

## طراحی و ساخت یک الکتروود غشایی یون گزین برای شناسایی یون برمید بر پایه یونوفر جدیدی از مشتقات آزاپیریلیوم

علیرضا عابدین، حسین آقایی\* و کریم زارع

گروه شیمی واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

### چکیده

در این پژوهش الکتروودی با گزینش پذیری بالا برای شناسایی یون برمید از مشتقات آزاپیریلیوم به عنوان یونوفر مناسب، ساخته شده است. پاسخ الکتروود به یون برمید در گستره  $(\text{pH} = 4/0 - 9/5)$  و گستره غلظت  $(1/0 \times 10^{-1}$  تا  $9/0 \times 10^{-6})$  مولار خطی بوده و دارای شیب نرنستی  $(60 \pm 1 \text{ mV})$  می باشد. حد تشخیص آن  $(3/0 \times 10^{-6})$  مولار است. ضرایب گزینش پذیری با استفاده از روش پتانسیل الحاقی<sup>۱</sup> (MPM) به دست می آیند. این روش نشان می دهد مزاحمت آنیون های آلی و معدنی ناچیز است. حسگر پیشنهادی پاسخ زمانی نسبتاً سریع (حدود ۲۰ ثانیه) را نشان می دهد و این حسگر به عنوان الکتروود شناساگر در سنجش یون برمید با یون  $\text{Ag}^+$  به کار می رود.

واژه های کلیدی: الکتروود انتخابی یون برمید - غشای PVC - نمک آزاپیریلیوم.

### مقدمه

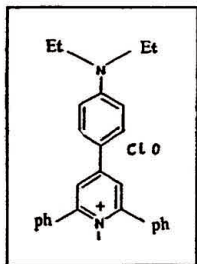
تشکیل کمپلکس های انتخابی آنیون ها توسط یونوفرهای سنتزی، می تواند در طراحی الکتروودهای آنیون - گزین به کار گرفته شوند، به طوری که الگوی گزینش پذیری غیر هافمستری را نشان می دهند، در اینجا نیز این ویژگی، وجود خواهد داشت. اغلب این الکتروودها از مشتقات ویتامین B<sub>۱۲</sub><sup>(۱)</sup>، متالوپورفیرین ها<sup>(۲-۵)</sup>، اورگانومرکورها<sup>(۶)</sup>، بازهای شیف پیچیده از یون های فلزی<sup>(۷)</sup>، مشتقات تری آلکیل قلع<sup>(۸-۱۲)</sup>، فتالوسیانین ها<sup>(۱۳-۱۵)</sup> و ترکیب های کمپلکس فلزی اورگانوفسین ها،<sup>(۱۶-۱۸)</sup> تهیه می شوند. در تمام این موارد اتصال انتخابی آنیون های اولیه به یون فلزی مرکزی، باعث الگوی گزینش پذیری مشاهده شده است.

\* - عهده دار مکاتبات

I - Matched potential Method

به دلیل اهمیت اساسی برای یافتن گزینش پذیری یون برمید در مواد غذایی و نمونه‌های بیولوژیکی گزارش‌های زیادی برای تهیه الکترودهای غشایی یون گزین برمید براساس عوامل یونی متفاوت ارائه شده است<sup>(۱۱-۱۳)</sup> به تازگی تعدادی از الکترودهای انتخابی کاتیون و آنیون برای گونه‌هایی مانند:  $SCN^-$  (۱۴)،  $I_3^-$  (۱۵)،  $Br^-$  (۱۶)،  $Ce^{3+}$  (۱۷)،  $Ni^{2+}$  (۱۸، ۱۹)،  $Sr^{2+}$  (۲۰)،  $Be^{2+}$  (۲۱)،  $Pb^{2+}$  (۲۱-۲۸) تهیه شده است.

در این پژوهش گزارشی از تهیه و ساخت حسگر (PVC) با استفاده از یونوفر ۴- (N, N-۴) دی اتیل فنیل-۲و۶- دی فنیل آزاپیریلیوم (شکل ۱) ارائه می‌شود که با دقت بالایی در تشخیص یون برمید قابل استفاده است.



