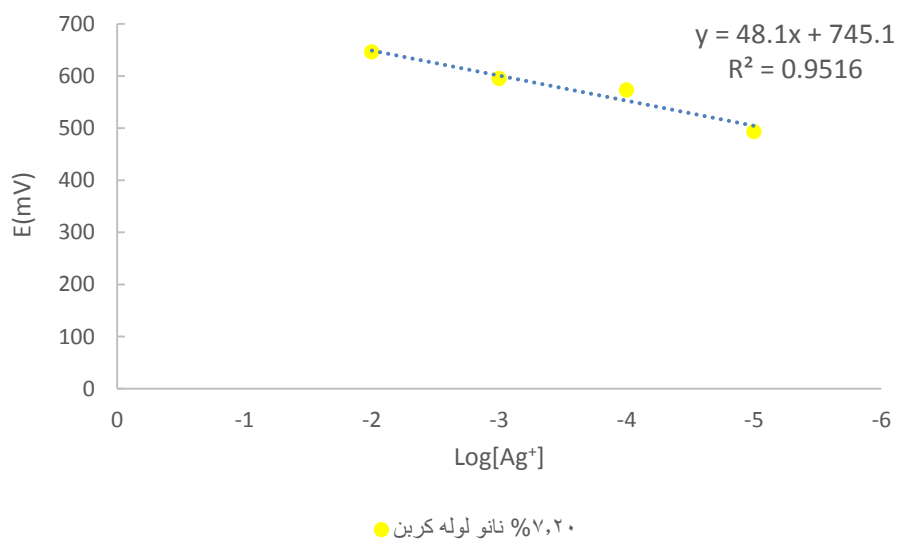
[Ag <sup>+</sup> ]	Log[Ag <sup>+</sup> ]	E (mV) carbon nanotube0%	E (mV) carbon nanotube1/798%	E (mV) carbon nanotube7/194%	E (mV) carbon nanotube3/60%
$1 \times 10^{-5}$	-۵	542	543	493	<b>250</b>
$1 \times 10^{-۴}$	-۴	612	626	573	<b>314</b>
$1 \times 10^{-۳}$	-۳	668	684	595	<b>373</b>
$1 \times 10^{-۲}$	-۲	756	768	646	<b>429</b>
Slope		69/8	73/3	48/1	<b>59/6</b>
$r^2$		0/9924	0/9952	0/9516	<b>0/9991</b>



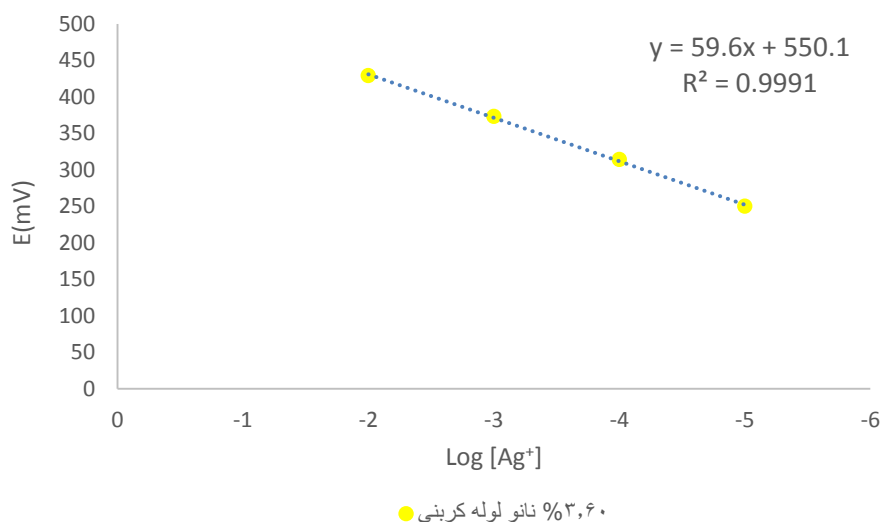
نمودار (۴-۲): بررسی درصد بهینه نانو لوله کربنی در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۵): بررسی درصد بهینه نانوی لوله کربنی در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۶): بررسی درصد بهینه نانوی لوله کربنی در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



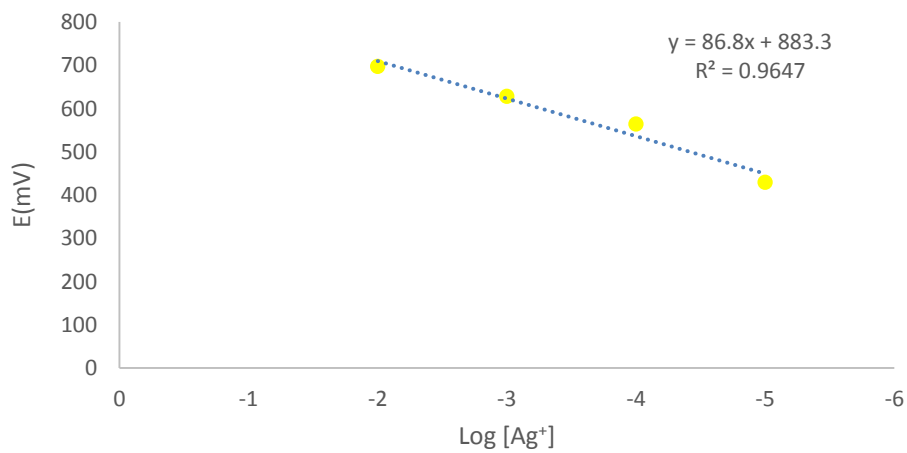
نمودار (۲-۷): بررسی درصد بهینه نانو لوله کربنی در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره

### ۲-۶-۳) بررسی تأثیر مقدار بهینه سدیم تترا فنیل بورات

افزودن نمک‌های چربی دوست مانند سدیم تترا فنیل بورات (NaTPB) باعث کاهش مزاحمت آنیونی با جلوگیری از نزدیک شدن آنیون‌ها به غشاء و همچنین موجب کاهش مقاومت الکتریکی غشاء می‌گردد. اثر میزان نمک NaTPB در غشاء مورد بررسی قرار گرفت نتایج در جدول ۲-۵ و نمودارهای ۲-۸، ۲-۹ و ۲-۱۰ نتایج نشان داده شده است. الکتروود یون‌گزین در مقدار ۰.۱/۰۸ (w/w) از نمک NaTPB پاسخ بهینه دارد.

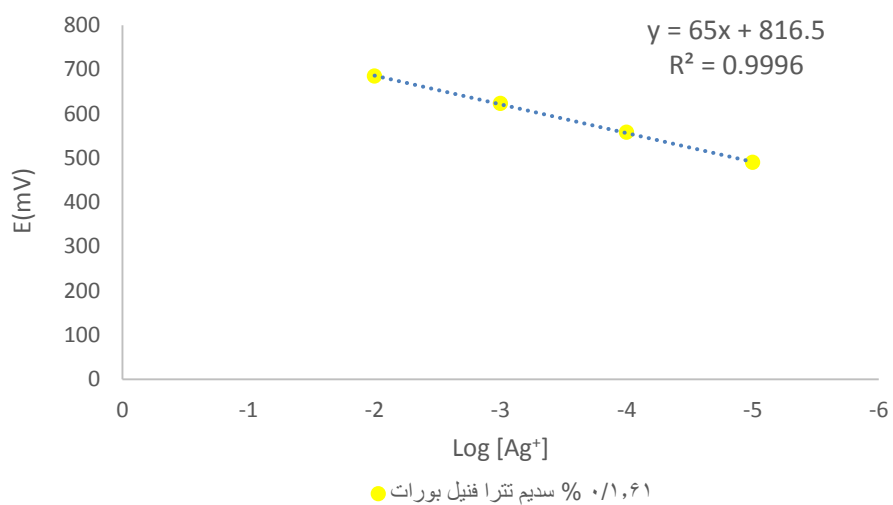
جدول (۵-۲) تعیین درصد بهینه سدیم تترا فنیل بورات در تهیه غشاء یون گزین نقره

[Ag <sup>+</sup> ]	Log[Ag <sup>+</sup> ]	E (mV) (NaTPB0/539%)	E (mV) (NaTPB1/61%)	E (mV) (NaTPB1/08%)
$1 \times 10^{-5}$	-۵	429	490	<b>250</b>
$1 \times 10^{-۴}$	-۴	564	558	<b>314</b>
$1 \times 10^{-۳}$	-۳	628	623	<b>373</b>
$1 \times 10^{-۲}$	-۲	697	685	<b>429</b>
Slope		۸۶/۸	65	<b>59/6</b>
$r^2$		۰/۹۶۴۷	۰/9996	<b>۰/۹۹۹۱</b>

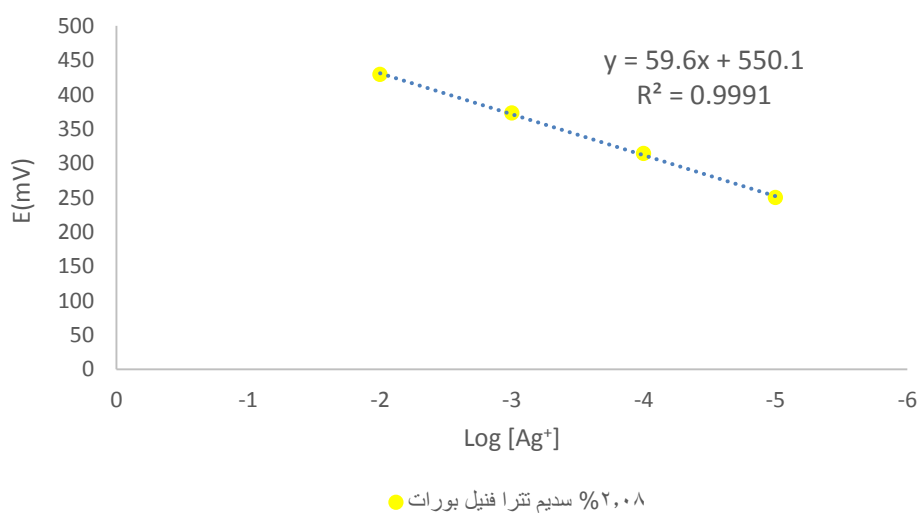


● ۰/۵۴۰ % سدیم تترا فنیل بورات

نمودار (۸-۲): بررسی درصد بهینه NaTPB در تهیه الکترود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۹): بررسی درصد بهینه NaTPB در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۱۰): بررسی درصد بهینه NaTPB در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره

