

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۴۱.۷۱۴۷  
-----  
۸۷/۱۲/۱۷

دانشگاه تهران

پردیس علوم

دانشکده شیمی

کاربرد کولومتریک ولتامتری چرخه ای پیوسته با تبدیل فوریه ی سریع برای  
تعیین مقادیر کمتر از نانو مولار هروئین

نگارش:

اسماعیل حق شناس

اساتید راهنما:

آقای دکتر پرویز نوروزی

آقای دکتر محمد رضا گنجعلی

استاد مشاور:

خانم دکتر فرزانه شمیرانی

کمیته اطلاع رسانی دراز مدت  
توسعه و عمران

۱۳۸۷ / ۸ / ۱۴

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

بهمن ۱۳۸۷

۱۱۰۶۵۴



جمهوری اسلامی ایران  
دانشگاه تهران

شماره \_\_\_\_\_  
تاریخ \_\_\_\_\_  
پیوست \_\_\_\_\_

اداره کل تحصیلات تکمیلی

باسمه تعالی

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب <sup>س</sup> احمد علی حسینی می شوم که مطالب مندرج در این پایان نامه / رساله حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این پژوهش از آنها استفاده شده است ، مطابق مقررات ارجاع و در فهرست منابع و مأخذ ذکر گردیده است. این پایان نامه / رساله قبلاً برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است . در صورت اثبات تخلف ( در هر زمان ) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه از اعتبار ساقط خواهد شد .  
کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به پردیس / دانشکده / مرکز دانشگاه تهران می باشد .

نام و نام خانوادگی دانشجو

امضاء احمد علی حسینی

آدرس : خیابان انقلاب اول خیابان فجر رازی - پلاک ۵ کد پستی : ۱۳۰۴۵/۵۶۸

تلفن : ۶۱۹۷۳۱۴



بنام خدا

دانشگاه تهران

پردیس : علوم

دانشکده : شیمی

گواهی دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

هیات داوران پایان نامه کارشناسی ارشد آقای اسماعیل حق شناس در رشته شیمی گرایش تجزیه

با عنوان :

کاربرد کولومتریک ولتامتری چرخه ای پیوسته با تبدیل فوری<sup>۱</sup> سریع برای تعیین مقادیر کمتر از نانومولار مشتقات مرفین<sup>۲</sup>

در تاریخ ۸۷/۱۱/۳۰

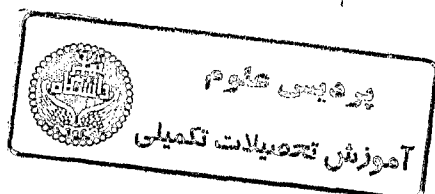
به عدد به حروف

با نمره نهایی : ۱۹/۴ نوزده و چهار دهم تمام

و درجه : عالی ارزیابی نمود.

ردیف	مشخصات هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبۀ دانشگاهی	دانشگاه یا موسسه	امضاء
۱	استاد راهنما	دکتر پرویز نوروزی	استاد	تهران	
	استاد راهنمای دوم (حسب مورد):	دکتر محمدرضا گنجعلی	استاد	تهران	
۲	استاد مشاور:	دکتر فرزانه شمیرانی	استاد	تهران	
۳	استاد مدعو: (داور داخلی)	دکتر حسن سرشتی	استادیار	تهران	
۴	استاد مدعو: (داور داخلی)				
۵	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی پردیس یا دانشکده شیمی:	دکتر حسین مهدوی	دانشیار	تهران	

تذکر: این برگه پس از تکمیل توسط هیات داوران در نخستین صفحه پایان نامه درج می گردد.



تقدیم به کسی که دست های محنتی ناپذیرش،

اراده اش، سینه اش

و محبت های بی دینش تفسیر این اثر است

تقدیم به پدرم

تقدیم به مادر عزیزم

به پاس عاطفه سرشارش

به پاس قلب بزرگش که فریادرس است

و به پاس محبت بی دینش که فروکش نمی کند...

و

تقدیم به همه کسانی که با تمام وجود دوستان دارم.

## چکیده

در این تحقیق از روش ولتامتری چرخه ای پیوسته بر روی میکروالکتروود طلا در مطالعه ی هروئین استفاده شده است. هروئین در بافر فسفات (pH ۲/۱) در پتانسیل ۴۰۰ mv، باعث بالا بردن تغییرات جریان پیک اکسیداسیون طلا در سیستم تزریق جریانی می شود. پاسخ الکتروود بر اساس تبدلات کلی و جزئی بار در سطح و پس از حذف نوفه زمینه بدست می آید. این روش دارای مزایایی است، که عبارتند از: نیازی به حذف اکسیژن در محلول آنالیت ندارد، این روش خیلی سریع است و یک روش مناسب برای تعیین ترکیبات دارویی در روش های کروماتوگرافی است. نسبت سیگنال به نوفه به طور چشم گیری با استفاده از روش تبدیل فوریه ی سریع، حذف جریان زمینه و انتگرال گیری دو بعدی از پاسخ الکتروود در محدوده ی پتانسیلی انتخاب شده، افزایش پیدا می کند. در این تحقیق بعضی از پارامترها از قبیل: سرعت روبش، pH شوینده، زمان و پتانسیل تجمع بهینه شدند.

محدوده ی خطی در این روش  $M \times 10^{-12} - 5 \times 10^{-8}$  و حد تشخیص و حد کمی بودن به ترتیب  $M \times 10^{-12}$  و  $M \times 10^{-12}$  به دست آمد.

کلمات کلیدی: ولتامتری چرخه ای پیوسته، هروئین، میکروالکتروود طلا، سیستم تزریق جریانی، تبدیل فوریه ی سریع.