شکل ۱: ساختار یونوفر (I)

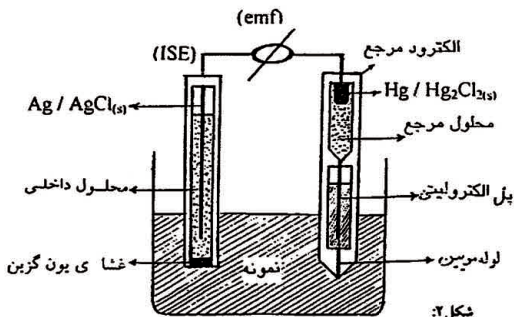
#### کارهای تجربی

معرفه‌های مورد استفاده: دی بوتیل فتالات (DBP)، استوفنون (AP)، اورتوتیرو فنیل اکتیل اتر (NPOE)، هگزا دیسیل تری متیل آمونیم برمید (HTAB)، اولئیک اسید (OA)، بنزیل استات (BA)، تتراهیدروفوران (THF)، و (PVC) با وزن مولکولی نسبتاً بالا که تصفیه شده بودند از کمپانی شیمیایی آلدریج تهیه شده‌اند. نمک‌های پتاسیم همه آنیون‌های به کار رفته (از کارخانه Merck) دارای بالاترین درجه خلوص بوده و بدون هیچ گونه خلوص سازی دوباره، مورد استفاده قرار گرفتند. آب مورد استفاده سه بار تقطیر و یونزدایی شده است. یونوفر (I) به طوری که در مرجع ۲۷ تشریح شده سنتز و خلوص شده است.

## تهیه الکتروده و اندازه گیری پتانسیل

روش عمومی برای تهیه غشای PVC حدود ۳۰ میلی گرم PVC پودر شده، ۵ میلی گرم یونوفر (I)، ۲ میلی گرم افزودنی‌های کاتیونی (HTAB) و ۶۵ میلی گرم پلاستیسایزر (DBP) می‌باشد. پس از مخلوط کردن، مخلوط فوق را در ۵ میلی گرم (THE) بدون آب حل می‌کنیم و سپس آن را به آهستگی تبخیر نموده تا به صورت مخلوط روغنی شکل درآید. لوله پیرکسی (با قطر داخلی ۵ میلی متر) در آن فرو برده تا در حدود ۱۵ ثانیه، غشای غیر شفاف با ضخامت حدود ۰/۳ میلی متر در نوک آن تشکیل گردد، سپس لوله را از مخلوط بیرون آورده و در دمای اتاق به مدت یک ساعت قرار می‌دهیم. این لوله با یک محلول داخلی (از پتاسیم برمید به غلظت  $10^{-2} \times 1/0$  مولار) پر می‌شود و پس از این که چنین مجموعه ای به مدت ۱۲ ساعت درون محلولی از پتاسیم برمید به غلظت  $10^{-2} \times 1/0$  مولار قرار گیرد، الکتروده به شرایط مطلوب می‌رسد. یک الکتروده تقره/کلرید تقره به عنوان الکتروده مرجع داخلی در تمام اندازه گیری‌های انجام شده مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۲).

مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۲).  
 (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl(sat):3M KCl // محلول نمونه / غشای PVC / محلول داخلی / AgCl/Ag)  
 آنالیزور یونی مدل کورننگ که به عنوان pH متر هم به کار می‌رود برای اندازه گیری‌های پتانسیل در دمای (25 ± 0/1°C) مورد استفاده قرار می‌گیرد. بررسی emf نسبت به الکتروده کالومل سیر شده با اتصال دوگانه (SCE, Philips) و محفظه‌ای پر شده از محلول آمونیم نیترات انجام می‌گیرد و فعالیت همه گونه‌ها با استفاده از محاسبه‌های دباي - هوکل مشخص می‌گردد (۲۸).

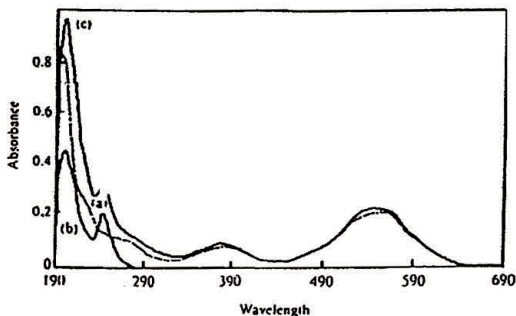


## نتایج و بحث

واضح است که وجود برهم کنش گزینشی میان گونه آنالیت آنیونی و حامل چربی دوست درون غشا برای ابداع غشاهای پلیمری آنیون گزین ضروری است تا الکتروود الگوی گزینش پذیری پتانسیومتری ضد هافمیستری نشان دهد.