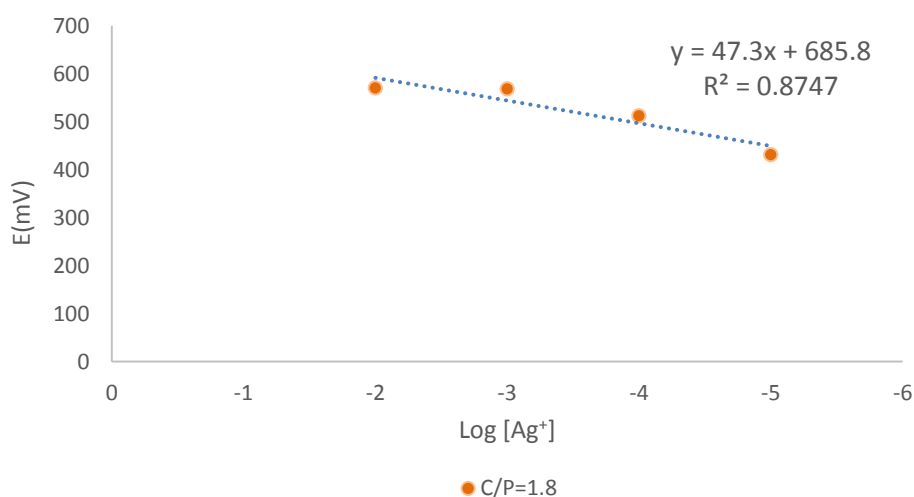


## ۲-۶-۴) مقدار بهینه نسبت پودر گرافیت به پارافین

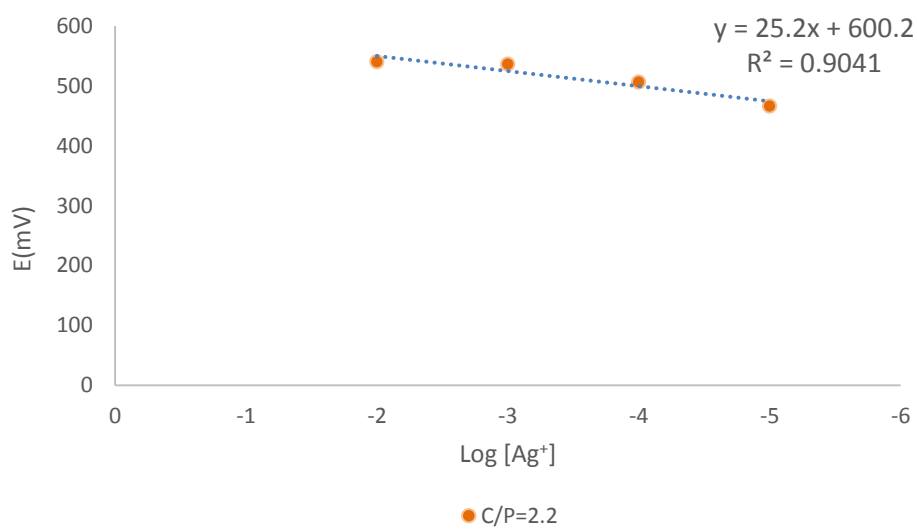
در این بررسی نسبت مقادیر پودر گرافیت به پارافین مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج در جدول ۲-۶ و نمودارهای ۲-۱۱، ۲-۱۲ و ۲-۱۳ برای الکتروود یون گزین نقره مقدار پودر گرافیت با (W/W) ۶۲/۹۵٪ و پارافین با (W/W) ۳۰/۵۷٪ و در نتیجه نسبت وزنی ۲ برای پودر گرافیت / پارافین به عنوان مقدار بهینه انتخاب می گردد.

جدول (۲-۶) تعیین بهینه نسبت پودر گرافیت به پارافین در تهیه غشاء یون گزین نقره

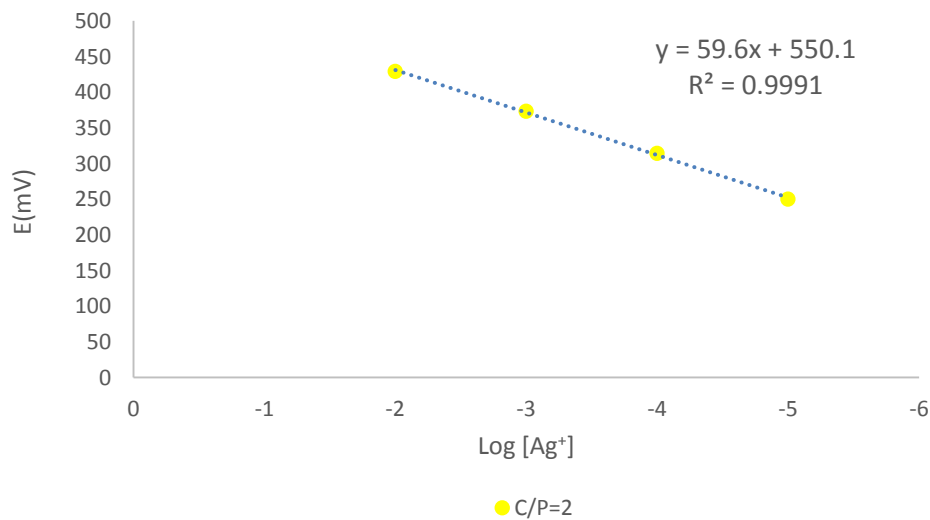
[Ag <sup>+</sup> ]	Log[Ag <sup>+</sup> ]	C/P=۱/۸(mg)	C/P=۲/۲(mg)	C/P=2(mg)
$1 \times 10^{-5}$	-۵	431	466	<b>250</b>
$1 \times 10^{-۴}$	-۴	512	506	<b>314</b>
$1 \times 10^{-۳}$	-۳	568	536	<b>373</b>
$1 \times 10^{-۲}$	-۲	570	540	<b>429</b>
Slope		47/3	25/2	<b>59/6</b>
r <sup>2</sup>		0/874	0/9041	<b>۰/۹۹۹۱</b>



نمودار (۲-۱۱) بررسی بهینه نسبت پودر گرافیت به پارافین در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



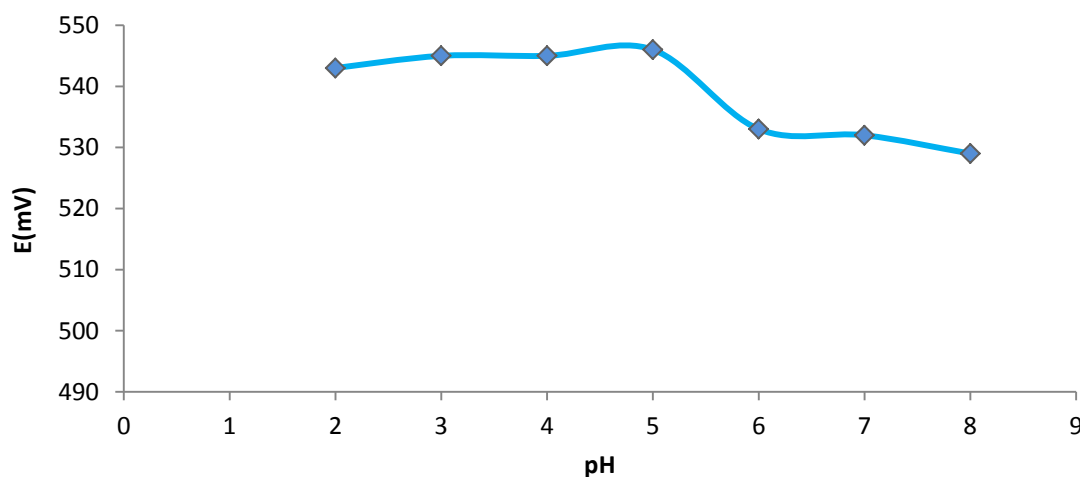
نمودار (۲-۱۲) بررسی بهینه نسبت پودر گرافیت به پارافین در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۱۲) بررسی بهینه نسبت پودر گرافیت به پارافین در تهیه الکتروود خمیر کربنی نقره

## ۷-۲) اثر pH

یکی از عوامل بسیار موثر بر روی پاسخ‌دهی الکتروود pH محلول می‌باشد. برای بررسی اثر pH محلول بر پاسخ الکتروود، محلول  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$  از نقره در pH بین ۲ تا ۸ مورد اندازه‌گیری قرار گرفته است. با توجه به جدول پ-۲ و نمودار ۱۴-۲، پاسخ الکتروود در pH بین ۲ تا ۵ ثابت می‌باشد. در pH های بالاتر از ۵، نقره تشکیل رسوب هیدروکسید نقره AgOH می‌دهد که باعث کاهش غلظت یون نقره می‌شود، جواب الکتروود در این دو ناحیه وابسته به pH می‌باشد.



