





دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

عنوان:

اندازه گیری الکتروشیمیایی تیابندازول و کادمیم با الکترودهای خمیری کربن اصلاح شده با سیلیکا - زیرکونیم .

استاد راهنما:

دکتر سوسن صادقی

نگارش:

معصومه غفوری

چکیده

در بخش اول پایان نامه الکتروود خمیری کربن اصلاح شده با سیلیکای زیرکونیوم فسفات - (متیل تایول) بنزیمیدازول به عنوان یک حسگر مناسب برای اندازه گیری کادمیم در محلول های آبی مورد استفاده قرار گرفت. اندازه گیری کادمیم به روش ولتامتری عاری سازی آندی پالس تفاضلی انجام گردید. پیک مربوط به اکسایش کادمیم در این روش در محیط بافر بریتون - رابینسون و در پتانسیل 0/803- میلی ولت (نسبت به (Ag /Ag Cl) مشاهده گردید. فاکتورهای موثر بر عملکرد الکتروود تهیه شده، از قبیل ترکیب درصد اجزای سازنده الکتروود، پتانسیل الکتروولیز، زمان الکتروولیز و نوع الکتروولیت و pH آن، دامنه پالس و سرعت روبش پتانسیل مورد بررسی قرار گرفت. بهترین ترکیب درصد الکتروود حاوی 60% پودر گرافیت، 25% روغن پارافین و 15% ترکیب سیلیکای اصلاح شده بود. تحت شرایط بهینه (پتانسیل الکتروولیز: 1000mV- ، زمان الکتروولیز 120 ثانیه، دامنه پالس 50 mV، سرعت روبش 40 mV/s در بافر بریتون - رابینسون 0/04 مولار با pH=3/5) اندازه گیری کادمیم در محدوده غلظتی 4/5-1124/1 ppb به روش ولتامتری عاری سازی آندی پالس تفاضلی و با پیمایش پتانسیل از 1000 mV- تا 600mV-، امکان پذیر گردید. حد تشخیص کادمیم با الکتروود پیشنهادی 0/18 ppb بود. اثر یون های مزاحم بر اندازه گیری کادمیم مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که بسیاری از یون ها در اندازه گیری کادمیم به روش ذکر شده مزاحمتی ایجاد نمی کنند. قابلیت کاربرد الکتروود تهیه شده در محیط حقیقی آبهای شهری و زیر زمینی (آب چاه شوکت آباد) و آب معدنی مورد بررسی قرار گرفت.

در قسمت دوم پایان نامه، اندازه گیری تیابندازول به کمک الکتروود خمیری کربن اصلاح - شده با سیلیکا- زیرکونیوم فسفات- تولوئیدن بلو بررسی شد. فاکتورهای موثر بر عملکرد این الکتروود نظیر ترکیب درصد الکتروود، نوع الکتروولیت و pH آن، پتانسیل اعمال شده و سرعت روبش و ولتامتری چرخه ای مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که با بهترین ترکیب درصد الکتروود (50 میلی گرم پودرگرافیت، 50 میکرولیتر روغن پارافین و 50 میلی گرم سیلیکای اصلاح شده) غلظت

تیابندازول می تواند در محدوده پتانسیل از $800\text{ mV} -$ تا $800\text{ mV} +$ با سرعت روبش پتانسیل 50 mV/s اندازه گیری گردد. با اعمال پتانسیل $0/3\text{ mV}$ (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و مدت زمان الکترولیز 2 min ، می توان به روش آمپرومتری تیابندازول را در محلول آبی اندازه گیری نمود. محدوده خطی غلظتی تیابندازول $2\text{ ppm} - 80\text{ ppb}$ در زمان الکترولیز 2 min بدست آمد. با روش پیشنهادی برای اندازه گیری تیابندازول حد تشخیص $0/08\text{ ppb}$ بدست آمد.