در آزمایش‌های مقدماتی معلوم گردیده که حدود ۱۲ ساعت پس از مهیاسازی، الکترودهای غشایی بر پایه (PVC) شامل یونوفر (I) پاسخ پتانسیلی پایدار در محلول‌های شامل یون برمید دارند. غشای بدون یونوفر، گزینش پذیری یکسانی بر روی یون برمید و سایر آنیونها خواهد داشت. پاسخ ترجیحی الکتروود فوق به یون برمید به برهم کنش انتخابی شدید یونوفر (I) که خاصیت چربی دوستی بالایی با یون برمید دارد، مربوط می‌شود. طیف (UV/VIS) ترکیب فوق که در شکل ۳ آمده است برهم کنش میان یونوفر کاتیونی و یون برمید را تایید می‌کند.

افزایش جذب در طول موج (۲۴۴/۲ nm) پس از تماس محلول تهیه شده با یک فاز شامل یون برمید نشان می‌دهد که برهم کنش انتخابی میان این گونه‌ها وجود دارد. اثر سایر آنیونها بر طیف حاصل نیز بررسی شد ولی هیچ گونه تغییر قابل ثبتی در طیف (UV/VIS) مشاهده نگردید (اثبات رفتار ضد هافمیستری الکتروود).



شکل ۳. (a) طیف جذبی (UV/VIS) محلول استونیتریل شامل یونوفر (I)

(b) محلول استونیتریل شامل ۰/۱۰ مولار پتاسیم برمید

(c) یونوفر (I) با محلول ۰/۱۰ مولار پتاسیم برمید

افزون بر نقش بسیار مهم طبیعت یونوفر در تهیه الکترودهای غشایی یون گزین بعضی از عوامل دیگر نیز نقش دارند مانند: مقدار یونوفر، طبیعت محیط حلال، پلاستیسایزر، نسبت (PVC) به ویژه طبیعت افزودنی‌های مورد استفاده که تأثیر آنها بر روی حساسیت و گزینش پذیری الکترودهای یون گزین تأیید شده است (۱۱-۳۳ و ۲۵)

از این رو در تهیه غشا بر پایه یونوفر (I) برای سنجش یون برمید نسبت‌های مختلفی از معرف ها مورد استفاده قرار گرفت تا پاسخ الکتروود بهینه گردد. این نتایج در جدول ۱ آورده شده‌اند.

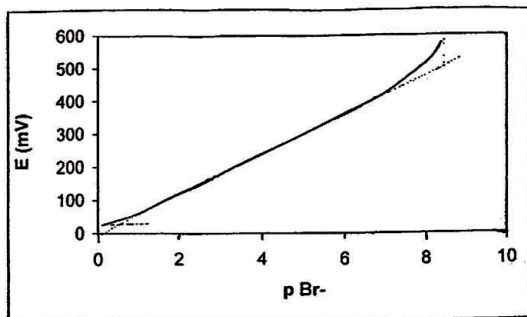
جدول ۱: بهینه‌سازی غشاهای مختلف.

(ترکیب درصد غشا)							
شیب (I)	NOPE	DBP	BA	HTAB	OA	PVC	NO
۲۱	۲	۶۷	-	-	-	۲۰	۱
۲۲	۲	-	۶۵	-	-	۲۰	۲
۳۱	۶	-	۶۳	-	-	۲۰	۳
۳۱/۵	۵	-	۶۶	-	-	۲۰	۴
۳۶	۵	-	۶۵	-	-	۲۰	۵
۳۴	۵	۶۴	-	-	-	۲۰	۶
۴	۵	-	۵۵	-	-	۲۰	۷
۵۲	۵	-	۶۵	۱	۱۰	۲۰	۸
۶۰	۵	-	۶۵	۲	-	۲۰	۹
۵۴	۵	-	۶۳	۳	-	۲۰	۱۰
۳۷	۵	-	۶۳	۲	-	۲۰	۱۱
۴۸	۵	۶۳	-	۲	-	۲۰	۱۲