نمودار (۱۴-۲): بررسی تغییرات پیوسته pH محلول  $10^{-3} \text{ M}$  بر روی پاسخ الکتروود

## ۸-۲) بررسی تکرارپذیری ساخت الکتروود

برای بررسی تکرارپذیری ساخت الکتروود، ۵ الکتروود با درصد اجزاء بهینه (۶۲/۹۵، ۱/۸۰، ۳۰/۵۷، ۳۰/۶۰، ۱/۰۸) به ترتیب برای پودر گرافیت، یونوفر، پارافین، کربن نانو تیوب و تترا فنیل بورات سدیم تهیه شده است. سپس پاسخ الکتروود در دامنه غلظتی  $10^{-2}$  مولار تا  $10^{-5}$  مولار از یون نقره (I) در

pH ۲ الی ۵ مورد بررسی قرار گرفت. طبق جدول ۲-۸ و نمودارهای ۲-۱۵، ۲-۱۶، ۲-۱۷، ۲-۱۸ و ۲-۱۹ شیب متوسط مربوط به این الکترودها در دامنه خطی  $10^{-2}$  مولار تا  $10^{-5}$  مولار برابر با  $1.56 \pm 59/4$  میلی ولت و انحراف استاندارد برابر با  $1/56 \pm$  می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی که معیاری از دقت اندازه‌گیری می‌باشد برابر با  $2/6 \%$  بدست آمد.

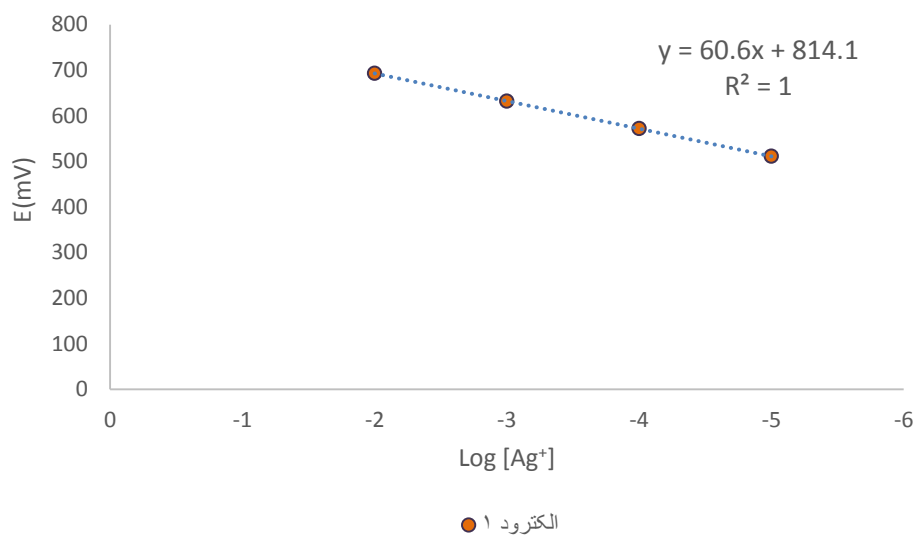
جدول (۲-۸) نتایج حاصل از بررسی تکرارپذیری پاسخ یک سری الکترودها مشابه در محلول‌های نقره

[Ag <sup>+</sup> ]	Log[Ag <sup>+</sup> ]	E (mV) الکتروده ۱	E (mV) الکتروده ۲	E (mV) الکتروده ۳	E (mV) الکتروده ۴	E (mV) الکتروده ۵
$1 \times 10^{-5}$	-۵	۵۱۱	۵۴۰	۴۱۲	۲۴۹	۲۵۰
$1 \times 10^{-4}$	-۴	۵۷۲	۵۹۰	۴۸۶	۳۱۰	۳۱۴
$1 \times 10^{-3}$	-۳	۶۳۲	۶۵۰	۵۲۹	۳۶۷	۳۷۳
$1 \times 10^{-2}$	-۲	۶۹۳	۷۱۴	۵۹۳	۴۳۰	۴۲۹
Slope		۶۰/۱	۵۸/۲	۵۸/۶	۶۰	۵۹/۶
$r^2$		۱	۰/۹۹۷	۰/۹۹۰۸	۰/۹۹۹۷	۰/۹۹۹۱

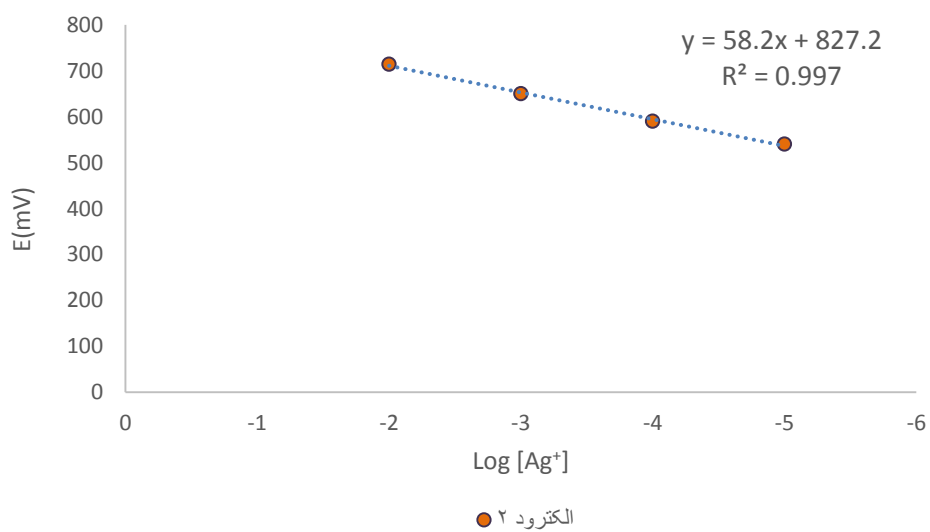
$$X = 59/3 \text{ میانگین شیب ها}$$

$$S_D = \pm 1/56 \text{ انحراف استاندارد}$$

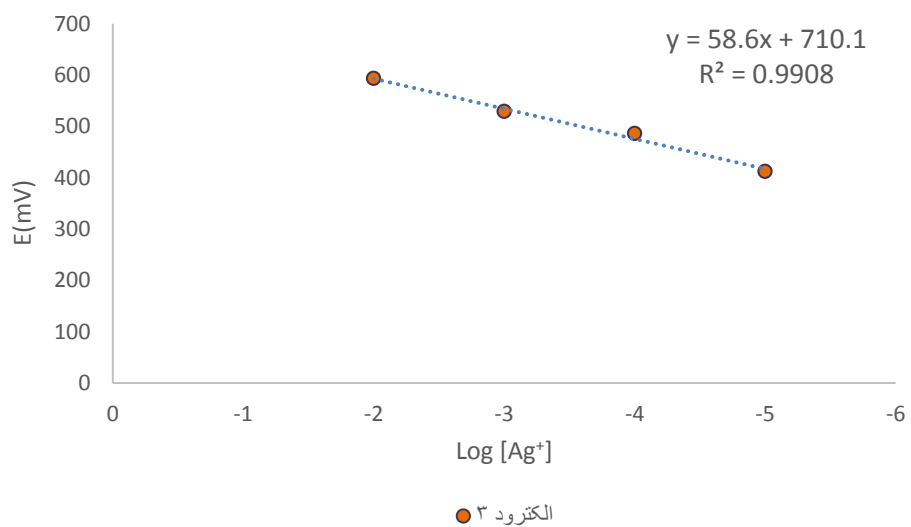
$$RSD = 2/6 \% \text{ انحراف استاندارد نسبی}$$



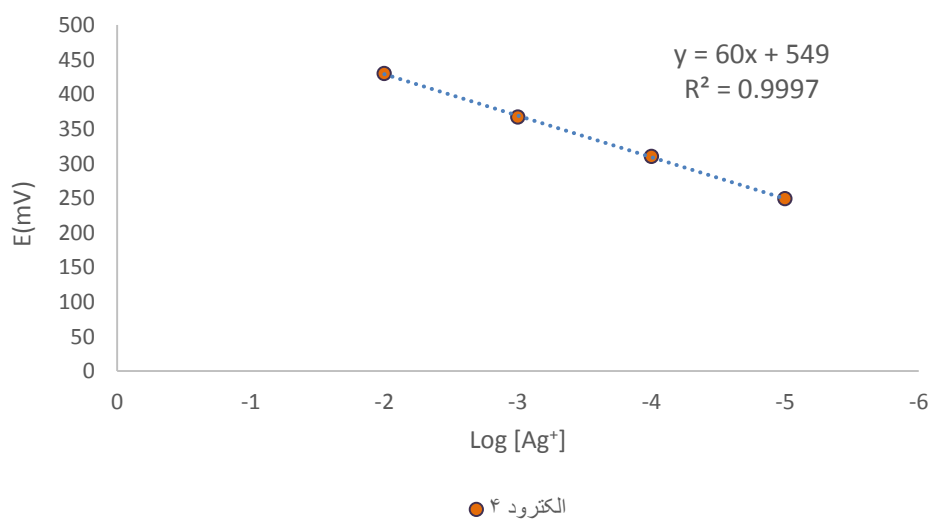
نمودار (۲-۱۵): بررسی تکرارپذیری پاسخ یک سری الکتروود مشابه



