الکترودهای انتخابگر غشایی و حسگرهای الکتروشیمیایی

Selective Membrane Electrodes and Electrochemical Sensors

محمد حسین پورنقی آذر

دانشگاه تبریز ، دانشکده شیمی ، بخش شیمی تجزیه

واژه‌های کلیدی:

الکترود ،انتخابگر یون ،غشایی ،زیست حسگر ،حسگرهای الکتروشیمیایی

چکیده

مکانیسم عملکرد الکترودهای انتخابگر غشایی و حسگرهای الکتروشیمیایی براساس پتانسیومتری و آمپرومتری در این مقاله بیان می‌شود.به عنوان الکترودهای غشایی پتانسیومتری ،الکترودهای با غشای شیشه ،دارای غشای جامد و با غشای PVC شامل حاملهای خنثی و تبادلگرهای یونی مایع مورد بررسی قرار می‌گیرند و نمونه‌هایی از هرکدام مطرح می‌شوند.همچنین درباره حسگرهای الکتروشیمیایی جدید آنزیمی ،بافتی و باکتریایی و الکترودهای براساس واکنشهای ایمنی بحث می‌شود و در پایان به عملکرد الکترودهای انتخابگر به دست آمده از پوشاندن فلزات با پلیمرهای رسانای ویژه براساس اندازه‌گیری پتانسیل و رسانندگی الکتریکی اشاره می‌شود.

اصول نظری

گروهی از الکترودهای شناساگر که در اندازه‌گیری و شناسایی به کار می‌روند به دلیل استفاده از غشاهای ویژه در تهیه آنها ،الکترودهای غشایی (membrane electrode) نامیده می‌شوند.این الکترودها به دو دسته پتانسیومتری و آمپرومتری تقسیم می‌شوند.

الکترودهای غشایی پتانسیومتری

شکل ۱ تصور عمومی از مکانیسم عمل الکترودهای غشایی پتانسیومتری را نشان می‌دهد.بدین ترتیب که اگر بتوان در سطح مشترکی به تفکیک بار بین یونها اقدام کرد ،اختلاف پتانسیلی در دو طرف این سطح ایجاد می‌شود.بنابراین ،مسئله اصلی پیدا کردن غشایی است که به طور انتخابی یونی را به فاز غشا وارد کند و یونهای همراه آن را باقی گذارد.اگر بتوان غشایی با چنین ویژگی به دست آورد ،در حقیقت یک الکترود انتخابگر یون (selective ion electrode) غشایی پتانسیومتری ساخته شده است.

بهره‌برداری از الکترودهای انتخابگر غشایی پتانسیومتری بر پایه تعیین اختلاف پتانسیل در دو سوی فصل مشترک محلول و غشا (پتانسیل غشا) استوار است و برای این منظور از پیل زیر استفاده می‌شود.

$$\text{الکترودشاهد ۱}\ (Ag/AgCl)\ \Big|\ \text{محلول ۱}\ B^+A^-\ \Big|\ \text{غشا}\ \Big|\ \text{محلول ۲}\ B^+A^-\ \Big|\ \text{الکترودشاهد ۲}\ (Hg/Hg_2Cl_2)$$

$$E_{R_1} \qquad E_1 \quad E_2 \qquad E_{R_2}$$

$$E_1 - E_2 = E_M = \frac{RT}{F} \cdot \mathrm{Ln}\ \frac{[B^+]_2}{[B^+]_1} \qquad (1)$$

اندیس ۱ و ۲ نشان دهنده محلولهای دو سوی غشا و E_M نماینده پتانسیل غشا است.پتانسیل پیل بالا (E) را می‌توان با رابطه ۲ نشان داد:

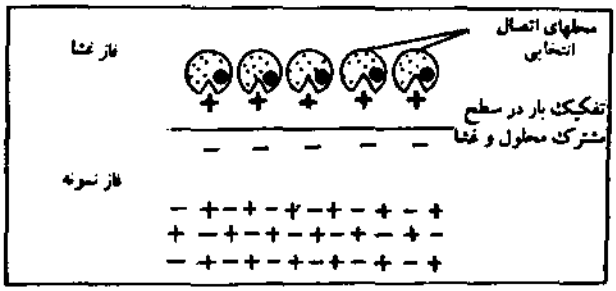
$$E = E_{R_2} - E_{R_1} + E_M \qquad (2)$$

چون مقدار $E_{R_1} - E_{R_2}$ ثابت است بنابراین خواهیم داشت:

$$E = K + E_M = K + \frac{RT}{F}\ \mathrm{Ln}\ \frac{[B^+]_2}{[B^+]_1} \qquad (3)$$

سرانجام با ثابت نگهداشتن $[B^+]_1$ و تبدیل لگاریتم نپری به اعشاری و غلظت به فعالیت (a) می‌توان رابطه ۵ را در ۲۵ درجه سانتیگراد نوشت:

$$E = K' + 0/059 \log (a_{B^+})_2 \qquad (4)$$



شکل ۱ - مکانیسم عملکرد غشاهای انتخابگر پتانسیومتری [1]

انتخابگری الکترودهای غشایی

شناخت میزان انتخابگری (selectivity) یک الکترود و شناسایی یونهایی که در اندازه‌گیری فعالیت یون مورد اندازه‌گیری تداخل می‌کنند اهمیت فراوان دارد.میزان انتخابگری یک الکترود را با ضریب انتخابگری نشان

Key Words:electrode, ion selective, membrane, electrochemical sensor, biosensor

می‌دهند.این ضریب میزان تداخل یون بیگانه N^{n+} را در اندازه‌گیری فعالیت یون مورد نظر M^{m+} معین می‌کند که به صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$nM^{m+} + mN^{n+} \rightleftharpoons nM^{m+} + mN^{n+}$$

غشا محلول محلول غشا

$$K_{MN} = \frac{(a_M)^n(a'_N)^m}{(a_N)^m(a'_M)^n} \qquad (۵)$$

در رابطه ۵ a و a' به ترتیب نشان دهنده فعالیت یونها در محلول و در غشا می‌باشند. در این صورت می‌توان رابطه پتانسیل پیل فوق را با جایگزینی محلول یون B^+ با محلول دارای یونهای M^{m+} و N^{n+} به صورت زیر نوشت:

$$E = K' + \frac{۰/۰۵۹}{m} \log [a_M + K_{MN} (a_N)^{m/n}] \qquad (۶)$$

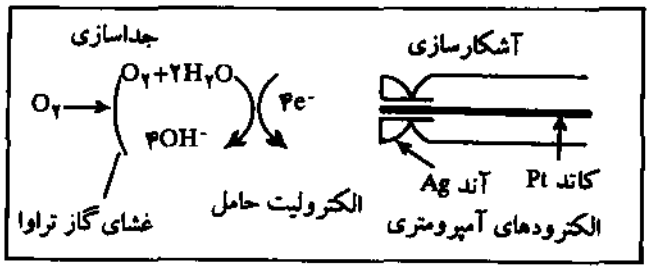
اگر بخواهند الکترود غشایی ،الکترود انتخابگر یون M^{m+} باشد ترکیب غشا را طوری انتخاب می‌کنند که a_M در مقابل $K_{MN}a_N$ بسیار بزرگ باشد.در صورتی که $K_{MN}a_N$ بزرگتر از a_M باشد ،الکترود به عنوان الکترود انتخابگر یون N^{n+} عمل خواهد کرد.مثلا ،الکترود انتخابگر یون نیترات با $K_{NO_3^-,CN^-} = ۲ \times ۱۰^{-۲}$ نسبت به NO_3^- پنجاه مرتبه حساستر از یون CN^- است و همان الکترود با $K_{NO_3^-,ClO_4^-} = ۱۰^{۳}$ را نمی‌توان برای اندازه‌گیری NO_3^- در حضور یون ClO_4^- به کار برد.

الکترودهای غشایی آمپرومتری

عملکرد الکترود یا حسگرهای آمپرومتری بر پایه اعمال اختلاف پتانسیل ثابت بین الکترودکار و مرجع استوار است.بدین ترتیب که در اثر اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکترود ،واکنش الکترودی خاص با مشارکت مستقیم یا غیر مستقیم آنالیت در سطح الکترود کار به وقوع می‌پیوندد. نتیجه این واکنش ظاهر شدن جریان الکتریکی متناسب با غلظت آنالیت در مدار است.از الکترودهای یاد شده می‌توان برای تعیین غلظت آنالیتهایی استفاده کرد که در اثر انجام واکنشهای شیمیایی ،آنزیمی و زیستی ترکیب الکترواکتیوی مانند O_2 ،H_2O_2 ،فروسن (ferrocene) ، I_2 و غیره را در سطح الکترود تولید یا مصرف می‌کنند.شکل ۲ اساس عملکرد یک حسگر الکتروشیمیایی را برای گاز اکسیژن نشان می‌دهد.به موجب این طرح ابتدا گاز اکسیژن از یک غشای گاز تراوا عبور می‌کند و به سطح یک کاتد پلاتین که پتانسیل آن در حد پتانسیل اکسایش اکسیژن ثابت شده است ،می‌رسد.باکاهش الکتروشیمیایی اکسیژن در سطح کاتد ، جریانی در مقیاس میکروآمپر به وجود می‌آید که به وسیله آشکارساز مشخص می‌شود.

حال با در نظر گرفتن چنین مکانیسم ساده‌ای ساختار و عملکرد الکترودهای اصلی متداول را به اختصار مورد بررسی قرار می‌دهیم.

الف - الکترود انتخابگر با غشای شیشه (glass membrane electorde:الکترود غشای شیشه ،انتخابگر یون H^+ در سال ۱۹۰۳



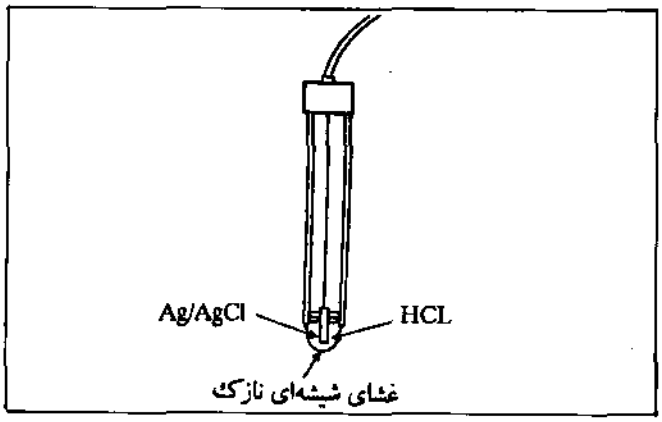
شکل ۲ - مکانیسم عملکرد الکترود آمپرومتری O_2 [1]

ابداع شد و از سال ۱۹۳۶ در ردیف وسایل آزمایشگاهی قرار گرفت.غشاهای شیشه‌ای معمولا از اکسید عناصر سه یا چهار والانسی (Si ,Al)به همراه اکسید عناصر دارای والانس یک یا دو (Na ; Ca ,...)ساخته می‌شوند.این نوع شیشه دارای شبکه بلوری سه بعدی است که در آن کاتیونهای تک والانسی بیشترین تحرک را دارند.در الکترود با غشای شیشه مکانیسم تفکیک بار الکتریکی براساس تثبیت کاتیونهای H^+ ، Na^+ ،Li^+ ،Cs^+ ،Rb^+ ،Ag^+ ،Tl^+ ،NH_4^+ دراثر فرایند تبادل یون در لایه آبپوشیده سطح شیشه انجام می‌گیرد.الکترود با غشای شیشه برای یونهای H^+ ،Na^+ ،موفقیت تجاری داشته و کاربرد وسیعی پیدا کرده است.شکل ۳ طرح یک الکترود با غشای شیشه را نشان می‌دهد.

رفتار پتانسیومتری یک الکترود با غشای شیشه برای یون H^+ در غیاب هر نوع کاتیون تداخل کننده به کمک رابطه ساده زیر نشان داده می‌شود.

$$E = K + ۰/۰۵۹pH$$

در حضور Na^+ در محیط قلیایی رابطه بالا از حالت ایده‌آل خارج می‌شود که آن را خطای قلیایی می‌نامند.امروزه با دستکاری ظریف و سنجیده در فرمول شیشه به طور قابل ملاحظه‌ای حساسیت و انتخابگری غشای شیشه را نسبت به یک یون افزایش می‌دهند.مثلا با وارد کردن آلومینیم اکسید در ترکیب شیشه می‌توان انتخابگری آن را نسبت به یون Na^+ بالا برد.