مطابق جدول ۱ مقدار متفاوت از پلاستیسایزر (DBP) به کار رفته است تا اثر محیط حلال بر الکتروود انتخابی برمید مشاهده شود. باید توجه داشت طبیعت پلاستیسایزر هم ثابت دی الکتریک غشا و هم تحرک یونوفر را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ترکیب‌های جدول ۱ (شماره‌های ۱ تا ۱۲) افزایش حساسیت پاسخ الکتروود را با افزایش مقدار یونوفر نشان می‌دهند (تا این که به ۶٪ برسد). البته افزودن یونوفر بیشتر، سبب از بین رفتن پاسخ الکتروود می‌شود که این امر ممکن است به دلیل ناهمگنی و یا سیر شدن احتمالی غشا باشد. داده های جدول ۱ (شماره‌های ۱ تا ۶) نشان می‌دهند که بدون حضور

افزودنی‌های کاتیونی و یا درحضور یک افزودنی آنیونی جدول ۱، (شماره‌های ۷ و ۸) حساسیت غشای (PVC) برپایه یونوفر (I) ناچیزاست. ازاین رو وجود ۲٪ (HTAB) به عنوان یک افزودنی کاتیونی مناسب، باعث افزایش حساسیت حسگر برمید خواهد شد (جدول ۱، شماره ۹). به طوری که دیده می‌شود غشای شماره ۹ دارای (HTAB : I : PVC) به نسبت (۲ : ۵ : ۶۵) رفتاری نرنستی در گستره‌ای از غلظت‌ها دارد. غلظت محلول (KBr) داخلی در الکتروود (باتغییر از  $10^{-3} \times 1/0$  به  $10^{-4} \times 1/0$ ) مولار نشان می‌دهد که غلظت محلول داخلی دارای اهمیت قابل ملاحظه‌ای در پاسخ پتانسیلی الکتروود نیست (محلول داخلی با غلظت  $10^{-3} \times 1$  مولار برای سیستم الکتروودی مناسب تر است). زمان به تعادل رسیدن بهینه برای الکتروود غشایی در حضور محلولی از (KBr) با غلظت  $(10^{-2} \times 1/0)$  مولار تا ایجاد یک پتانسیل پایدار حدود ۱۲ ساعت بود که پس از آن در تماس با محلولی شامل یون برمید قرار گرفت.

الکتروود فوق یک پاسخ خطی به یون برمید در گستره غلظتی  $(10^{-6} \times 1/0$  تا  $10^{-1} \times 1/0)$  مولار را نشان می‌دهد و شیب منحنی کالیبراسیون  $(5 \pm 60)$  میلی ولت بر دهگان است (شکل ۴).



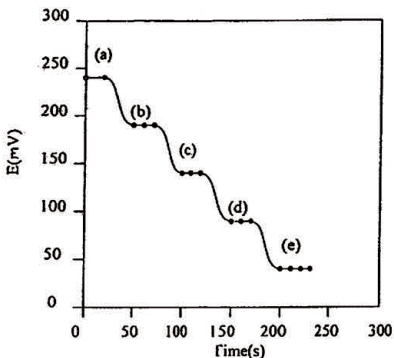
شکل ۴: منحنی کالیبراسیون الکتروود انتخابی یون برمید

حد تشخیص از تقاطع داخلی دو قسمت برون‌یابی شده (یک قسمت خطی از گراف با یک قسمت منحنی در غلظت‌های پایین) تعیین شد که مقدار ( $۳/۰ \times ۱۰^{-۶}$ ) مولار به دست آمد. دینامیک پاسخ زمانی، عامل مهمی برای حساسیت غشا نسبت به یون برمید است، البته در این مطالعه پاسخ عملی زمانی با استفاده از تغییر غلظت یون برمید از کمترین مقدار به بیشترین مقدار ثبت گردید. پتانسیل اندازه‌گیری شده بر حسب زمان مطابق شکل ۵ بررسی شد به طوری که در همه گستره‌های غلظتی، الکتروود به یک پاسخ تعادلی در زمان‌های مناسب (حدود ۲۰ ثانیه) می‌رسد. ارزیابی برگشت پذیری الکتروود با روشی مشابه پذیرفته شده است و این زمان (۲۰ ثانیه) در مجموعه‌ای از نمونه‌ها با تغییر غلظت‌ها از زیاد به کم نیز اندازه‌گیری شده است. (نتایج آن در شکل ۶ آمده است).