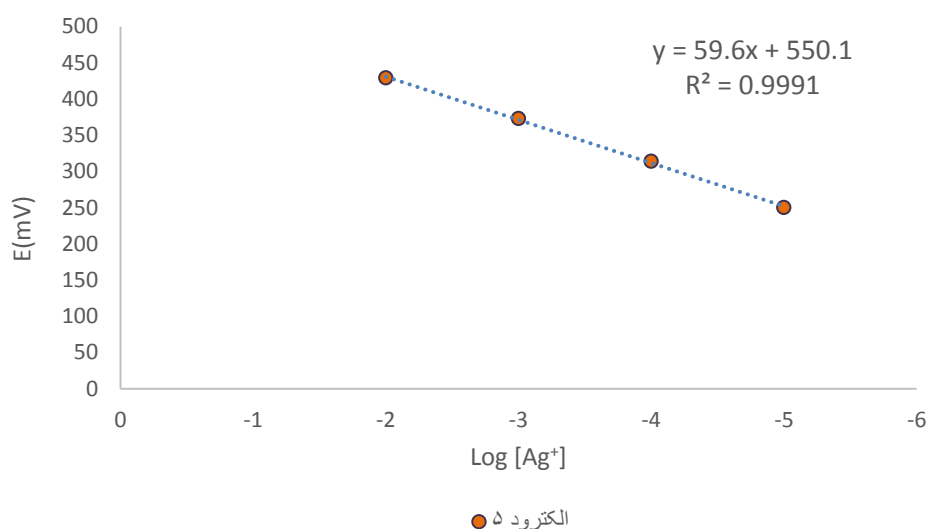
نمودار (۲-۱۶): بررسی تکرارپذیری پاسخ یک سری الکتروود مشابه



نمودار (۲-۱۷): بررسی تکرارپذیری پاسخ یک سری الکتروود مشابه



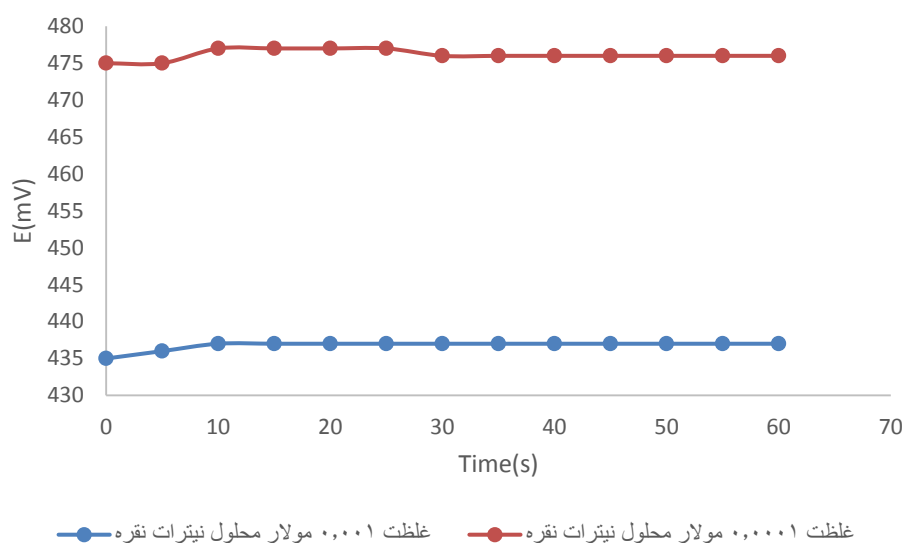
نمودار (۲-۱۸): بررسی تکرارپذیری پاسخ یک سری الکتروود مشابه



نمودار (۲-۱۹): بررسی تکرارپذیری پاسخ یک سری الکتروود مشابه

## ۲-۹) زمان پاسخ‌دهی الکتروود

زمان پاسخ‌دهی الکتروود زمانی است که پتانسیل به  $\pm 1 \text{ mV}$  پتانسیل تعادل نهایی برسد. سرعت تثبیت پتانسیل بستگی به زمان لازم برای رسیدن تعادل بین یون‌های نقره در محلول مورد تجزیه و یون‌های نقره در مکان‌های حامل بار در لایه پوشاننده در خمیر کربن دارد. برای بررسی این عامل، پاسخ استاتیکی الکتروود مورد بررسی قرار داده شده است. به این منظور دو محلول با غلظت‌های  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ،  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  تهیه شده و زمان رسیدن به پاسخ ثابت در این دو غلظت مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در جدول پ-۳ و نمودار ۲-۲۰ نشان داده شده است که بر این اساس زمان پاسخ‌دهی الکتروود ۱۲ ثانیه می‌باشد.

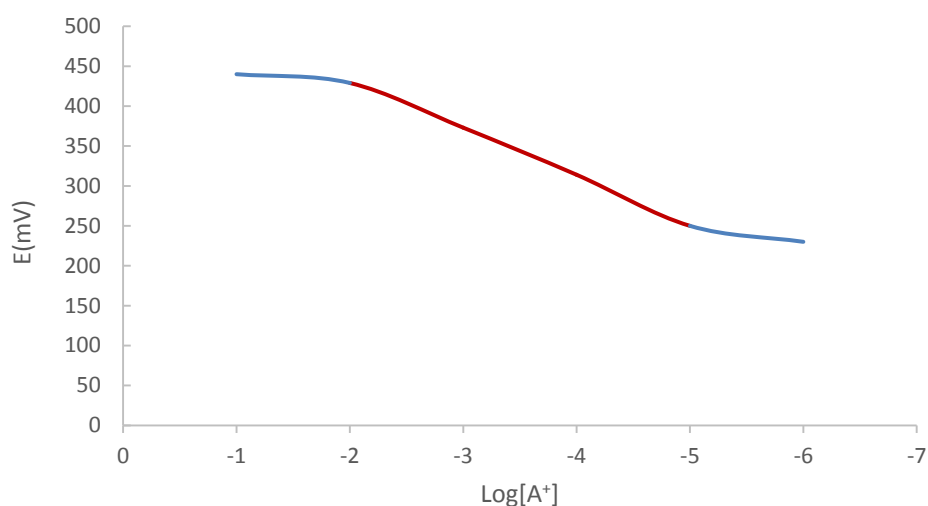


نمودار (۲-۲) بررسی زمان پاسخ الکتروود در محلول نقره  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  مولار

## ۲-۱۰) محدوده خطی پاسخ الکتروود خمیر کربن نقره

بهترین محدوده خطی که در آن پاسخ الکتروود از منحنی کالیبراسیون پیروی نماید، مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، محلول‌های با غلظت متفاوت از نقره در محدوده غلظت  $10^{-1}$  تا  $10^{-6}$  مولار مورد استفاده قرار گرفت. نتایج به دست آمده طبق جدول پ-۴ و نمودار ۲-۲۱ نشان می‌دهد که محدوده خطی پاسخ الکتروود در ناحیه  $10^{-2}$  مولار و  $10^{-5}$  مولار از نقره می‌باشد.

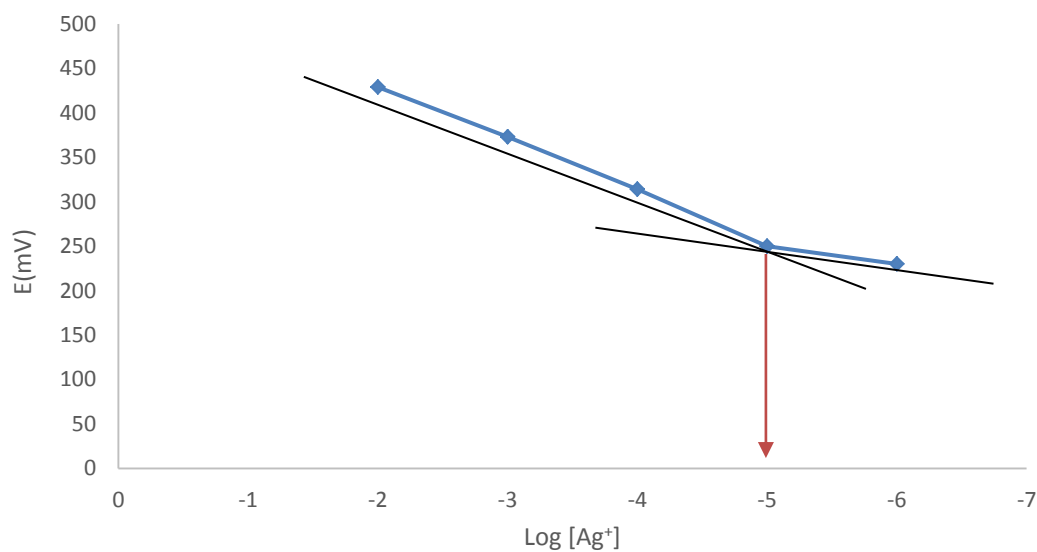




نمودار (۲-۲۱): تعیین محدوده خطی الکتروود خمیر کربنی نقره

## ۲-۱۱) حد تشخیص الکتروود خمیر کربن نقره

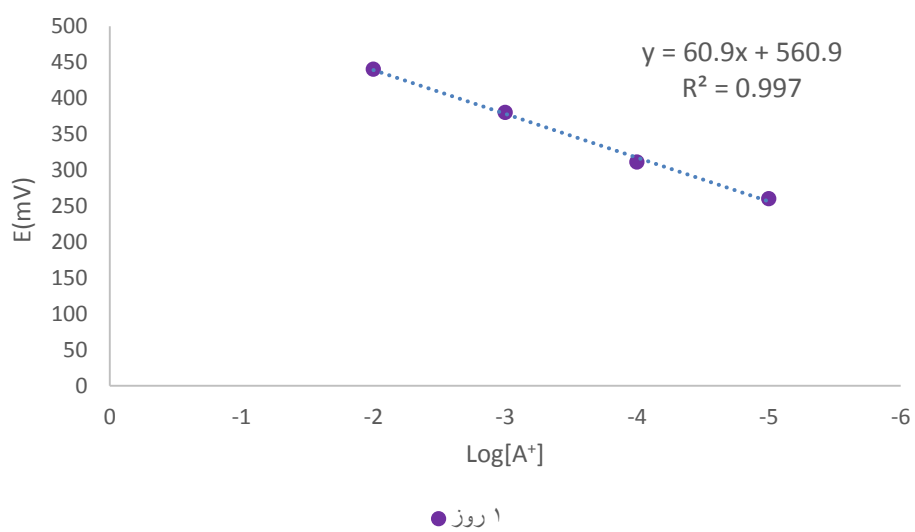
به منظور تعیین حد تشخیص الکتروود یون گزین، محلول هایی با غلظت های  $10^{-1}$  مولار تا  $10^{-6}$  مولار از نیترات نقره تهیه و مورد اندازه گیری پتانسیومتری قرار گرفته شد، با رسم منحنی کالیبراسیون مربوطه و از تقاطع دو امتداد خطی منحنی در غلظت های پایین حد تشخیص تعیین می شود. حد تشخیص الکتروود یون گزین نقره  $10^{-5}$  مولار بدست آمده است. نتایج در جدول پ-۴ و نمودار ۲-۲۱ نشان داده شده است.