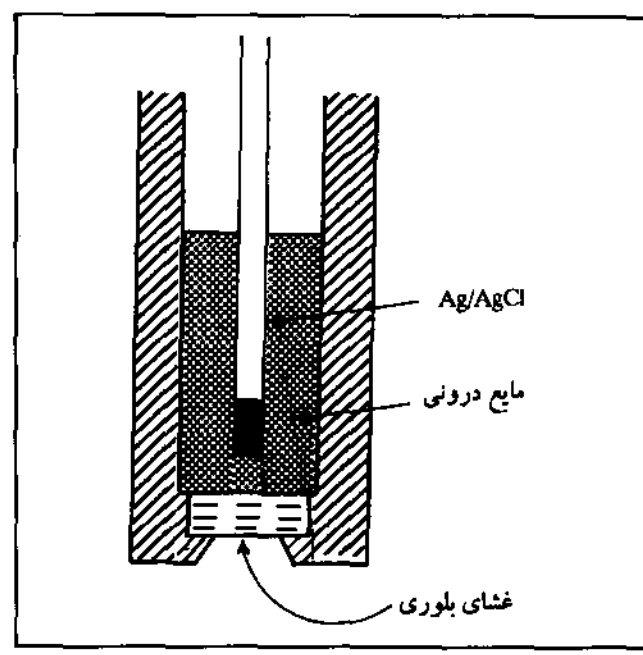


شکل ۳ - طرح ساده یک الکترود با غشای شیشه [2]

ب ـ الکترود انتخابگر با غشای جامد همگن (solid membrane electrode):در این نوع الکترود غشایی ،عامل تفکیک کننده بار را بلوری تشکیل می‌دهد که در ساختار خود دارای یون مورد اندازه گیری است.تهیه و بهره‌برداری از این نوع الکترودها سابقه طولانی دارد و از پنجاه سال پیش نمونه‌هایی از این گروه مانند صفحات هالیدهای نقره و برشهای باریم سولفات و کلسیم فلوئورید ساخته شده‌اند.رسانایی یونی این صفحات در دمای معمولی به کاتیونها و آنیونهای موجود در شبکه بلوری ترکیبات تشکیل دهنده آنها مربوط می‌شود.یادآوری می‌شود که در برخی موارد ممکن است غشای جامد به کار رفته در این گروه ناهمگن باشد و از اجتماع دو جسم جامد به وجود آید.یکی از جامدات نمک کم محلول از نوع یاد شده و دیگری جامدی بی‌اثر مانند پارافین ،لاستیک سیلیکون و PVC است که به عنوان پایه به کار می‌رود.شکل ۴ طرح یک الکترود با غشای جامد را نشان می‌دهد.

در بخش بعدی به چند نمونه مهم از این نوع الکترودهای انتخابگر یون اشاره می‌شود.

ـ الکترود انتخابگر F^-:بلور به کار رفته در این الکترود LaF_3 است که در انتهای لوله‌ای از جنس رزین اپوکسی نشکن ،پلی وینیل کلرید یا پلی تترافلوئورواتیلن سوار شده است.این لوله از محلول NaF پر شده است و الکترود شاهد درونی Ag/AgCl در آن قرار دارد.رسانایی الکتریکی بسیار زیاد LaF_3 ناشی از تحرک قابل توجه یونهای F^- در درون شبکه بلوری است.فضای خالی موجود در سطح شبکه بلوری LaF_3 به طور انحصاری می‌تواند یونهای F^- را در خود جای دهد.یونهای دیگر به علت اندازه ،



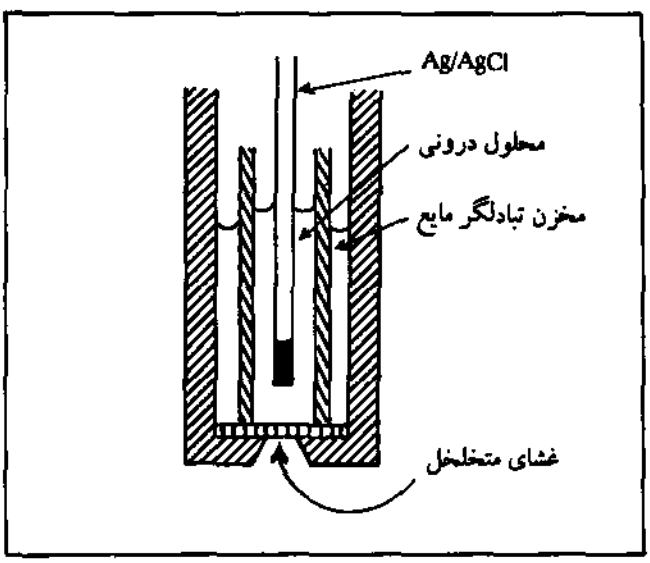
شکل ۴ ـ طرح یک الکترود انتخابگر یون با غشای جامد [2]

شکل یا بار خود نمی‌توانند در فضای خالی وارد شوند.حد تشخیص این الکترودها $10^{-6}M$ یون F^- است ،زیرا غلظت F^- حاصل از انحلال بلور LaF_3 در محلول مورد آزمایش در این حدود است.از سایر بلورهای فلوئورید نیز برای این منظور استفاده شده است.

الکترود انتخابگر برای یونهای هالید:با استفاده از بلور هالیدهای نقره ، الکترود انتخابگر یونهای Cl^-، Br^- و I^- تهیه می‌شود.مقاومت الکتریکی و خاصیت فوتوالکتریک هالیدهای نقره ،محدودیتهایی از نقطه نظر کاربرد آنها به صورت خالص در ساختمان الکترودهای انتخابگر به وجود می‌آورد.با وارد کردن نقره سولفید که از نظر شیمیایی ماده تقریبا بی تفاوتی است ،تهیه غشای مورد نظر ممکن می‌شود.حد تشخیص این الکترودها را انحلال پذیری هالیدهای شرکت کننده در ساختار غشا تعیین می‌کند.همانند الکترود F^- ،صفحه‌ای از هالید و نقره سولفید به انتهای لوله‌ای از نوع پلی تترافلوئورواتیلن متصل شده و درون لوله از محلول هالید وابسته با غلظت معین پر شده است و الکترود شاهد درونی در آن قرار دارد.

الکترودهای انتخابگر با غشای تبادلگر یونی مایع و اتصال دهنده‌های خنثی (الکترودهای با پایه PVC)