شکل ۶ نشان می‌دهد که پاسخ پتانسیومتری حسگر، برگشت پذیر می‌باشد، هر چند که زمان رسیدن به تعادل بیشتر از زمان در مجموعه‌ای از نمونه‌ها با روند تغییر غلظتی از کم به زیاد است، تأثیر pH روی محلول آزمایشی در پاسخ پتانسیل حسگر در گستره (۱۰ - ۲) بررسی شد و تنظیم pH با محلول KOH, HNO<sub>3</sub> غلیظ که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. به طوری که مشاهده می‌شود از ۹/۵ - ۴/۰ pH پتانسیل ثابت می‌ماند و خارج از این گستره تغییر قابل ملاحظه‌ای می‌کند. (در خارج از این گستره پاسخ پتانسیلی پایدار الکتروود دیده نمی‌شود که ممکن است به دلیل پاسخ همزمان الکتروود به یون‌های فسفات و هیدروکسید باشد، البته ضرایب گزینش پذیری برای یون‌های فسفات و هیدروکسید به ترتیب  $۷/۰ \times ۱۰^{-۲}$  و  $۱/۰ \times ۱۰^{-۲}$  مولار برآورده شده است). طول عمر غشا براساس کنترل تغییرات شیب از ۶۰ به  $۵۸/۷ \pm ۰/۳$  میلی ولت بر دهگان و نیز حد تشخیص ( $۴ \times ۱۰^{-۶}$  مولار) الکتروود، سه ماه را نشان می‌دهند.

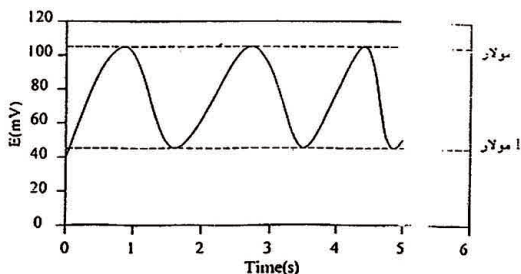
تأثیر مزاحمت یون‌ها روی پاسخ الکتروود غشایی یون‌گزین اغلب براساس ضرایب گزینش پذیری مطابق معادله های نیکولسکی - آیزنمن بیان می‌گردد ( $K_{AB}^{Pw}$ ) (۴۴). البته روش‌های مزاحم ثابت (FIM) (۴۸) و محلول مختلط (MSM) (۴۹) بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند، با این وجود در این روش‌ها نیز محدودیت‌هایی به ویژه برای یون‌های با بار الکتریکی نامساوی وجود دارد، (رفتار غیر نرنستی یونهای مزاحم به فعالیت آنها بستگی دارد) (۴۴-۴۶).

مطابق روش MPM (۴۵،۴۴ و ۴۷) یون‌های اولیه (A) با فعالیت (غلظت) معینی به محلول مرجع افزوده شده و سپس پتانسیل اندازه‌گیری می‌شود، در آزمایش دیگری یون‌های مزاحم (B) به طور متوالی به محلول‌های مرجع یکسان با مقدار ثابت از (A) افزوده شده تا همان پتانسیل حاصل شود. در نهایت ضرایب فعالیت MPM به صورت  $(K_{AB}^{MPM} = \frac{a_A}{a_B})$  ارائه می‌گردند. شرایط تجربی مهیا شده و مقادیر به دست آمده براساس آنها در جدول ۲ جمع آوری شده است، مطابق این جدول مقادیر  $K_{AB}^{MPM}$  از مرتبه  $10^{-3} \times 10^{-2}$  و کمتر می‌باشد که اثر ناچیز مزاحمت آنیون‌ها را بر پاسخ پتانسیومتری الکتروود پیشنهادی (برای شناسایی یون برمید، به طور انتخابی) نشان می‌دهد.