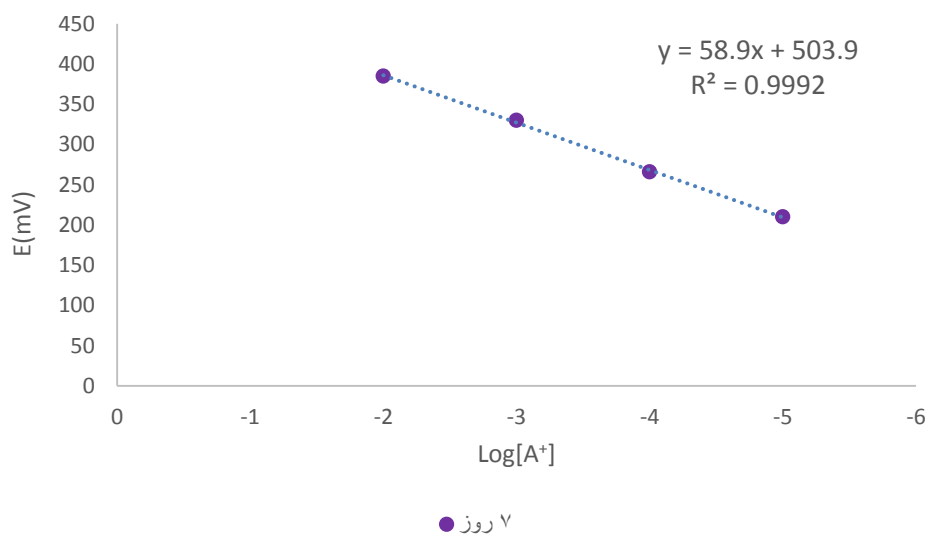
نمودار (۲-۲۱): تعیین حد تشخیص الکتروود یون گزین نقره

## ۱۲-۲ طول عمر الکتروود خمیر کربن نقره

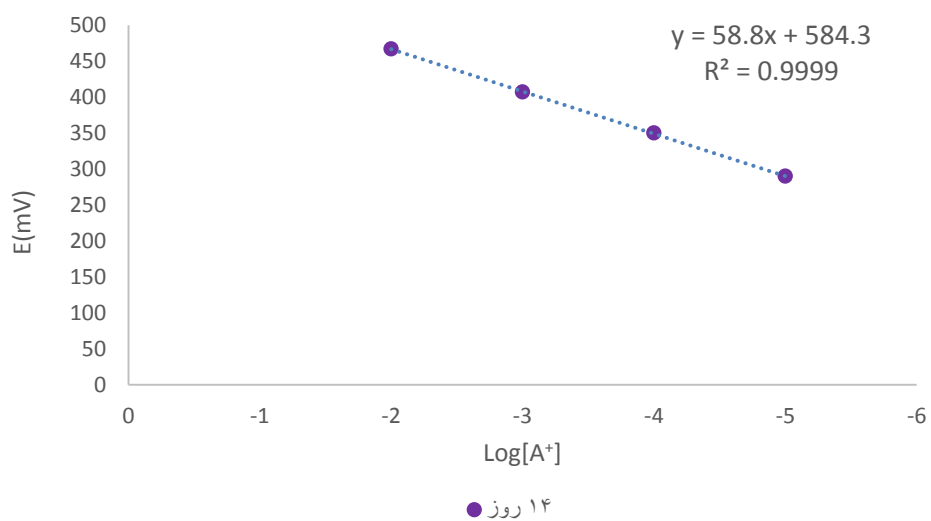
هدف در این بخش تعیین دوره زمانی است که الکتروود به تغییر غلظت نقره حساس است و می‌توانند شیب قابل قبولی داشته باشد. گذشت زمان، سبب خارج شدن یونوفور یا مکان‌های یونی از غشاء شده که این امر سبب تغییر شیب الکتروود نسبت می‌شود. طبق نتایج حاصل از جدول پ-۵ و نمودار ۲-۲، ۲۳، ۲۴-۲، ۲۵-۲ و ۲۶-۲ طول عمر الکتروود نقره ۲۱ روز تعیین گردید.



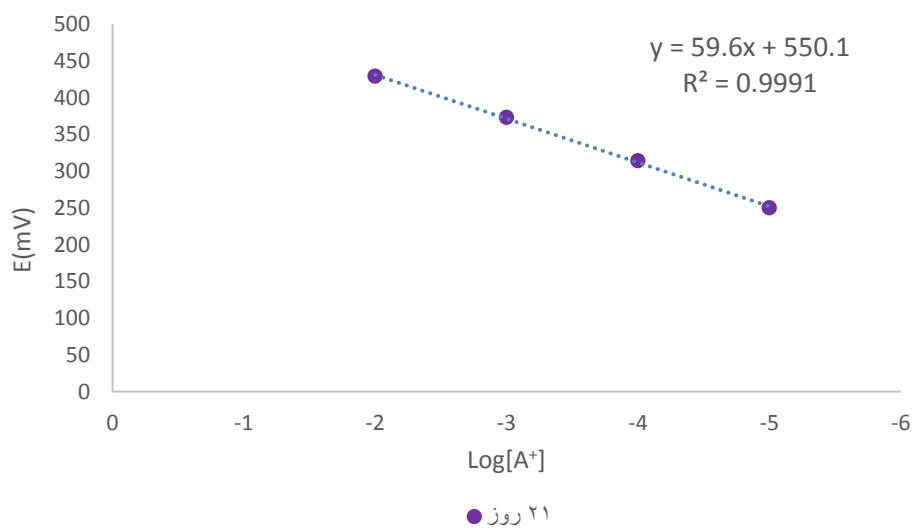
نمودار (۲-۲۳): طول عمر الکتروود خمیر کربنی نقره



نمودار (۲-۲۴): طول عمر الکتروود خمیر کربنی نقره



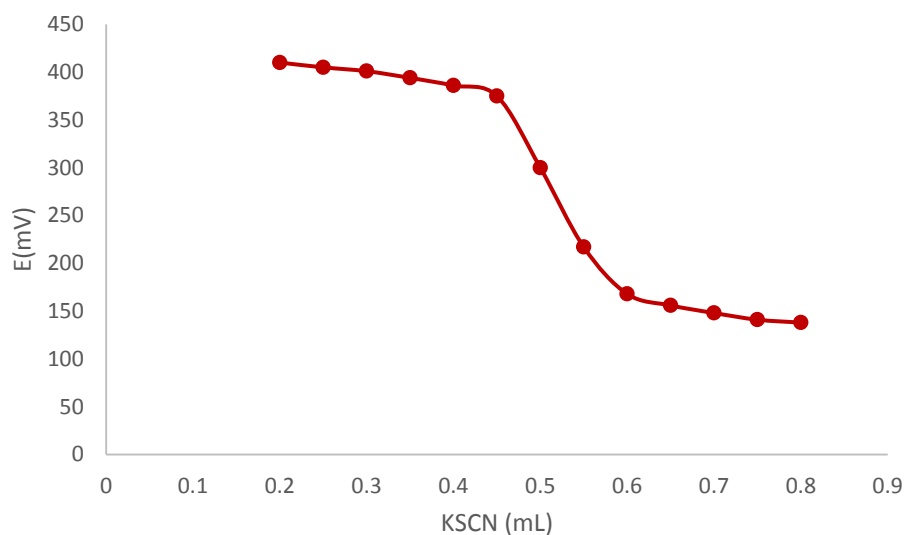
نمودار (۲-۲۵): طول عمر الکتروود خمیر کربنی نقره



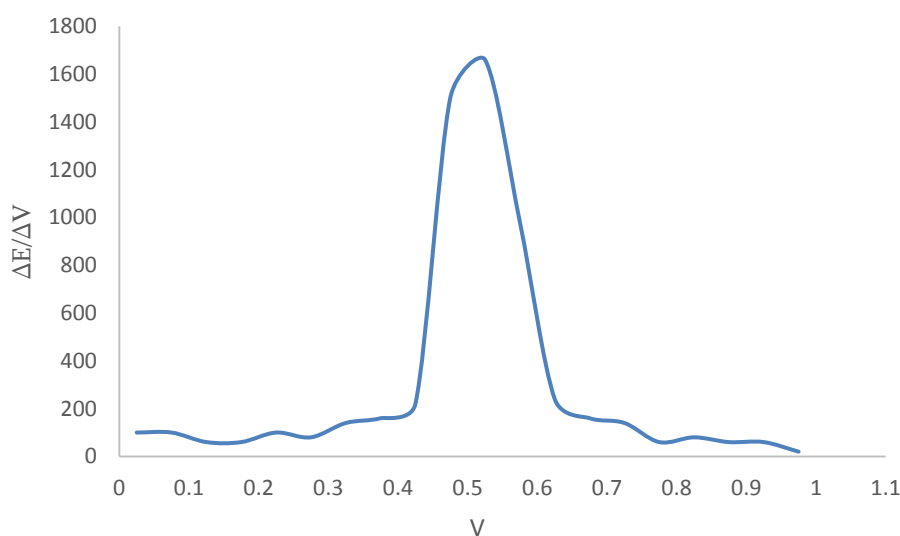
نمودار (۲-۲۶): طول عمر الکتروود خمیر کربنی نقره

## ۲-۱۳) کاربرد الکتروود خمیر کربن نقره در تیتراسیون پتانسیومتری KSCN

از الکتروود یون گزین نقره به عنوان شناساگر در تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون ۲۵ میلی لیتر از محلول  $10^{-3}$  مولار نقره با کمک محلول KSCN با غلظت ۰/۰۵ مولار در  $pH=4/5$  مناسب برای الکتروود مورد نظر ۲ الی ۵ می باشد) استفاده شده است که خطای تیتراسیون برابر ۰/۵٪ - بدست آمده است. نتایج بدست آمده در جدول پ-۶ و نمودار ۲-۲۷ و مشتق اول در نمودار ۲-۲۸ نشان می دهند که تغییرات پتاسیل در اطراف نقطه اکی والان نسبتاً شدید می باشد و در نتیجه این الکتروود در اندازه گیری نقره به روش تیتراسیون پتانسیومتری مناسب می باشد.