اثر ترکیبات مزاحم بر اندازه گیری تیابندازول مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که بسیاری از ترکیبات در اندازه گیری تیابندازول به روش ذکر شده مزاحمتی ایجاد نمی کنند. این الکتروود برای اندازه گیری تیابندازول در نمونه های حقیقی آب معدنی و عصاره پوست پرتقال مورد بررسی قرار گرفت و نتایج قانع کننده ای بدست آمد.

کلید واژگان: الکتروود، خمیر کربن اصلاح شده، سیلیکا، کادمیم، تیابندازول، تولوئیدین بلو،

ولتامتری عاری سازی آندی پالس تفاضلی، آمپرومتری، ولتامتری چرخه ای.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

مقدمه و تاریخچه

۱-۱	مقدمه.....	2
۲-۱	الکترودهای اصلاح شده	3
3-1	اهداف اصلاح سطح الکترودها.....	3
4-1	الکترودهای اصلاح شده شیمیایی.....	4
5-1	انواع اصلاح کننده ها.....	4
6-1	معرفی شیمی سیلیکا.....	5
1-6-1	روشهای عمده سنتز سیلیکا.....	6
2-6-1	راههای گوناگون اصلاح شیمیایی سیلیکا	7
7-1	کاربردهای الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده سیلیکا	11
1-7-1	مروری بر کارهای انجام شده با الکترودهای بر پایه سیلیکای اصلاح شده شیمیایی و اصلاح نشده.....	11
8-1	اهمیت استفاده از زیرکونیم فسفات و الکترودهای خمیری کربن.....	18
9-1	الکترودهای خمیری کربن اصلاح شده	19
10-1	نتیجه گیری.....	20

فصل دوم: کادمیم و تیابندازول و روشهای اندازه گیری آنها

- 22..... 1-2 کادمیم و اهمیت اندازه گیری آن
- 23..... 2-2 روشهای اندازه گیری کادمیم
- 23 1-2-2 تکنیکهای اسپکترومتری اتمی
- 26 2-2-2 استخراج مایع - مایع
- 27 3-2-2 استخراج نقطه ابری شدن
- 28 4-2-2 استخراج مایع - جامد
- 29 5-2-2 روشهای الکترو شیمیایی
- 34 2- 1-5-2 روش عملی ولتامتری با جریان سازی
- 37 3-2 مروری بر اندازه گیری کادمیم به روشهای الکترو شیمیایی
- 41 4-2 تیابندازول
- 42 5-2 روشهای اندازه گیری تیابندازول
- 43 6-2 روشهای الکتروشیمیایی برای اندازه گیری تیابندازول
- 43 1-6-2 روش های حساس پلاروگرافی
- 44 1-1-6-2 پلاروگرافی با نمونه برداری از جریان -تاست پلاروگرافی
- 46 2-1-6-2 پالس پلاروگرافی نرمال و تفاضلی
- 49 2-6-2 ولتامتری چرخه ای

52 3-6-2 آمپرومتری

53 7-2 مروری بر تحقیقات انجام شده برای اندازه گیری تیابندازول

فصل سوم: نتایج تجربی

(الف) اندازه گیری کادمیم با الکتروود خمیری کربن اصلاح شده سیلیکا - زیرکونیوم فسفات

(متیل تایول) بنزیمیدازول

60 1-3 دستگاهها و لوازم مورد استفاده در این تحقیق

61 2-3 حلال ها و مواد مورد استفاده

64 3-3 تهیه سیلیکای اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات (متیل تایول) بنزیمیدازول

65 4-3 بررسی طیف های IR بستر سنتز شده

69 5-3 بررسی طیف های الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD) سیلیکاژل و سیلیکا-زیرکونیوم

70 6-3 تهیه الکتروود خمیری کربن اصلاح شده با سیلیکا - زیرکونیوم فسفات (متیل تایول)