شکل ۵: پاسخ ایستای حسگر برمید براساس تغییر غلظت یون برمید (a)  $10^{-6}$  مولار (b)  $10^{-4}$  مولار (c)  $10^{-2}$  مولار (d)  $10^{-1}$  مولار (e)  $10^{-1}$  مولار





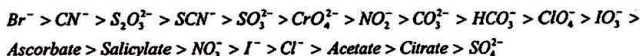
شکل ۶: پاسخ دینامیک الکتروود برمد برای برخی غلظت‌ها (از بالا به پایین)

جدول ۲: ضرایب گزینش پذیری برای آنیون‌های مزاحم و مختلف

آنیون	$K_{AB}^{Pw}$ (MPM)
$Cl^-$	$5/0 \times 10^{-2}$
$SCN^-$	$5/5 \times 10^{-2}$
$HCO_3^-$	$2/5 \times 10^{-2}$
$NO_2^-$	$2/0 \times 10^{-2}$
$NO_3^-$	$2/8 \times 10^{-2}$
$S_2O_3^{2-}$	$7/0 \times 10^{-2}$
$SO_3^{2-}$	$7/2 \times 10^{-6}$
$SO_4^{2-}$	$7/5 \times 10^{-6}$
$CN^-$	$2/0 \times 10^{-2}$
$ClO_4^-$	$5/0 \times 10^{-2}$
$CrO_4^{2-}$	$1/0 \times 10^{-2}$
$IO_3^-$	$7/0 \times 10^{-6}$
Citrate <sup>-</sup>	$7/0 \times 10^{-6}$
Salicylate <sup>-</sup>	$7/0 \times 10^{-6}$
Ascorbate <sup>-</sup>	$7/0 \times 10^{-6}$
$I^-$	$7/0 \times 10^{-6}$

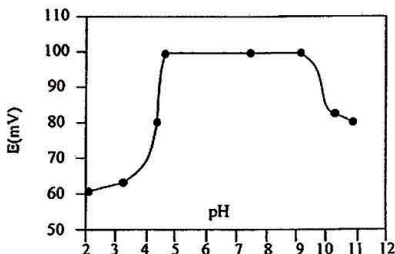
A=یون اصلی و B=یون مزاحم

الگوی گزینش پذیری برای یک سری از آنیون‌ها به صورت زیر است:



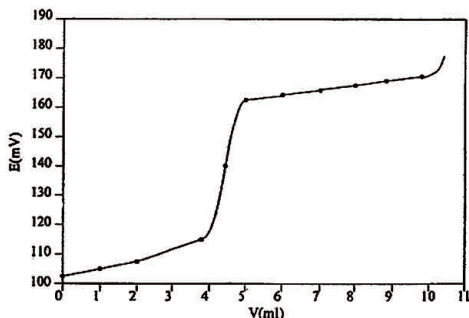
جالب توجه است که الگوی گزینش‌پذیری فوق برای حسگر پیشنهادی به طور قابل ملاحظه‌ای متفاوت از گزینش‌پذیری هافمستری (بر پایه چربی دوستی آنیون‌ها) است. در جدول ۳ اغلب یون‌های مزاحم با ضرایب گزینش‌پذیری بزرگ تر از  $(2 \times 10^{-4})$  برای الکترودهای انتخابی یون برمید تفاوتی آشکار را با سایر الکترودها بر پایه ترکیب‌های نیکل (II) تترا آزاآنولن (۱۹)، نقره (I) تئو اوره، نقره (I) به همراه مشتقات نرمال تیوکربامیلین، شلات‌های فلزی واسطه از بیس فورفوران - سمی اورتو تولوئیدین، نشان می‌دهند.

اثراثرین یون‌ها نیز بررسی شد، ولی مزاحمت‌های ناچیزی را روی پاسخ حسگر پیشنهادی نشان دادند، در حالی که الکترودهای گزارش شده قبلی، آثار مزاحمت‌های بالایی از آنیون‌هایی مانند تیوسیانات، نیتريت، پر کلرات و یدید را نشان می‌دهند (۳۰، ۳۱، ۳۲).



شکل ۷ اثر pH روی محلول آزمایشی برمید ( $1 \times 10^{-3}$  مولار) بر پاسخ پتانسیلی حسگر برمید.