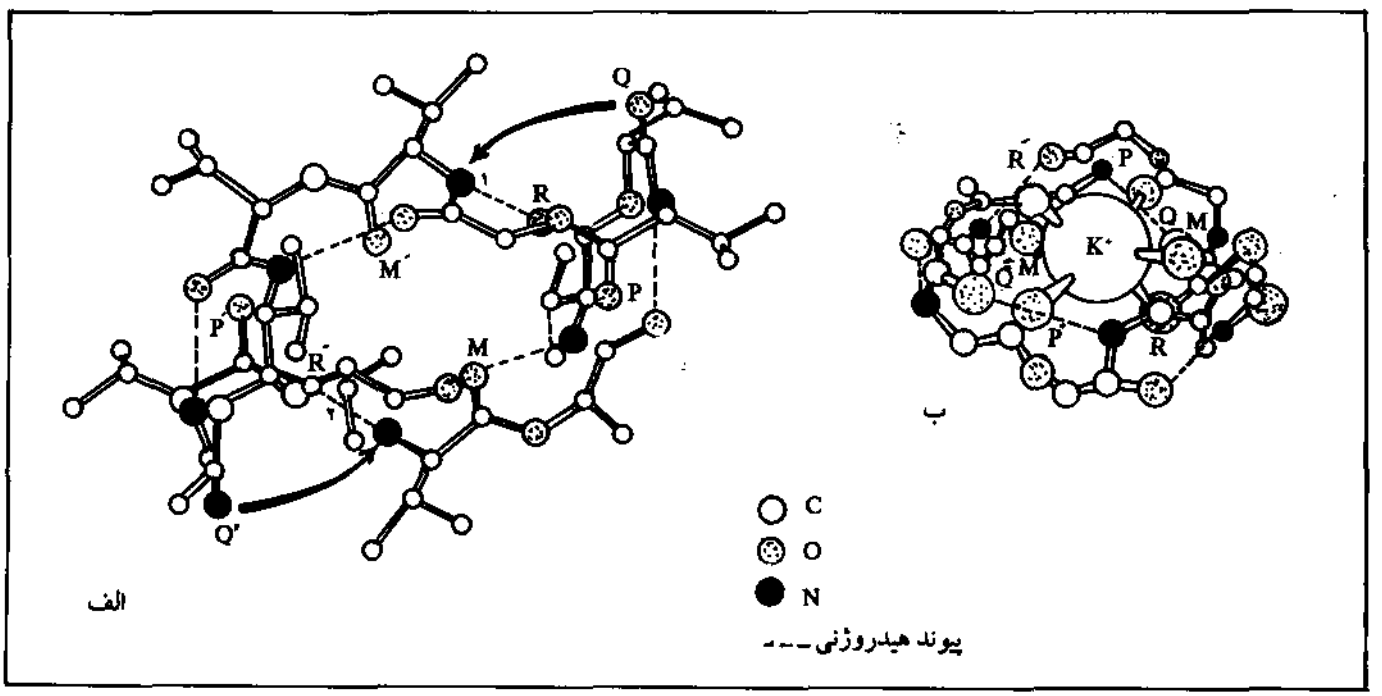
این دسته از الکترودها ،یک تکیه‌گاه پلی وینیل کلرید (PVC) دارند که در ساختار آنها محلهای اتصال دهنده انتخابگر یون وارد کرده‌اند. محلهای اتصال دهنده می‌توانند حاملهای خنثی نظیر آنتی بیوتیکها یا تبادلگرهای یونی مانند ارگانوفسفرها با وزن مولکولی بالا (تبادلگر کاتیونی) و آریل یا آلکیل فنانترولین (تبادلگر آنیونی) باشند.شکل ۵ طرح یک الکترود دارای غشای تبادلگر مایع را نشان می‌دهد.در بخش بعدی به نمونه‌هایی از این نوع الکترودها که توفیق تجاری و کاربردی داشته‌اند اشاره می‌شود.



شکل ۵ ـ طرح یک الکترود انتخابگر یون با غشای PVC دارای تبادلگر یون مایع [2]

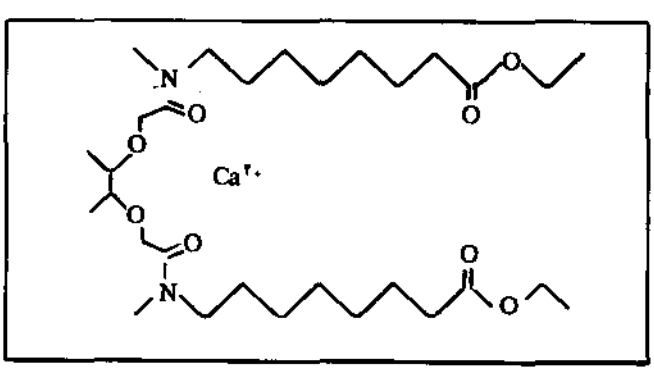
- الکترود انتخابگر K^+:برخی آنتی بیوتیکهای درشت مولکول (اتصال دهنده‌های خنثی یا ترکیب یونوفور) جهت تهیه غشاهای حساس به یون K^+ به کار می‌رود ،زیرا این ترکیبها با یون پتاسیم کمپلکسهای پایدارتر از یون سدیم تولید می‌کنند.به دنبال مطالعات گسترده‌ای که در زمینه کاربرد ترکیبهای آنتی بیوتیک انجام گرفته والینومایسین با بهترین کارآیی و پاسخگویی انتخاب شده است.شکل ٦ ساختار والینومایسین آزاد و کمپلکس آن با K^+ را به روشنی نشان می‌دهد.

الکترود انتخابگر Ca^{2+}:نخستین غشایی که پژوهشگران برای ساختن الکترود انتخابگر کلسیم تهیه کرده‌اند محلولی است امتزاج ناپذیر با آب که از حل کردن نمک کلسیم دی دسیل فسفات ۱M / ۰ در دی‌ان - اکتیل فسفونات به دست می‌آید و برای نگهداری این تبادلگر کاتیونی از غشای (پایه) سلولزی استفاده می‌شود.اگر این محلول را با محلول دی - ۲ هگزیل فسفریک در دکانول جایگزین کنیم ،غشای به دست آمده می‌تواند به تمام کاتیونهای قلیایی خاکی پاسخ مشابهی دهد که از آن



شکل ٦ - الف:ساختمان والینومایسین آزاد ،ب:ساختمان کمپلکس والینومایسین K^+ [3]

از نمونه‌های دیگر این خانواده که تا به حال ساخته و به بازار عرضه شده است می‌توان از الکترود انتخابگر Na^+ با حامل نون آکتین و سرانجام الکترود انتخابگر Ca^{2+} با حامل خنثایی که ساختار آن در شکل ۷ داده شده است نام برد.



شکل ۷ - حامل (اتصال دهنده) خنثای یون Ca^{2+} [4, 3]

می‌توان برای اندازه‌گیری سختی آب استفاده کرد.

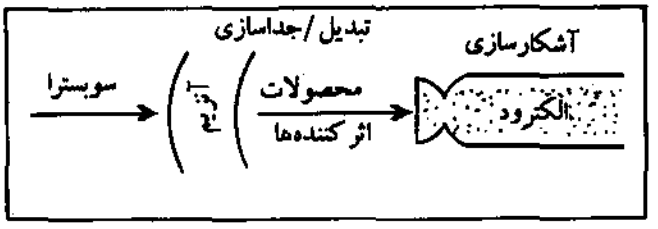
الکترود انتخابگر NO_3^-:در ساختمان این الکترود از تبادلگر آنیونی مانند آریل فنانترولین استفاده می‌شود.

زیست حسگرهای الکتروشیمیایی

زیست حسگرهای الکتروشیمیایی (electrochemical biosensors) را می‌توان به دو گروه الکترودهای آنزیمی (enzyme electrodes) و الکترودهای براساس واکنشهای ایمنی تقسیم کرد و ساختمان وعملکردآنها را مورد بررسی قرار داد.