نمودار (۲-۲۷): بررسی تیتراسیون پتانسیومتری محلول نقره (۰,۰۰۱ مولار) با KSCN (۰,۰۰۵ مولار)



نمودار (۲-۲۸): بررسی تیتراسیون پتانسیومتری محلول نقره (۰,۰۰۱ مولار) با KSCN (۰,۰۵ مولار) (مشتق اول)

## ۱۵-۲) انتخاب پذیری و مطالعه مزاحمت ها

ضریب انتخاب پذیری پتانسیومتری الکتروود را می توان توسط چندین روش که توسط ایوپاک توصیه گردیده مورد بررسی قرار داد. در اینجا از روش محلول مختلط برای تعیین ضریب انتخاب پذیری پتانسیومتری الکتروود استفاده شده است. برای تعیین ضریب انتخاب پذیری مقدار ۲/۵ میلی لیتر از محلول مرجع  $10^{-4}$  مولار تهیه گردید با ثابت کردن pH برابر ۴/۵ به علت مستقل بودن الکتروود خمیر کربنی نقره در محدوده pH ۲ الی ۵ پتانسیل محلول مرجع خوانده شد، سپس با اضافه کردن ۲/۵ میلی لیتر محلول  $10^{-2}$  مولار یون مزاحم به مخلوط حاصل و به حجم رساندن بالن ۲۵ میلی لیتر مقدار پتانسیل خوانده شد.

ضریب انتخاب پذیری طبق روش (MSM) محاسبه و در جدول ۲-۹ درج شده است.

جدول (۲-۹): ضرایب گزینش پذیری بدست آمده برای الکتروود خمیر کربنی نقره در دمای ۲۵ درجه

سانتیگراد

Interferent ion	Selectivity of coefficients
Ni <sup>2+</sup>	$1/7 \times 10^{-3}$
Mn <sup>2+</sup>	$1/6 \times 10^{-2}$
Cr <sup>2+</sup>	$1/3 \times 10^{-2}$
Zn <sup>2+</sup>	$3 \times 10^{-2}$
Cu <sup>2+</sup>	$3 \times 10^{-2}$
Cd <sup>2+</sup>	$1/6 \times 10^{-4}$
Co <sup>2+</sup>	$3/8 \times 10^{-5}$
Al <sup>3+</sup>	$2/6 \times 10^{-2}$
HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$8/9 \times 10^{-4}$
Cl <sup>-</sup>	$9/9 \times 10^{-3}$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$5/9 \times 10^{-4}$
Na <sup>+</sup>	$7/2 \times 10^{-3}$

## ۱۶-۲) بررسی عملکرد تجزیه ای الکتروود یون گزین

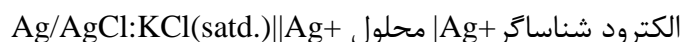
برای بررسی استفاده الکتروود برای اندازه گیری مستقیم پتانسیومتری نقره (I) در محلول آبی پاسخ الکتروود برای میزان نقره موجود در فیلم رادیولوژی مورد استفاده قرار گرفته شد. در این روش مقدار ۰/۱۰۵۵ گرم از نمونه فیلم رادیولوژی را در اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ با حرارت حل نموده و سپس با استفاده از کاغذ صافی محلول صاف می گردد، ۸۰ میلی لیتر از این محلول را برداشته و پس از تنظیم pH=4 به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می شود. غلظت نقره در محلول با استفاده از روش اسپکترومتری جذب اتمی مقدار  $1/4 \times 10^{-4}$  مولار و با استفاده از روش پتانسیومتری مقدار  $7/7 \times 10^{-4}$  مولار تعیین و درصد خطای اندازه گیری با الکتروود خمیر کربنی ، ۱/۹۳٪ محاسبه گردید.

## ۲-۱۷) بحث و نتیجه گیری

روش‌های متعددی جهت اندازه‌گیری میزان نقره وجود دارد، یکی از این روش‌ها می‌تواند پتانسیومتری با الکتروود یون‌گزینه باشد که روشی آسان، ارزان و قابل اطمینان برای اندازه‌گیری غلظت یون‌های فلزی است.

در این پروژه، الکتروود یون‌گزینه برای نقره (I) با استفاده از لیگاند حلقوی تجاری "بنزو ۱۵-کرون-۵" به روش خمیر کربن ساخته شد.

تغییر در پتانسیل غشاء به وسیله کمپلکس یونوفور-یون نقره به وجود می‌آید و تشخیص نقره (I) در حد فاصل الکتروود شناساگر اصلاح شده و محلول آبی به وجود آید. با استفاده از الکتروود یون‌گزینه تهیه شده، یک سل الکتروشیمیایی به صورت زیر آماده شد.



از آنجا که اختلاف پتانسیل بین الکتروود مرجع و الکتروود انتخاب‌گر یونی را اندازه گرفته که خود تابع تفاوت پتانسیل در سراسر عرض غشاء یون‌گزینه است، در نتیجه باید هنگام تهیه الکتروود خصوصا قسمت اصلی آن یعنی خمیر کربن کلیه خصوصیات و شرایط لازم را به دقت بررسی کرد.

نوع، خصوصیات و میزان یونوفور به کار رفته در ساختار غشاء نقش مهمی را در انتخاب‌پذیری الکتروود دارد. نمک‌های چربی دوست (سدیم تترا فنیل بورات NaTPB) به کار رفته در غشاء باعث کاهش مزاحمت آنیونی با جلوگیری از نزدیک شدن آنیون‌ها به غشاء همچنین کاهش مقاومت الکتریکی غشاء می‌گردد. بررسی‌های صورت گرفته نشان می‌دهد میزان نمک NaTPB در غشاء عامل مهمی در تعیین حالت انتخابی الکتروود دارد. نوع و مقدار نرم کننده نیز از عوامل بسیار مهم در کارایی الکتروود است.



در بهترین ترکیب درصد برای پارافین، یونوفور، NaTPB، نانو لوله کربنی و پودر گرافیت به ترتیب با درصدهای ۳۰/۵۷، ۱/۸۰، ۱/۰۸، ۳۰/۶۰، ۶۲/۹۵ می‌باشد که بهترین شیب شبه نرنست ( $59/4 \pm 1, 56 \text{ mV}$ ) را دارد.

نتایج حاصل از بررسی اثر pH روی الکتروود خمیر کربن نشان می‌دهد که پاسخ الکتروود در محدوده ۲ تا ۵ مستقل از pH است. احتمالاً در pHهای پایین تر از ۲ به علت رقابت یون  $\text{H}^+$  با نقره (I) و در pHهای بالاتر از ۵ تشکیل رسوب هیدروکسید نقره  $\text{AgOH}$  می‌باشد که باعث کاهش غلظت یون نقره می‌شود بررسی اثر زمان روی پاسخ الکتروود نشان می‌دهد که زمان پاسخ کوتاه و در حدود ۱۲S است و زمان پاسخ برای محلول‌های غلیظ تر نسبت رقیق تر کوتاه‌تر می‌باشد.

یکی از عوامل مهم در پاسخ الکتروود پوشش‌دهی یکنواخت و همگن در سطح خمیر کربن می‌باشد. وجود یونی غیر از یون مورد اندازه‌گیری در محلول باعث می‌شود که پتانسیل اندازه‌گیری شد تنها وابسته به یون مورد نظر نباشد و لذا بررسی اثر یون‌های مزاحم ضروری است.

از بررسی اثر آنیون‌ها و کاتیون‌ها نتیجه حاصل می‌شود که برای تمام یون‌های مورد مطالعه انتخاب‌پذیری مطلوبی را برای کاتیون  $\text{Ag}^+$  شاهد هستیم و این یون‌ها در نمونه‌های آبی همراه نقره برای اندازه‌گیری نقره (I) مزاحمتی را ایجاد نمی‌نمایند.

همچنین این الکتروود می‌تواند به مدت ۲۱ روز بدون آنکه تغییر جدی در حساسیت آن به وجود آید مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲-۱۸) پیشنهادات

۱- استفاده از یک ماده فرار و قابل حل جهت مخلوط نمودن مواد به صورت خمیر که بتوان ماده‌ای همگن و یکنواخت تهیه نمود.