70 بنزیمیدازول

70 7-3 آماده سازی محلول ها و نمونه های مورد نظر

71 8-3 اندازه گیری کادمیم به روش ولتامتری عاری سازی باپالس تفاضلی آندی

71 9-3 تعیین ضریب توزیع بستر سنتزی

- 10-3 رفتار ولتامتری کادمیم روی الکتروود خمیری کربن اصلاح شده بوسیله سیلیکای اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات (متیل تایول) بنزایمیدازول.....73
- 11-3 بهینه سازی شرایط آزمایش برای اندازه گیری کادمیم به روش ولتامتری عاری سازی با پالس آندی75
- 1-11-3 اثر ترکیب خمیر کربن.....75
- 2-11-3 بهینه سازی شرایط محلول مورد بررسی.....77
- 1-2-11-3 اثر نوع بافر.....77
- 2-2-11-3 اثر pH بافر.....78
- 3-2-11-3 اثر غلظت بافر.....79
- 3-11-3 بهینه سازی پارامترهای دستگاهی.....80
- 1-3-11-3 اثر پتانسیل الکترولیز.....80
- 2-3-11-3 اثر زمان الکترولیز.....82
- 3-3-11-3 بررسی اثر دامنه پالس.....83
- 4-3-11-3 بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل.....84
- 12-3 مشخصات تجزیه ای بهینه شده روبش پیشنهادی برای اندازه گیری کادمیم.....85
- 13-3 ارقام شایستگی روش پیشنهادی.....85
- 14-3 بررسی اثر مزاحمت ها.....87
- 1-14-3 اثر مزاحمت سرب و مس در اندازه گیری کادمیم.....89

3-15 اندازه گیری کادمیم در نمونه های حقیقی..... 90

3-16 نتیجه گیری..... 92

(ب) اندازه گیری تیابندازول در محیط های آبی به کمک الکتروود خمیری کربن اصلاح شده

سیلیکا - زیرکونیوم فسفات - تولوئیدین بلو

3-17 تهیه سیلیکای اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات تولوئیدین بلو..... 95

3-18 طیف جذبی UV-Vis تولوئیدین بلو، تیابندازول و ترکیب آنها..... 96

3-19 بررسی طیف های IR بستر سنتز شده..... 97

3-20 آماده سازی محلول ها و نمونه های مورد نظر..... 99

3-21 اندازه گیری تیابندازول به روش ولتامتری ولتامتری چرخه ای و آمپرومتری..... 99

3-22 تعیین ظرفیت بستر..... 99

3-23 فعالیت الکتروکاتالیستی تولوئیدین بلو برای اکسایش تیابندازول..... 102

3-24 بهینه سازی شرایط آزمایش برای اندازه گیری تیابندازول به روش ولتامتری چرخه ای و

آمپرومتری..... 103

3-24-1 اثر ترکیب خمیر کربن..... 104

3-24-2 بهینه سازی شرایط محلول مورد بررسی..... 106

3-24-2-1 اثر نوع بافر..... 106

3-24-2-2 اثر pH بافر..... 107

- 109.....3-24-3 بهینه سازی پارامترهای دستگاهی
- 109.....1-3-24-3 اثر سرعت روبش پتانسیل
- 112.....2-3-24-3 اثر پتانسیل اعمال شده روی پاسخ آمپرومتری
- 114.....25-3 مشخصات تجزیه ای بهینه شده روش پیشنهادی برای اندازه گیری تیابندازول
- 114.....26-3 ارقام شایستگی روش پیشنهادی
- 116.....27-3 اثر مزاحمت ها
- 117.....28-3 اندازه گیری تیابندازول در نمونه های حقیقی
- 119.....29-3 نتیجه گیری
- 120.....30-3 پیشنهادات