الف - الکترودهای آنزیمی:غشای به کار رفته در ساختمان این الکترودها از لایه یا لایه‌های پلیمری دارای یک یا چند آنزیم تثبیت شده تشکیل می‌شود.موقعی که آنالیت با غشا تماس حاصل می‌کند با انجام واکنشی سریع ،یک ترکیب الکترواکتیو ،مانند O_2 و H_2O_2،یا یک ترکیب قابل تشخیص با الکترود انتخابگر پتانسیومتری ، مانند H^+ و NH_3،تولید یا مصرف می‌شود.شکل ۸ مکانیسم عملکرد یک الکترود غشای آنزیمی

را نشان می‌دهد.به موجب طرح ارائه شده در این شکل ، آنالیت مورد نظر باگذر از غشا از مواد همراه جدا می‌شود و در تماس با آنزیم ،محصولاتی تولید یا واکنشگرهایی مصرف می‌کند که به روش پتانسیومتری یا آمپرومتری آشکارسازی می‌شوند.در اینجا چند نمونه از الکترودهای آنزیمی مورد بحث قرار می‌گیرد.

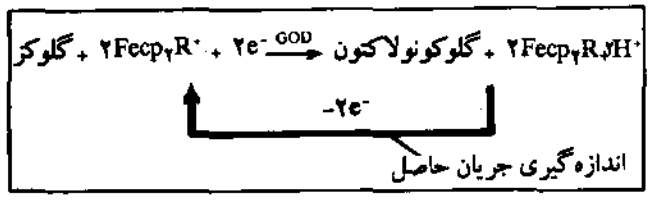


شکل ۸ - مکانیسم عملکرد یک الکترود آنزیمی [1]

الکترود گلوکز:نمونه کلاسیک ،تعیین گلوکز با استفاده از گلوکز اکسیداز (GOD) تثبیت شده همراه با یک الکترود آمپرومتری H_2O_2 یا O_2 براساس واکنش آنزیمی زیر است:

$$H_2O_2 + \text{گلوکونیک اسید} \xleftarrow{\text{گلوکز اکسیداز}} O_2 + \text{گلوکز}$$

همچنین اندازه‌گیری گلوکز براساس طرح زیر انجام می‌گیرد که در سالهای اخیر ارائه شده است.در این روش آنزیم گلوکز اکسیداز وفری - سینیم (Fc^+) روی یک لایه تثبیت می‌گردد.آن گاه ،فروسینیم (Fc) حاصل از واکنش گلوکز ،گلوکز اکسیداز و فری سینیم روی یک الکترود گرافیت در پتانسیل ثابت اکسید و جریان الکتریکی حاصل اندازه‌گیری می‌شود (شکل ۹).اندازه‌گیری گلوکز را می‌توان براساس طرح زیر با استفاده از حسگر پتانسیومتری انجام داد.بدین ترتیب که H_2O_2 تولید شده در حضور آنزیم پراکسیداز را با یک ترکیب آلی فلوئوردار مناسب وارد واکنش ساخت ویون F^- آزاد شده را با الکترود انتخابگر F^- اندازه گرفت و بدین ترتیب از تداخل آسکوربیت در اندازه‌گیری گلوکز ممانعت کرد (شکل ۱۰).



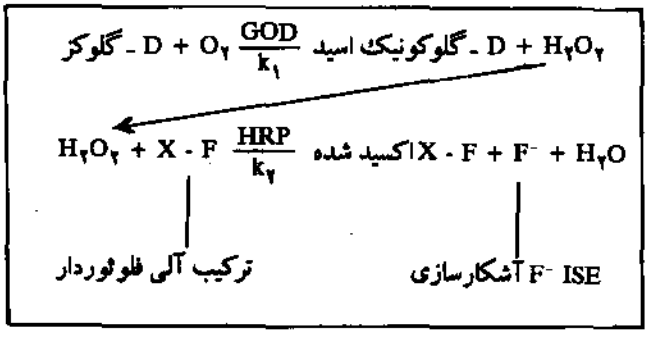
شکل ۹ - چگونگی عملکرد یک الکترود آنزیمی - گلوکز - گلوکز اکسیداز - فری سینیم [5, 1]

به عنوان الکترود آنزیمی بر پایه پتانسیومتری می‌توان به الکترود انتخابگر اوره اشاره کرد که براساس واکنش آنزیمی زیر استوار است:

$$CO(NH_2)_2 \xrightarrow{\text{اوره آز}} CO_2 + NH_4^+$$

NH_4^+ حاصل را می‌توان به کمک الکترود انتخابگر NH_4^+ اندازه گرفت.

در برخی موارد از واکنشهای آنزیمی مقدماتی جهت فراهم ساختن شرایط لازم برای عملکرد یک الکترود آنزیمی استفاده می‌شود.مثلا ،اندازه‌گیری ساکارز بر پایه استفاده از دولایه آنزیمی استوار است.لایه اول دارای اینورتاز (invertase) برای تبدیل ساکارز به گلوکز و لایه دوم دارای گلوکز اکسیداز است.



شکل ۱۰ - چگونگی عملکرد الکترود آنزیمی براساس اندازه‌گیری پتانسیل [6, 1]

الکترودهای با غشای بافتی (tissue electrodes):در این نوع الکترود لایه نازکی از بافت که دارای آنزیم ویژه‌ای است روی حسگری قرار می‌گیرد که می‌تواند محصول واکنش بین سوبسترا و آنزیم موجود در بافت را شناسایی کند.مثلا ،در الکترود حساس به گلوتامین (glutamine) لایه نازکی ،به ضخامت ۰/۰۵ میلی متر ،از کبد خوک مورد استفاده قرار می‌گیرد و حسگر گاز آمونیاک برای اندازه‌گیری محصول واکنش آنزیمی به کار می‌رود.از این گروه می‌توان به الکترود حساس برای آنتی دی ارتیک (antidiuretic) اشاره کرد که برای ساختن آن لایه نازکی از مثانه قورباغه را روی الکترود شیشه انتخابگر Na^+ می‌کشند.بافت یاد شده در حضور هورمون آنتی دی ارتیک برای یون Na^+ نفوذپذیر می‌شود که با اندازه‌گیری Na^+ نفوذ یافته می‌توان غلظت آنتی دی ارتیک را ارزیابی کرد.

الکترود با غشای باکتری (bacterium electrodes):در این نوع الکترود یک لایه نازک از باکتری روی الکترود انتخابگر کشیده می‌شود.مثلا در مورد الکترود آرژنین (arginine) ،آنزیم آرژنین دآمیناز (arginine deaminase) موجود در باکتری استرپتوکوکوس (streptococcus) می‌تواند L - آرژنین را به سیترالین (citraline) و آمونیاک تبدیل کند که با اندازه‌گیری آمونیاک می‌توان به مقدار آرژنین پی برد.