۲- استفاده از یونوفورهای دیگر به عنوان حسگر اصلی در تهیه الکتروود یون گزین نقره

۳- بررسی اثر حلال‌هایی غیر از آب بر پایداری کمپلکس و در نتیجه بررسی اثر آن روی انتخابگری

الکتروود



پوست

جدول (پ-۱): بررسی مقادیر بهینه مواد در ساخت الکتروود یون گزین نقره

نوع ماده	درصد ماده	میلی گرم ماده
<b>Carbon powder</b>	۶۲/۹۵	۰/۱۷۵
<b>Inophore</b>	۱/۸۰	۰/۰۰۵
<b>NaTPB</b>	۱/۰۸	۰/۰۰۳
<b>Paraphin</b>	۳۰/۵۷	۰/۰۸۵
<b>MWCNTs</b>	۳/۶۰	۰/۰۱

جدول (پ-۲): بررسی تاثیر تغییرات پیوسته pH محلول نقره  $10^{-3}$  مولار بر روی پاسخ الکتروود

PH	2	3	4	5	6	7	8
<b>E(mv)</b>	543	545	545	546	533	532	529

جدول (پ-۳): بررسی زمان پاسخ الکتروود در محلول نقره  $10^{-3}$  مولار و  $10^{-4}$  مولار

t(sec)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
<b>[Ag<sup>+</sup>]=10<sup>۳</sup></b>	435	436	437	437	437	437	437	437	437	437	437	437	437
<b>[Ag<sup>+</sup>]=10<sup>۴</sup></b>	475	475	477	477	477	477	476	476	476	476	476	476	476

جدول (پ-۴) محدوده خطی و حد تشخیص الکتروود یون گزین نقره

<b>Log[Ag<sup>+</sup>]</b>	-6	-5	-4	-3	-2	-۱
<b>E(mv)</b>	230	250	314	373	429	۴۴۰

جدول (پ-۵): نتایج حاصل از بررسی طول عمر الکتروود یون گزین نقره

[Ag+]	Log[Ag+]	روز ۱	روز ۷	روز ۱۴	روز ۲۱
$1 \times 10^{-5}$	-۵	۲۶۰	۲۱۰	۲۹۰	۲۵۰
$1 \times 10^{-۴}$	-۴	۳۱۱	۲۶۶	۳۵۰	۳۱۴
$1 \times 10^{-۳}$	-۳	۳۸۰	۳۳۰	۴۰۷	۳۷۳
$1 \times 10^{-۲}$	-۲	۴۴۰	۳۸۵	۴۶۷	۴۲۹
Slope		۶۰/۹	۵۸/۹	۵۸/۸	۵۹/۶
R <sup>۲</sup>		۰/۹۹۷	۰/۹۹۹۲	۰/۹۹۹۹	۰/۹۹۹۱

جدول (پ-۶): بررسی تیتراسیون پتانسیومتری محلول نقره (۰/۰۰۱ مولار) با KSCN (۰/۰۵ مولار)

KSCN(ml)	E(mv)
0/2	410
0/25	405
0/3	401
0/35	394
0/4	386
0/45	375
۰/۵۰	۳۰۰
0/55	217
0/6	168
0/65	156
0/7	148
0/75	141
0/8	138

جدول (پ-۷): شرایط محیطی مناسب جهت پاسخ گویی الکتروود یون گزین نقره

زمان پاسخ گویی	۱۲ ثانیه
درجه حرارت	۲۵-۲۳
pH	2-5
محدوده غلظتی مناسب	$10^{-5}M-10^{-6}M$
محیط محلول	دوبار تقطیر

منابع و مراجع

- [1] A.Hulanicki, S. Glab and F. Ingam, Pure. Apple. Chem. 63 (1991) 1247
- [2] William R. Hliwa, Clinical Insyumentation Refresher Seris; ISE's, June,(1998)
- [3] H. Rossotti,:"Chemical Application of potentiometry ", Ginn(1966)
- [4] J.W.Ross, J.r.Sciences, 156 (1967)1374
- [5] M.E.Thompson and J.W.Ross, J.r.Science, 154, (1943), 1943
- [6] J.BessonJ.Gutton,;"Electrochemical Manipulation", masson etcie paris(1972)
- [7] K.Kacikora, collect, ezechollov, Chem. Commum., 1, (1929),447
- [^] Bard, Allen J., Faulkner, Larry R.(2000-12-18) E lectrochemical methods:Fundamentals and applications. Wiley. IsBN 04710437726
- [^] R.A.Durst,:"Ion-Selective Electrodes ", National Bureau of standards sepeial publication 314. Washington, D.C.US.Goverment printing office(1969)
- [1·] D.R.Crow.: "Principels and Applications of Electrochemistry"(1990)
- [1^] C.Rundle, A. Beginners Guide to Ion Selective Electrode Measurement. New York.(2000)
- [1^] H.Rossotli.; "Chemical Application of Potentiometry ", D.Van Nostrand co,pany LTD(1969)
- [1^] C.C.Randle, A Begnners Guide to Ion Selective Electrode Measurment, New York(2000)
- [1^] K.Commann:"Woking Ion-Selective Electrodes ", New York: Springer Verlag(1979)
- [1^]M.Javanbakht,S.E.Fard,M.Abdouss,A.Mohammadi,M.R.Ganjali,P.Norouzi, L.Safaraliee,Electroanalysis,20(2008)201
- [1^] R.N.Goyal,M.Oyama,V.K..Gupta,S.P.Singh,Sharma.Sens.Actuators B,134(2008)816
- [1^]H.Khani,M.K.Rofouei,P.Arab,V.K.Gupta,Z.Vafaei,J.Hazard,Mater,183(2010)402
- [1^] W. Nernse.Z. Phy. Chem.,2(1888)613
- [1^] W. Nernse.Z. Phy. Chem.,4(1889)129
- [2·] M.Planck,Ann.Phys.Chem.,39(1890)161



- [2<sup>1</sup>] M. Planck, *Ann. Phys. Chem.*, 40(1890)561
- [2<sup>2</sup>] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 6(1890)71
- [2<sup>3</sup>] M. Cremer, *Z. Biol.*, 47(1906)562
- [25<sup>4</sup>] F. Haber, *Z. Klemensiewicz, Z. phys. Chem.* 67(1909)355
- [2<sup>5</sup>] B. Lengyel, E. Blum, *Trans. Faraday Soc.*, 30(1934)461
- [2<sup>6</sup>] B. P. Nickolsky, T. A. Tlmacheva, *Zh. Fiz. Chim.*, 10(1937)495
- [2<sup>7</sup>] E. Pungor, K. Toth, J. Havas, *Hung. Sci. Instrum.*, 3(1965)2.
- [2<sup>8</sup>] J. W. Ross, *Science*. 156(1967)1378
- [2<sup>9</sup>] M. S. Frant, J. W. Ross, *Science*, 154(1966)1553.
- [3<sup>0</sup>] D. Amman, W. E. Morf, P. Anker, P. C. Meier, E. Pretsch, W. Simon, *Ion-Sel. Electrode Rev.*, 5(1983)392.
- [3<sup>1</sup>] P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem Rev.*, 98(1998)1593.
- [3<sup>2</sup>] R.N. Adams, *Anal. Chem.* 30 (1958)
- [3<sup>3</sup>] F.A. Nour El-Dien, Gehad G. Mohamed\*, Eman Y.Z. Frag, Marwa El-Badry Mohamed. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 10266 - 1028
- [3<sup>4</sup>] Eman Y.Z. Frag, M.A. Zayed, M.M. Omar, Sally E.A. Elashery, Gehad G. Mohamed\* *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 650 – 662.
- [3<sup>5</sup>] Farnoush Faridbod. *Anal. Bioanal. Electrochem.*, Vol. 4, No. 3, 2012, 315 – 326
- [3<sup>6</sup>] L. Nie, S. Liu, *J. Pharmaceutical & Biomedical Analysis*. 8(1990)379
- [38<sup>7</sup>] Frant, M. S. *J. chem. Edvc.*, 74, (1997) 159 1660.
- [3<sup>8</sup>] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd ed., Dekker, New York, 1996.
- [3<sup>9</sup>] J.C. Vire, J.M. Kauffmann, G.J. Patriarche, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 7 (1989) 1323.
- [4<sup>0</sup>] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, *Electrochemistry*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [4<sup>1</sup>] R.L. McCreery, In: *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 17 (Ed: A.J. Bard), Dekker, New York, 1991.
- [4<sup>2</sup>] M.E. Rice, Z. Galus, R.N. Adams, *J. Electroanal. Chem.* 143 (1983) 89.
- [4<sup>3</sup>] F.N. Albahadily, H.A. Mottola, *Anal. Chem.* 59 (1987) 658.
- [4<sup>4</sup>] I. Svancara, K. Vytras, J. Barek, J. Zima, *J. Crit. Rev. Anal. Chem.* 31 (2001) 311.