این حسگر به طور موفقیت آمیزی به عنوان الکتروود شناساگر برای تیتراسیون پتانسیومتری یون نقره با محلولی شامل یون برمید (شکل ۸) به کار رفته است، به طوری که غلظت یون  $(Ag^+)$  با دقت خوبی توسط این الکتروود تعیین می گردد.



شکل ۸ منحنی تیتراسیون پتانسیومتری ۵۰ میلی لیتر محلول پتاسیم برمید  $10^{-3} \times 10^{-2}$  مولار با محلول نقره نترات  $10^{-2} \times 10^{-2}$  مولار توسط حسگر پیشنهادی (الکتروود شناساگر)

### نتیجه گیری

روش پتانسیومتری بر پایه غشای حامل یونوفر (۱) می تواند روش مناسبی برای سنجش مستقیم یون برمید باشد. این الکتروود که به آسانی تهیه می شود، گزینش پذیری بالا، حساسیت زیاد، گستره دینامیک وسیع، حد تشخیص مناسب و زمان پاسخ دهی بسیار سریع دارد. چنین ویژگی هایی این الکتروود را برای سنجش غلظت یون برمید مناسب می سازد تا در گستره ای از نمونه ها شامل آب و نمک ها، بدون نیاز به مراحل آماده سازی قبلی، پیش تغلیظ، و همچنین اثر ناچیز مزاحمت یون های دیگر بر نمونه های اصلی، قابل استفاده باشد.

## References

## منابع و مراجع

- 1- Schulthess, P., Ammann, D., Krautler, B., Caderas, C., Stepanek, R., and Simon, W., *Anal. Chem.*, **57**, 1397 (1985).
- 2- Stepanek, R., Krautler, B., Schulthess, P., Lidemann, B., Amman, D., Simon, W., *Anal. Chim. Acta*, **182**, 83. (1986).
- 3- Chaniotaksi, N.A., Chasser, A.M., Meyerhoff, M.E., *Anal. Chem.*, **60**, 185. (1998).
- 4- Bakker, E., Malinowska, E., Schiller, R.D., Meyerhoff, M.E., *Talanta*, **41**, 881. (1991).
- 5- Amini, M.K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, S., *Anal. Chem.*, **71**, 2502. (1999).
- 6- Meyerhoff, M.E., Praniitis, D.E., Yim, H.S., Chaniotakis, N.A., Park S.B., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 123. (1989).
- 7- Yuan, R., Chai, Y., Liu, D., Gao, D., J.Li, R.Yu, *Anal. Chem.*, **65**, 2572. (1993).
- 8- Wuthier, U., Pham, H.V., Zand, R., *Anal. Chem.*, **56**, 535. (1984).
- 9- Fluri, K., oudelka, J.K., Simon, W., *Helv. Chim. Acta*, **75**, 1012. (1992).
- 10- Glazier, S.A., Arnold, M.A., *Anal. Chem.*, **63**, 754. (1991).
- 11- Demeulenacre, R.L., Onsrud, P., Arnold, M.A., *Electroanalysis*, **5**, 833. (1993).
- 12- Chaniotakis, N.A., Jurkschat, K., Ruhemann, A., *Anal. Chim. Acta*, **282**, 345. (1993).
- 13- J.Li, X.Wu, R.Yuan, H.Lin, R.Yu, *Analyst*, **119** 1363. (1994).
- 14- Nakamura, T., Hayasha, C., Ogwara, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 1555. (1996).
- 15- Amini, M.K., Shahrokhian, S., Tangestaninejad, S., *Anal. Chim. Acta*, **402**, 137. (1999).
- 16- Badr, I.H.A., Meyerhoff, M.E., M.Hassan, S.S., *Anal. Chem.*, **67**, 754. (1995).
- 17- Florido, A., Bachas, L.G., Valiente, M., Villaescusa, I., *Analyst*, **119**, 2613. (1994)
- 18- Bicker, J., Daumert, S., Bachas, L.G., Valiente, M., *Anal. Chem.*, **63** 1585. (1991).
- 19- Ying, M., Yuan, R., Zhang, X., *Analyst*, **122**, 1143. (1997).
- 20- ElAamrani, F., Garcia-Raurich, J., Sastre, A., Beyer, L., Florido, A., *Anal. Chim. Acta*, **402**, 129. (1999).
- 21- ElAamrani, F., Garcia-Raurich, J., Sastre, A., Beyer, L., Florido, A., *Anal. Chim. Acta*, **329**, 247. (1996).
- 22- Changqing, S., Jinghong, Z., Hongding, X., Yipeng, S., Jiacong, Z., Xi, S., *Talanta*, **46**, 247. (1998).
- 23- Z.Li, R.Yuan, M.Ying, Y.Song, Shen, G. Yu, R. *Anal. Lett.*, **30**, 1455. (1997).
- 24- Rouhollahi, A., Gangali, M.R., Shamsapur, M., *Talanta*, **46**, 1341. (1998).
- 25- Ganjali, M.R., Rouhollahi, A., Mardan, A.R., Hamzeloo, M., Moghimi, A., Shamsipur, M. *Microchem. J.*, **60**, 122. (1998).
- 26- Fathi, M.R., Darviche, F., Gangali, M.R., *Anal. Lett.*, **30**, 1025. (2000).
- 27- Ganjali, M.R., Hosseini, M., Basiripour, F., Hashemi, O.R., Rastegar, M.F., Buchanen, G.W., *Talanta*, (2001).
- 28- Mousavi, M.F., Sahari, S., Alizadeh, N., Shamsipur, M., *Anal. Chim. Acta*, **414**, 189. (2000).
- 29- Ganjali, M.R., Moghimi, A., Shamsipur, M., *Anal. Chem.*, **70**, 5159. (1998).
- 30- Shamsipur, M., Rouhani, S., Ganjali, M.R., Eshghi, H., Sharghi, H., *Sens. Actuat B*, **59**, 30. (1999).