ب- حسگرهای الکتروشیمیایی براساس واکنشهای ایمنی (electrochemical - immunosensors):برای تعیین یک پادگن Ag (antigen) می‌توان از حسگر الکتروشیمیایی براساس واکنش ایمنی استفاده کرد.بدین ترتیب که پادتن Ab (antibody) وابسته به Ag مورد

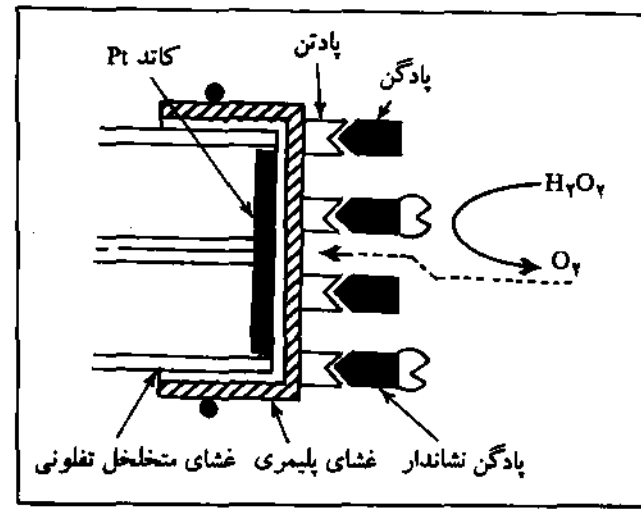
اندازه‌گیری روی غشایی تثبیت می‌شود که بر الکترود اکسیژن کلارک (Clark) کشیده شده است.Ab تثبیت شده می‌تواند Ag را به طور اختصاصی به سطح غشا متصل کند.در عمل ،غشای یاد شده در یک محلول دارای Ag ساده و Ag نشاندار شده با کاتالاز ،(catalase EAg labeled antigen) قرار می‌گیرد که متناسب با غلظت Ag و EAg پادگنها به پادتنهای موجود در غشا مطابق واکنشهای زیر متصل می‌شوند.

$$Ag + Ab \rightleftharpoons AgAb$$

$$EAg + Ab \rightleftharpoons EAgAb$$

با شستشوی غشا پادگنهای جذب شده غیر اختصاصی (متصل نشده به Ab) حذف می‌شوند.این غشا در یک محلول H_2O_2 قرار می‌گیرد و اکسیژن حاصل از تجزیه H_2O_2 در اثر کاتالاز موجود در EAg به وسیله الکترود کلارک اندازه‌گیری می‌شود.بدیهی است که افزایش غلظت Ag ساده (آزمایشی) موجب کاهش اکسیژن حاصل می‌شود.می‌توان با ترسیم منحنی معیارگیری آمپرومتری O_2 (منحنی خطی با شیب منفی متناسب با افزایش غلظت Ag در محلول) مقدار Ag را تعیین کرد.شکل ۱۱ طرحی از عملکرد این الکترود را نشان می‌دهد.

در نمونه دیگری از الکترودهای به کار رفته در ایمونوآنالیز (immunoanalysis) از لیپوزومها (liposomes) که ذرات کروی با غشای دو لایه چربی (lipid) می‌باشند استفاده می‌شود.در داخل غشای لیپوزوم پادگن مایع تثبیت شده است و در سوی داخلی غشا یون آمونیوم نوع چهارم (به صورت محلول نمک آن) به عنوان یون قابل تشخیص و اندازه‌گیری قرار دارد.اگر غشای یاد شده در تماس با پادتن وابسته (مورد اندازه‌گیری) همراه با تکمیل کننده ویژه‌ای قرار گیرد ،در اثر واکنش پادگن و تکمیل کننده ،لیپوزوم لیز شده و یون آمونیوم نوع چهارم از آن خارج می‌شود.با اندازه‌گیری این یون به کمک یک الکترود انتخابگر ، می‌توان مقدار پادتن موجود در محلول را اندازه گرفت.طرح شکل ۱۲ مکانیسم عملکرد این نوع الکترود را به خوبی نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ - طرح یک الکترود براساس واکنش‌های ایمنی [7, 3]

الکترودهای انتخابگر براساس پلیمرهای رسانای دارای محلهای ارتباط با یونها

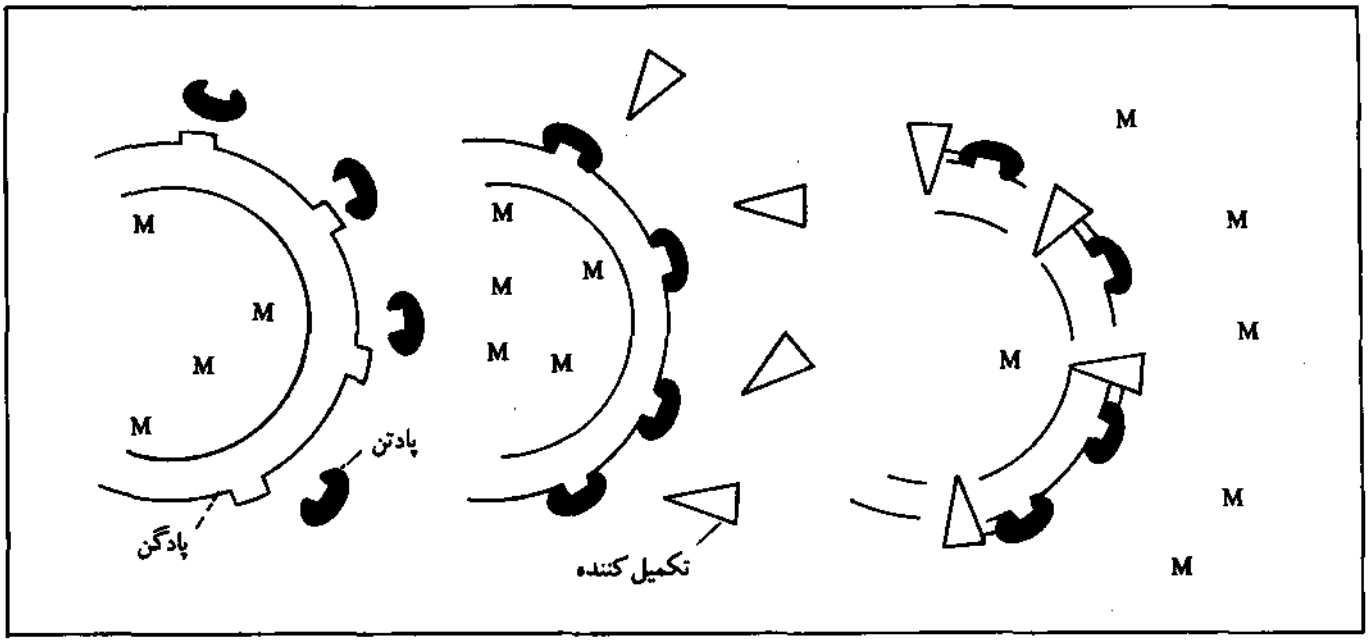
با پوشاندن برخی از فلزات توسط پلیمرهای رسانای دارای محلهای ارتباط با کاتیونها یا آنیونها می‌توان الکترودهای انتخابگر تهیه کرد.این الکترودها براساس اندازه‌گیری پتانسیل یا رسانندگی استوارند.