فهرست اشکال

- شکل 1-1 شکل‌های متفاوت سیلیکا.....6
- شکل 2-1 راه‌های گوناگون اصلاح شیمیایی سیلیکا..... 10
- شکل 1-2 شمای مراحل مختلف یک آزمایش (تجزیه با جریان سازی آندی)..... 35
- شکل 2-2 ولتاموگرام پالسی تفاضلی بدست آمده برای یک نمونه از آب دریا..... 37
- شکل 3-2 ساختار شیمیایی تیابندازول..... 41
- شکل 4-2 تغییرات مساحت الکتروود، جریان فارادئی، جریان خازنی و جریان الکترولیز در طول عمر چند قطره متوالی در پلاروگرافی..... 44
- شکل 5-2 پلاروگرام dc_{tast} محلول Pb^{2+} 45
- شکل 6-2 برنامه پتانسیل به کار رفته برای پالس پلاروگرافی نرمال و تفاضلی..... 47
- شکل 7-2 برنامه پتانسیل در ولتامتری چرخه ای 51
- شکل 8-2 کرونوآمپروگرام محلول هیدروکینون..... 53
- شکل 1-3 ساختار شیمیایی متیل تایول بنزیمیدازول..... 59
- شکل 2-3 دستگاه پلاروگراف و سیستم سه الکتروودی..... 62
- شکل 3-3 الف) دستگاه پتانسیواستات/گالوانو استات و سیستم استخراج سوکسله..... 63
- شکل 4-3 ولتاموگرام های عاری سازی پالس تفاضلی آندی کادمیم..... 74
- شکل 5-3 ولتاموگرام های عاری سازی آندی پالس تفاضلی غلظت های متفاوت کادمیم..... 76

شکل 3-6 ساختار شیمیایی تولوئیدین بلو..... 94

شکل 3-7 طیف جذبی UV-Vis تولوئیدین بلو، محلول تیابندازول و مخلوط تولوئیدین بلو با تیابندازول..... 96

شکل 3-8 ولتاموگرامهای بدست آمده با الکتروود خمیری کربن اصلاح شده؛ SiZPh و SiZPTOB در حضور تیابندازول..... 102

شکل 3-9 ولتاموگرامهای بدست آمده با الکتروود خمیری کربن اصلاح شده SiZPTOB؛ در سرعتهای روبش متفاوت در حضور $0/01\text{M}$ ، $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 110

شکل 3-10 پاسخ آمپرومتری الکتروود خمیری کربن اصلاح شده (SiZPTOB) به تیابندازول..... 115

فهرست نمودارها

- نمودار 1-3 طیف های IR، سیلیکاژل، سیلیکا-زیرکونیوم فسفات.....67
- نمودار 2-3 طیف های IR، سیلیکا-زیرکونیوم فسفات، (متیل)تایول بنزیمیدازول، سیلیکا-زیرکونیوم-
(متیل)تایول بنزیمیدازول.....68
- نمودار 3-3 الگوهای پراش اشعه ایکس (XRD)، الف (سیلیکاژل و ب) سیلیکا-زیرکونیوم.....69
- نمودار 3-4 اثر ترکیب درصد اصلاح کننده.....76
- نمودار 3-5 اثر نوع محلول الکترولیت حامل.....77
- نمودار 3-6 اثر pH محلول الکترولیت حامل.....78
- نمودار 3-7 اثر غلظت محلول بافر بریتون- رابینسون.....79
- نمودار 3-8 اثر پتانسیل الکترولیز.....81
- نمودار 3-9 اثر زمان الکترولیز.....82
- نمودار 3-10 اثر دامنه پتانسیل.....83
- نمودار 3-11 اثر سرعت روبش.....84
- نمودار 3-12 منحنی کالیبراسیون.....86
- نمودار 3-13 ولتاموگرام عاری سازی آندی پالس تفاضلی در محلول حاوی کادمیم، سرب و مس.....89
- نمودار 3-14 طیف های IR سیلیکا-زیرکونیوم فسفات، تولوئیدین بلو، سیلیکا-زیرکونیوم- تولوئیدین بلو
.....98