- [4°] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Analytical Chemistry*, 8th ed., Brooks/Cole, Canada, 2004
- [4¶] R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowsi, P.N. Ross, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 11 (Chemically modified electrodes), Wiley, Weinheim, 2009.
- [4∇] M.D. Imisides, P.J. Riley, G.G. Wallace, *Electroanalysis* 3 (1991) 879.
- [4^] J. Wang, *Electroanalysis* 3 (1991) 255.
- [ε^] A. Malinauskas, *Synthetic. Met.* 107 (1999) 75.
- [°•] M. Situmorang, J.J. Gooding, D.B. Hibbert, *Anal. Chim. Acta* 394 (1999) 211.
- [5^] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 121.
- [52] J. Mathiyarasu, S.S. Pathak, V. Yegnaraman, *Corros. Rev.* 24 (2006) 307.
- [53] D.M. Adams, L. Brus, C.E.D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C.R. Kagan, P.V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R.A. Marcus, R.M. Metzger, M.E. Michel-Beyerle, J.R. Miller, M.D.
- [54] T. Kuwana, W.G. French, *Anal. Chem.* 36 (1964) 241.
- [55] F.A. Schultz, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* 10 (1965) 95.
- [56] E. Radi, *Curr. Pharm. Anal.* 2 (2006) 1.
- [57] B.J. Sanghavi, A.K. Srivastava, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 8638.
- [58] N. Maleki, A. Safavi, F. Tajabadi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3820.
- [59] H. Zhu, X. Lu, M. Li, Y. Shao, Z. Zhu, *Talanta* 79 (2009) 1446.
- [60] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2009) 1655.
- [61] A. Safavi, N. Maleki, E. Farjami, F.A. Mahyari, *Anal. Chem.* 81 (2009) 7538.
- [62] Y. Tani., Y. Itoyama, K. Nishi, C. Wada, Y. Shoda, T. Satomura, H. Sakuraba, T. Ohshima, Y. Hayashi, T. Yabutani, J. Motonaka, *J. Anal. Sci.* 25 (2009) 919.
- [63] M. Chicharro, A. Zapardiel, E. Bermejo, J.A. Perez-Lopez, L. Hernandez, *Analysis* 23 (1995) 131.
- [64] C. Yanez, L.J. Nunez-Vergara, J.A. Squella, *Electroanalysis* 14 (2002) 559.
- [65] V.G. Bonifacio, L.H. Marcolino Jr, M.F.S. Teixeira, O. Fatibello-Filho, *Microchem. J.* 78 (2004) 55.
- [66] K.O. Lupetti, I.C. Vieira, H.J. Vieira, O. Fatibello-Filho, *Analyst* 127 (2002) 525.

- [67] M.L.S. Silva, M.B.Q. Garcia, J.L.F.C. Lima, E. Barrado, *Anal. Chim. Acta* 573 (2006) 383.
- [68] R.N. Goyal, M. Oyama, V.K. Gupta, S.P. Singh, S. Chatterjee, *Sens. Actuators B* 134 (2008) 816.
- [69] R.N. Goyal, V.K. Gupta, N. Bachheti, *Talanta* 72 (2007) 976.
- [70] Kissinger, P. T.; Hrinenam, W.R. in "Laboratory Techniques in Electro Analytical Chemistry", 2<sup>nd</sup> edn., Marcel Dekker, New York, (1996), 332.
- [71] W. E. Mofr: "The principles of Ion-Selective electrodes and of Membrane Transport", Elsevier, New York (1981)
- [72] K. R. Fresenius *J. Anal. Chem.* (1999) 362
- [73] S. Amemiya, P. Buhlmann, E. Pretsch, B. Rusterholz, Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, 72(2001) 11
- [74] M. M. Hassanien, Kh. S. Abou-EI-Sherbini, G. A. F. Mostafa, *Talanta* 59(2002) 383
- [75] M. Shamsipur, F. Jalali, S. Haghgoo, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 27(2002) 867
- [76] U. Oesch, W. Simon, *Anal. Chem.* 52(1980) 692
- [77] N. Du"ru'st, M. E. Meyrhooff, *Anal. Chem. Acta*, 432(2001) 257
- [78] A. C. Ion, E. Bukker, E. pretsch, *Anal Chem Acta* 440(2001) 71
- [79] M. N. Abbas, G.A.F. Mostafa A.M.A. Homoda, *Talanta*, 55(2001) 647
- [80] K. Ren. *Talanta*, 52(2000) 1157
- [81] A. C. Ion, E. Bukker, E. pretsch, *Anal Chem Acta* 440(2001) 71.
- [82] Buck. P. P and Linder. E. E, *Pure. Appl. Chem.* 66(1994) 2725.
- [83] Oech. U. and Simon. W., *Anal. Chem.*, 52(1980) 692.
- [84] Viod Gupta, Ajay Jain, Rainer Ludwig, Gaurav Maheshwari.
- [85] A. J. Shatky, *Anal. Chem.*, 39(1967) 1056.
- [86] C. Velasco, A. L. Hernandez, F. T. Fisher, R. Rufo. *Chem Mater.* 15(2003) 4470.
- [87] Zhu, J. Kim, H. Mano *Lett.* 3(2003) 1107.
- [88] J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez, J. L. Margrave, *Adv Funct Mater.* 14(2003) 643.
- [89] L. Liu, A. H. Barber, S. Nuriel, *Adv Funct Mater.* 15(2005) 975.
- [90] E. M. Moore, DL, Ortiz, V. T. Marla, *J Appl Polym Sci.* 93(2004) 29266.

- [91] A. Dufresne, M. Paillet, R. Canet, F. Carmona, *J. Mater. Sci.* 37(2002)3915.
- [92] A. R. Fakari, M. R. Gangali, and M. Shamsipur, *Anal. Chem.* 69, (1997), 39.
- [93] C. Victor, *Functionalized Crown Ethers as Ionophors In ion selective electrodes* (1986)
- [94] E. Bakker; P. Buhlmann; E. Pretsch *Chem. Rev.*, 97, (1997)3083
- [95] P. Buhlmann, E. Pretsch; E. Bakker, *Chem. Rev.* 98, (1998)1593
- [96] W. Simon, W. E. Morfand P. C. Meir,: "Structure and Bonding", 16, (1973)113
- [97] R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S.A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen *Chem. Rev.*, 85(1985) 271
- [98] B. L. Kargaer, L. R. Snyder and C. Horvath,: "An Introduction to Separation." Science. Newyork. Wiley (1973).
- [99] R. F. Penjing, J. Z. Huang and Y. Chen,: *J. Am. Chem. Soc.*, 111, (1989) 742.
- [100] J. S. Bradshaw, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic. Chem.*, 29 (1997) 221.
- [101] A. S. Attiyat, G. D. Gristian, R. Y. Xie. Wen and R. A. Bratsch,: *Anal. Chem.*, 60, (1988). 2561.
- [102] A.V. Bordunov, P. C. Hellier, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *J. Org. Chem.*, 60(1996)6097.
- [103] D. Wany. H. Xing, *H. Chromatogr. A*, 1015 (2003) 11.
- [104] C. Zhihong and E. Luis, : *J. Phys. Org. Chem.* 5, (1992) 711.
- [105] J. J. Cristensen, D. J. Eatough and R. M. Izatt, : *Chem. Rev.* 74, (1979)351-384
- [106] A. Delille, D. H. Storer, C. Delellier, *J. Am. Chem. Soc.* 109(1987)7293.
- [107] C. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Ed. Intern.*, 11(1972)16.
- [108] N. S. Poonia, *J. Am. Chem. Soc.*, 124(2002)376
- [109] J. F. Stodart and C.M. Wheatley,: *Chem. Commun.*, 390(1974)
- [110] R. M. Izatt, D. J. Entough and J.C. Cristensen, *Struct. Bonding*, 16,(1973)161.
- [111] D. F. Evans and S. L. Wellington, : *J. Solution Chem.* Vol. 1, No.6, (1972)
- [112] R.M. Izatt and J. J. Christensen,: *Progress in Macrocyclic Chemistry.* Vol. 1, Wiley-Interscience, New York (1979)

- [113]E. Shchor, J. Jagur- Grodzicki, J. Am. Chem. Soc.,94(1972) 7957
- [114]E. . Shchor, J. Jagur- Grodzicki, M.Shoper, J. Am. Chem. Soc, 95(1973) 3842
- [115]R.B. Vngaro, J. El Haj, J.Smid, J. Am. Chem Soc., 98(1976)5198
- [116]W. D. Curtis, D. A. Laidler, J. F. Stoddart, G. h. Jones, J.Chem. Soc. Chem. Commun., 21(1975)833
- [117]R. M. Izatt, R. E. Terry, D. P. Nelson, Y.Chan., D. J. Eatough, J. S. Bradshaw, L. D. Hansen and J. J. Christensen. : J. Am. Chem. Soc.98, (1976)7629-7630
- [118]A. Sandros, Seyydi, H. Eshghi, Mashhad university, Thesis(2007)

## Abstract

In this study, a paste membrane using “benzo-15-crown-5”, as ionophore, graphite powder as a bed, sodium tetraphenylborate (NaTPB) as a promoter in electrical conductivity, carbon nanotube as modifier and paraffin as softening were employed for construction of silver ion electrode. These ingredients were packed at the end of a 3 mm-diameter insulin syringe. The effects of membrane composition on the electrode performance were evaluated. Under the optimum conditions, 62.95% graphite powder, 1.80% ligand, 30.57% paraffin oil, 3.60% carbon nanotube and 1.08% sodium tetraphenylborate, the electrode shows a Nernstian slope of  $59.43 \pm 1.56$  mV in the concentration range of  $1 \times 10^{-5}$  M to  $1 \times 10^{-2}$  M of silver ion at 25 °C. The detection limit for this electrode was calculated to be  $1 \times 10^{-5}$  M. The electrode has a response time of less than 12 seconds and could be used 21 days without any serious change in its sensitivity in the pH range of 2 to 5. The electrode was successfully employed in the potentiometric titration of silver ion with KSCN. The influence of some interfering ions was also investigated and the selectivity factors were determined.

The applicability of this electrode was tested for determination of silver in real samples such as radiographic films.

Keyword:

Carbon paste electrode; “benzo-15-crown-5”; Potentiometric sensors; Carbon nanotube; Silver.



**Shahrood University of Technology**

**Faculty Chemistry**

**Fabrication of Ion selective Electrode for Silver(I) Using carbon  
nanotube and Ligand “ benzo-15-crown-5”**

**Samira Shourvazi**

**Supervisors:**

**Dr.Mahmood Chamsaz**

**Dr.Narjes Ashraf**

**Feb 2014**