الف - الکترودهای انتخابگر پتانسیومتری:پژوهشگران نشان داده‌اند که پلاتین پوشیده شده از پلی (۱ و ۲ - دی آمینوبنزن) ،پلی آنیلین ،پلی دی آمینوبنزن ،پلی دی آمینو دی فنیل اتر وپلی فنول نسبت به تغییرات pH حساس است و پتانسیل آن نسبت به pH رفتار نرنستی نشان می‌دهد.عملکرد این الکترود به تثبیت یون H^+ در محلهای تبادل در لایه‌های پلیمری مربوط می‌شود و مستقل از جنس فلز پوشیده شده عمل می‌کند.در سالهای اخیر با پوشاندن الکترودهای جامد Pt ،Au و C توسط پلی (مرکاپتو - پارابنزوکینون) الکترود انتخابگر برای کاتیونهای فلزات تهیه شده است.همچنین با استفاده از پلی پیرول الکترود انتخابگر برای Cl^- در دسترس قرار گرفته است.سرانجام به تازگی مقاله‌ای در مورد تهیه الکترود انتخابگر برای SCN^- و ClO_4^- با پوشاندن الکترود کربن شیشه‌ای با پلی ارتوآمینو پرفیرین کبالت (II) انتشار یافت [9].اشاره می‌شود که تحقیقات گسترده در این زمینه ادامه دارد.

ب - الکترودهای انتخابگر رسانشی:از آنجا که رسانندگی برخی پلیمرها در اثر دوپه شدن افزایش می‌یابد و برعکس برخی از ترکیبهای شیمیایی برای پلیمرهای دوپه شده به صورت مثبت ، عامل منفی به حساب می‌آیند و موجب کاهش رسانندگی الکتریکی آنها می‌شوند ،بنابراین می‌توان از پلیمرهای رسانا برای تشخیص ترکیبهای شیمیایی استفاده کرد و با پوشاندن سطح یک فلز با پلیمر ویژه الکترود انتخابگر رسانشی ساخت.این الکترودها به دو گروه گاز حساس (gas sensitive electrode) و زیست حساس (biosensitive electrode) تقسیم می‌شوند.

از انواع الکترود گاز حساس می‌توان به الکترود حساس به گاز آمونیاک اشاره کرد.بدین ترتیب که آمونیاک به عنوان عامل منفی موجب کاهش رسانندگی الکتریکی پلی پیرول می‌شود.بنابراین ،فلز پوشیده شده از پلی پیرول می‌تواند به عنوان الکترود انتخابگر آمونیاک مورد استفاده قرار گیرد.به روش مشابهی گاز NO_2 به عنوان اکسنده موجب اکسایش پلی پیرول و کاهش رسانندگی آن می‌گردد.از سوی دیگر ،پلی استیلن در اثر تماس با اکسیژن دوپه می‌شود و رسانندگی آن افزایش می‌یابد.بنابراین ،در هر مورد می‌توان با اندازه‌گیری کاهش یا افزایش نسبی رسانندگی به گاز اثر کننده پی برد.

از انواع الکترود زیست حساس می‌توان به الکترود گلوکز اشاره کرد.در این الکترود ،ابتدا گلوکز تحت تأثیر اکسیژن و در حضور گلوکز اکسیداز به گلوکونیک اسید و H_2O_2 تبدیل می‌شود.آن گاه ،H_2O_2 تولید شده در حضور آنزیم لاکتوپروکسیداز ،I^- را به I_3^- اکسید می‌کند. I_3^- تولید شده می‌تواند پلی استیلن را اکسید کند و موجب تغییر

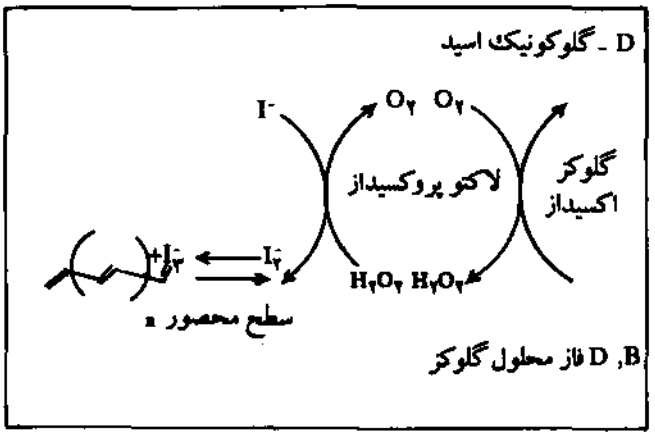


شکل ۱۲ - چگونگی عملکرد یک الکترود براساس لیزسازی غشای لیپوزوم به وسیله پادگن متصل به غشا [8, 2, 1]

رسانایی آن ،که با غلظت اولیه گلوکز ارتباط دارد ،شود.شکل ۱۳ مکانیسم عملکرد این الکترود زیست حساس به گلوکز را نشان می‌دهد.

کاربرد

الکترودهای انتخابگر یون و حسگرهای الکتروشیمیایی اندازه‌گیری کمی و اختصاصی بسیاری از مواد را با مکانیسم پتانسیومتری و آمپرومتری ممکن می‌سازند.این مواد می‌تواند یونهای ساده معدنی و ترکیبات پیچیده آلی و حتی زیستی را شامل شود.الکترودهای یاد شده نه تنها در آزمایشگاههای تجزیه مواد برای اندازه‌گیری سریع اجسام در مقیاس ماکرو و میکرو مورد استفاده قرار می‌گیرند ،بلکه به عنوان ابزارکار ضروری و مؤثر در دست متخصصین کنترل و تجزیه در زمینه‌های پزشکی ،فیزیولوژی ،زیست شناسی ،زمین شناسی ،کشاورزی و محیط زیست قرار دارند.این الکترودها در سالهای اخیر به علت تنوع زیاد جای پای وسیعی در آزمایشگاههای کلینیکی باز کرده‌اند و انتظار می‌رود که با استفاده از ریز پردازنده‌ها (microprocessors) و تلفیق آنها با کامپیوترهای PC به عنوان ابزار کنترل پزشکی خصوصی در دسترس عموم قرار گیرند. تحقیقات گسترده و فراگیر در راستای تنوع بخشیدن به این الکترودها و حسگرها در مقیاس جهانی ادامه دارد.شاید روزی نتایج حاصل از این تحقیقات بتواند به یکی از آرزوهای دیرین متخصصین تجزیه که تشخیص و اندازه‌گیری انتخابی جسم مورد نظر در یک محیط پیچیده و آلوده است جامه عمل بپوشاند.در پایان خاطر نشان می‌سازد که در ساخت و تولید الکترودهای انتخابگر و حسگرهای الکتروشیمیایی نه تنها باید مبانی علمی و نظری مورد توجه عمیق قرار گیرد ،بلکه باید به مشکلات و پیچیدگیهای فنی ،جنبه‌های هنری و ظریف کاریهای موجود در این رشته علمی نیز بهای بیشتری داده شود.