- نمودار 3-15 ایزوترم جذبی تولوئیدین بلو توسط سیلیکاژل اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات.....101
- نمودار 3-16 فرم خطی ایزوترم جذبی تولوئیدین بلو توسط سیلیکاژل اصلاح شده با زیرکونیوم فسفات.....101
- نمودار 3-17 اثر ترکیب درصد اصلاح کننده..... 105
- نمودار 3-18 اثر نوع محلول الکترولیت حامل.....106
- نمودار 3-19 اثر pH محلول الکترولیت حامل.....108
- نمودار 3-20 وابستگی جریان پیک برای جریانهای پیک آندی (I_{pa}) و پیک کاتدی (I_{pc}) نسبت به مجذور سرعت روبش پتانسیل در محلول $0.01\text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 110
- نمودار 3-21 وابستگی جریان پیک برای جریانهای پیک آندی (I_{pa}) و پیک کاتدی (I_{pc}) نسبت به مجذور سرعت روبش پتانسیل.....112
- نمودار 3-22 وابستگی خطی جریان الکتروود به غلظت 1000 ng mL^{-1} 113
- نمودار 3-23 منحنی کالیبراسیون بدست آمده تیابندازول توسط اندازه گیریهای آمپرومتری با الکتروود خمیر کربن اصلاح شده SiZrPTOB.....115

فهرست جداول

- جدول 1-1 کاربردهای الکترو شیمیایی الکترودهای اصلاح شده برای آنالیزهای شیمیایی..... 13
- جدول 1-2 پیش تغلیظ کادمیم بوسیله استخراج مایع - مایع..... 27
- جدول 2-2 پیش تغلیظ کادمیم بوسیله استخراج نقطه ابری..... 28
- جدول 1-3 اندازه گیری ضریب توزیع کادمیم..... 73
- جدول 2-3 حداکثر غلظت مجاز گونه های مزاحم در اندازه گیری کادمیم..... 88
- جدول 3-3 مشخصات آب معدنی و آب چاه..... 91
- جدول 3-4 گستره خطی غلظتی و ضریب همبستگی نمونه آبهای حقیقی..... 91
- جدول 3-5 اندازه گیری کادمیم در سه نمونه آبی با روش افزایش استاندارد..... 96
- جدول 3-6 حداکثر غلظت مجاز گونه های مزاحم در اندازه گیری تیابندازول..... 117
- جدول 3-7 گستره خطی غلظتی و ضریب همبستگی تیابندازول افزوده شده به نمونه های حقیقی..... 118

فهرست شمای

65.....شمای 1-3 اصلاح SZP با MBZ⁺

95.....شمای 2-3 اصلاح SZP با TOB⁺

فصل اول

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

مقدمه و تاریخچه

1-1 مقدمه

در این بخش هدف بررسی کاربردهای الکترو شیمیایی الکترودهای اصلاح شده شیمیایی حاوی سیلیکا می باشد. بعد از معرفی مختصر شیمی سیلیکا، مفهوم سیلیکاهای خالص و پیوند شده در شیمی و همچنین سیلیکای مبنی بر مواد ناشی از تکنولوژی سل-ژل بحث خواهد شد.

محققان در پنج سال اخیر به کاربردهای موفقیت آمیز الکترودهای اصلاح شده سیلیکا¹ دست یافتند. در بین آنها سیلیکای متصل شده به غشاهای معدنی یا ملکولهای آلی بطور موفقیت آمیزی برای تغلیظ انتخابی یا تعیین الکتروکاتالیتی آنالیت های مختلف بکار رفتند. همچنین قابلیت شیمیایی روش سل-ژل برای آنزیم های پوشیده شده در یک بستر سیلیکا بدون ممانعت از فعالیتش در پیشرفت بیو سنسورهای آمپرومتری جدید استفاده شدند[1].

این ها مطالب امیدوار کننده ای برای رسیدن به پیشرفتهای موفقیت آمیزی در آینده نزدیک، در جهت سنتز مواد جدید بر پایه سیلیکای اصلاح شده متخلخل آلی جدید بمنظور تهیه و ساخت الکترودهای اصلاح شده می باشد.