- 31- Ganjali, M.R., Hosseini, M., Javanbakht, M., Hashemi, O.R., *Anal. Lett.*, 15, 3139. (2000).
- 32- Ganali, M.R., Fathi, M.R., Pirelahi, H., *Electroanalysis*, 12, 1138. (2000).
- 33- Shamsipur, M., Yousefi, M., Ganjali, M.R., *Anal. Chem.*, 72, 2391. (2000).
- 34- Shamsipur, M., Rouhani, S., Mohajeri, A., Ganjali, M.R., Rashidi-Rangbar, P., *Anal. Chim. Acta*, 18, 197. (2000)
- 35- Rouhollahi, A., Shamsipur, M., *Anal. Chem.*, 71, 1350. (1999).
- 36- Shamsipur, M., Khayatian, J., Tangestaninejad, S., *Electroanalysis*, 18, 1340. (1999).
- 37- Wizinger, R., Ulrich, P., *Helv. Chim. Acta*, 39, 207. (1956).
- 38- Kamata, S., Bhale, A., Fukunaga, Y., Murata, A., *Anal. Chem.*, 60, 2464. (1988).
- 39- Koryata, J., *Anal. Chim. Acta*, 233, 1. (1990).
- 40- Wolfbeisw, O.S., *Anal. Chim. Acta*, 250, 181. (1991).
- 41- Rosatzin, T., Bakker, E., Suzuki, K., Simon, W., *Anal. Chim. Acta*, 280, 197. (1993).
- 42- Yang, X., Kumar, N., Chi, H., Hibbert, D.B., Alexander, P.W., *Electroanalysis*, 9, 459. (1997). 43- Saez F.L., de Viteri, Diamond, D., *Analyst*, 119, 749. (1994).
- 44- Umezawa Y., Umezawa, K., Sato, H., *Pure Appl. Chem.*, 67, 507. (1995).
- 45- Bakker, E., *Electroanalysis*, 9, 7. (1997).
- 46- Bakker, E., *Anal. Chem.*, 69, 1061. (1997)
- 47- Gadzekpo, V.P.Y., Christian, G.D., *Anal. Chim. Acta*, 164, 279. (1984).
- 48- Umezawa, Y., Umezawa, K., Sato, H., *Pure Appl. Chem.*, 67, 507, 1995.
- 49- Umezawa, Y., "Handbook of Ion-Selective Electrodes : Selectivity Coefficient". CRC Press, Boca Raton, 1990 .