شکل ۱۳ - مکانیسم عملکرد یک زیست حسگر پلی استیلن [10]

نتیجه‌گیری

الکترودهای انتخابگر را می‌توان به دو دسته با مکانیسم پاسخگویی پتانسیومتری و آمپرومتری طبقه بندی کرد.عملکرد الکترودهای انتخابگر پتانسیومتری بر پایه تفکیک بار با کمک یک غشای نیمه تراوا و ایجاد پتانسیل در فصل مشترک محلول و غشا است.غشاهای به کار رفته می‌تواند از شیشه ،نمک جامد کم محلول ،PVC دارای حاملهای خنثی و تبادلگر یون مایع باشند.امروزه از این غشاها برای اندازه‌گیری انتخابی حدود ۴۰ یون ،الکترودهایی ساخته شده است.یکی دیگر از الکترودهای انتخابگر

پتانسیومتری الکترودهای جامد با پوششی از پلیمرهای رسانای ویژه است که به تازگی مورد استفاده قرار گرفته است.

از انواع الکترودها و حسگرهای انتخابگر بر پایه آمپرومتری می‌توان الکترودهای اندازه‌گیری اکسیژن، هیدروژن پروکسید، فروسن و I_3^- را نام برد. همچنین الکترودهای با غشای آنزیمی، غشای بافتی و غشای باکتری جزء الکترودهای انتخابگر پتانسیومتری و هم آمپرومتری می‌باشند. از انواع جدید الکترودها و حسگرهای الکتروشیمیایی ایمونوالکترودهای آنزیمی و الکترودهای زیست شناختی می‌باشند که در اندازه‌گیریها و مطالعات زیستی مورد استفاده خاص قرار می‌گیرند.

مراجع

[1]Czaban, J.D., Anal.Chem., 57 ,P.345A, 1965.

[2]Vassas. B.H., G.W.Ewing, Electroanalytical Chemistry, PP 41-51.

ترجمه: دکتر سید مهدی گلابی - انتشارات دانشگاه تبریز، ۱۳۶۷.

[3]Koryta, Electrochemical Sensors Based on Biological Principles, Electrochim Acta, 31, P.515, 1986.

[4]Amman, D., Güggi, M., Pretsch, E. and Simmon, W., Analyt. Lett, 8, P.709, 1975.

[5]Cass Anthony, E.G. et al, Anal.Chem., 56, P.667, 1984.

[6]Siddiqi, Iqbal, W., Clin.Chem., 28, P.1662, 1982.

[7]Aizawa, M., Morioka, A. and Suzuki, S., Anal.Chim.acta., 115, P.61, 1980.

[8]Shiba, K., et al, Anal.Chem., 52, P.1610, 1980.

[9]Daunert, S., Wallace, S., Florida, A. and Bachas L.G., Anal.Chem. 1991, 63, P.1676.

[10]علی اکبر انتظامی و ناصر ارسلانی، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر سال دوم - شماره دوم، صفحه ۹۴.

نکات ایمنی

استیرن

استیرن با فرمول مولکولی $C_6H_5CH:CH_2$، مایعی بی رنگ و گرانرو با بوی تند است که در اثر ادامه در معرض قرار گرفتن تخفیف می‌یابد. حد تشخیص بوی آن حدود ۰/۵ppm است. این ماده وزن مولکولی ۱۰۴/۱، نقطه جوش ۱۴۵/۲°C، نقطه ذوب ۳۰°C- و فشار بخار ۱۰mm در ۳۵°C دارد. انحلال پذیری آن در آب ناچیز، در اتانول، اتر و استون خوب و در بنزن و اتر نفت بسیار خوب است. این ماده شیمیایی آتشگیر با نقطه اشتعال ۳۲°C با روش ظرف سربسته است.

روشی که به طور گسترده برای تولید صنعتی استیرن به کار می‌رود شامل هیدروژن زدایی کاتالیزوری اتیل بنزن در ۵۰۰ تا ۷۰۰°C و ۳mmHg است. کاتالیزورهای مورد استفاده مخلوطهایی از موادی نظیر روی اکسید، آلومینیم، کلسیم و منیزیم هستند. ماده صنعتی ۹۹/۶ درصد خالص و معمولا شامل مقدار بسیار کمی (۱۲ تا ۱۵ppm) بوتیل کتکول نوع سوم به عنوان بازدارنده پلیمر شدن است.

کاربردها و منابع انتشار

استیرن (اتیل بنزن) ماده شیمیایی صنعتی مهمی است که در تولید پلیمرها، کوپلیمرها و پلاستیکهای تقویت شده به کار می‌رود. انتشار به طور عمده در صنایع و عملیاتی که در آنها از استیرن استفاده می‌شود صورت می‌گیرد و منابع صنعتی، محتملترین علت در معرض قرار گرفتن جمعی است. سایر منابع بالقوه مواجهه جمعی شامل اگزوز وسایل نقلیه موتوری، دود تنباکو و سایر فرایندهای سوخت - پیرولیز است. قرار گرفتن جمعی در معرض سطوح پایین از راه خوردن محصولات غذایی بسته بندی شده در ظروف پلی استیرنی روی می‌دهد.

سطوح مواجهه جمعی معمولا چند مرتبه بزرگی نسبت به سطوح مواجهه شغلی کمتر است، ولی مورد دوم به طور قابل ملاحظه‌ای بستگی به عملیات مربوط دارد. در حالی که انتشاراتی در واحدهای ساخت پلی استیرن - استیرن روی می‌دهد، سطوح بالای انتشار در صنایع و عملیات مربوط به ساخت و کاربرد پلاستیکها صورت می‌گیرد. بنابراین، فرایندهای صنعتی، مانند آن دسته که در صنعت پلاستیکهای تقویت شده وجود دارد، نیاز به توجه بیشتری دارند. به علاوه، روشهای نگهداری و تمیز کردن در بسیاری صنایع وابسته منجر به انتشارات قابل توجه این ماده می‌شود.

سینتیک زیست شیمیایی، انتقال زیستی و نظارت زیست شناختی

نتایج مطالعات آزمایشگاهی کنترل شده روی حیوانات و انسان نشان داده است که دریافت استیرن سریع است و اینکه به طور گسترده در بدن توزیع می‌شود. دریافت در اصل از راه ریه و به مقدار کمتر پوستی و خوراکی است.

بقیه در پاورقی صفحه ۶۴