1-Silica-modified electrodes (SiO₂-MEs)

1-2 الکتروود اصلاح شده

برای گزینش پذیری الکتروود نسبت به گونه ی مشخصی روی سطح الکتروود اصلاحاتی صورت می گیرد. اصلاح سطح می تواند به روشهای متفاوتی انجام پذیرد، ممکن است اصلاح روی سطح الکتروودهای جامد نظیر طلا، نقره، نیکل، پالادیم و ... به صورت لایه به لایه و یا بصورت شیمیایی روی بسترهای مشخص (مثل سیلیکا) رخ دهد. در این پایان نامه به بررسی اصلاح به صورت شیمیایی روی سطح سیلیکا پرداخته می شود.

1-3 اهداف اصلاح سطح الکتروودها

مواد الکتروودی ممکن، به طرق مختلفی و برای چندین هدف اصلاح می شوند[2]:

- 1- استفاده از اثرات کاتالیزوری سطح الکتروود های اصلاح شده .
- 2- بهبود حساسیت و گزینش پذیری سطح الکتروود بوسیله واکنشهای شیمیایی اصلاح کننده جهت برهمکنش با آنالیت.
- 3- اصلاح الکتروودها با جفتهای اکسایشی-کاهشی¹ برگشت پذیر با رنگهای متفاوت حالت کاهنده و اکسنده.
- 4- توقف خوردگی فلزات و تهیه مواد نیمه هادی با اصلاح شیمیایی الکتروود.
بطور کلی الکتروودهای اصلاح شده بطور شیمیایی در تهیه غشاهای نفوذ گزین، تهیه لایه نازک، الکترو کاتالیست در منبع تغذیه، سنسورهای آمپرومتری [20-3] و حسگرهای زیستی [15 و 19 و 24-21] بکار برده می شوند. اکثر الکتروودهای اصلاح شده شامل جذب سطحی یا پیوند کووالانسی با آنالیت های گوناگون روی سوبسترای جامد و یا از طریق ایجاد آرایه های تک لایه ای و یا پوشش چند لایه ای همگن با سطح الکتروود در تماس هستند.

1-4 الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

اصطلاح الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به دهه سال 70 هنگامیکه موری¹ و همکارانش به عملکرد سطح الکترود SiO_2 با گروههای آمینی پی بردند، برمی گردد [25]. عملکرد این الکترودها بر حسب ویژگیهای ذاتی اصلاح کننده در واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر بهبود می یابد. الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (CMEs)² الکترودهایی با سطوحی هستند که حد واسط³ یا گروههای عاملی به آنها پیوند شده است. این مواد خاصیت شیمی فیزیکی الکترود را مطابق نیاز ما تغییر میدهند. پیوند بین اصلاح کننده و سطح الکترود به اندازه ای قوی است که در برابر برهمکنش های مکانیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی محلول مورد آزمایش مقاوم است و گسسته نمی شود [26 و 27].

1-5 انواع اصلاح کننده ها

اصلاح کننده های بکار رفته می توانند مواد آلی یا معدنی باشند که از بین اصلاح کننده های معدنی می توان اکسیدهای فلزی⁴ [28-30]، فتالوسیانیدها⁵، پورفیرین های فلزی⁶ [31-35]، سیلیکاها [36-39]، بخار سیلیکا⁷ [40] و سایر اکسیدهای بدست آمده از فرآیندهای سل-ژل [41 و 42]، خاک رس [43 و 44] یا هیدروکسید های دو لایه شده⁸ [45-48] و زئولیت ها⁹ [49-64] را نام برد. بر اساس مکانیسم تهیه، الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به سه گروه بزرگ تقسیم می شوند.

1- Murray
2- Chemically modified electrodes
3- Mediator
4- Metal oxides
5- Metal phtalocyanines
6- Metal porphyrins
7- Fumed silica
8- Layered double hydroxides
9- Zeolites