سپاس می گویم خداوند بزرگ را که انسان را به زیور عقل آراست و از او اندیشیدن خواست. بی شک دانستن و تدبیر کردن مهمترین رسالت آدمی است. چرا که در این راه درمی یابد رازهای وجود را، و می کوشد در راه سپاس گزاردن نعمت بی شمار آن یکتای بی همتا. من بر خود لازم می دانم که پس از خدای بزرگ که بموازه در طول زندگی یار و یاور من بوده اند، از حمایت ها و زحمات اساتید گرانمایه خود، جناب آقای دکتر محمد رضا کجعلی و جناب آقای دکتر پرویز نوروزی که به من منت گذاشتند و با بزرگواری، هدایت این تحقیق را به عهده گرفتند، تشکر نمایم.

از استاد مشاور و گرانمایه سرکار خانم فرزانه شمیرانی به پاس راهنمایی ها و نظرات ارزنده شان سپاسگزاری می نمایم. از محضر استاد بزرگوار جناب آقای دکتر سرشتی که زحمت داوری این پایان نامه را قبول فرمودند کمال قدردانی را دارم. همچنین از دوستان عزیز آقایان: جواد غلامی، علی حمزه پور، محمدرضا مسیری، محمد تقی حسین زاده، علی اکبری صحت و خانم پرندیس دانشگر که در به پایان رساندن این پایان نامه به اینجانب خیلی کمک کردند، نهایت تشکر را دارم.

## فهرست مطالب

خلاصه فارسی

خلاصه انگلیسی

عنوان..... صفحه

فصل اول: مفاهیم الکتروشیمی	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- سل های الکتروشیمیایی	۳
۳-۱- بررسی سرعت واکنش الکتروشیمیایی	۴
۱-۳-۱- واکنش های کنترل شده با انتقال ماده	۴
۱-۱-۳-۱- همرفت	۴
۲-۱-۳-۱- مهاجرت	۵
۳-۱-۳-۱- انتشار	۵
۴-۱- واکنش های کنترل شده با سرعت انتقال الکترون	۷
۵-۱- لایه ی دوگانه ی الکتریکی	۸
۱-۵-۱- مدل هلمهولتز (۱۸۷۹)	۹
۲-۵-۱- مدل گوی چینن (۱۹۱۳-۱۹۱۰)	۱۰
۳-۵-۱- مدل اشترن (۱۹۲۴)	۱۱
۶-۱- ولتامتری	۱۲
۷-۱- ولتامتری چرخه ای (CV)	۱۳
۱-۷-۱- سیستم های برگشت پذیر	۱۶
۲-۷-۱- سیستم های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر	۱۷
۸-۱- میکروالکترودها	۱۸
۹-۱- ولتامتری چرخه ای در میکروالکترودها	۱۹
۱۰-۱- فرایندهای جذب سطحی	۲۰
۱۱-۱- روش های تجزیه ای با برهنه سازی	۲۲
۱-۱۱-۱- ولتامتری با برهنه سازی آندی (ASV)	۲۳



- ۲۴.....ولتامتری با برهنه سازی کاتدی (CSV).....
- ۲۵.....ولتامتری با برهنه سازی جذب سطحی (AdSV).....

## فصل دوم: روش های بهبود سیگنال به نوفه

- ۲۶.....
- ۲۷.....۱-۲- مقدمه.....
- ۲۷.....۲-۲- سیگنال و نوفه.....
- ۲۸.....۳-۲- بزرگی نوفه.....
- ۲۸.....۴-۲- منابع نوفه در تجزیه ی دستگاهی.....
- ۲۹.....۱-۴-۲- نوفه ی شیمیایی.....
- ۳۰.....۲-۴-۲- نوفه ی دستگاهی.....
- ۳۰.....۵-۲- نسبت سیگنال به نوفه.....
- ۳۰.....۶-۲- افزایش نسبت سیگنال به نوفه.....
- ۳۱.....۱-۶-۲- روش سخت افزاری (روش آنالوگ).....
- ۳۱.....۱-۱-۶-۲- اتصال به زمین و حفاظ دار سازی.....
- ۳۱.....۲-۱-۶-۲- فیلتر کردن.....
- ۳۲.....۳-۱-۶-۲- مدولاسیون.....
- ۳۳.....۲-۶-۲- روش نرم افزاری (دیجیتالی).....
- ۳۳.....۱-۲-۶-۲- میانگین گیری از مجموع.....
- ۳۴.....۲-۲-۶-۲- میانگین گیری بوکس کار.....
- ۳۴.....۳-۲-۶-۲- روش تبدیل فوریه.....

## فصل سوم: بخش تجربی

- ۳۶.....
- ۳۷.....۱-۳- معرفی هروئین.....
- ۳۹.....۲-۳- بخش تجربی.....
- ۳۹.....۱-۲-۳- مواد شیمیایی استفاده شده در این آزمایش.....
- ۴۰.....۲-۲-۳- بخش های مختلف سیستم اندازه گیری در تحقیق حاضر.....
- ۴۱.....۱-۲-۲-۳- مخزن نگهداری بافر.....
- ۴۱.....۲-۲-۲-۳- سیستم انتقال محلول (پمپ و لوله های انتقال محلول).....

۴۳	..... سیستم تزریق نمونه ۳-۲-۲-۳
۴۶	..... سل الکتروشیمیایی ۴-۲-۲-۳
۴۷	..... پتانسیواستات ۵-۲-۲-۳
۴۸	..... سیستم پردازش داده ها ۶-۲-۲-۳
۴۹	..... معرفی نرم افزار به کار رفته ۳-۲-۳
۵۱	..... برنامه ی پتانسیل اعمالی ۴-۲-۳
۵۳	..... آماده سازی دستگاهوری، بافر و محلول های هروئین ۵-۲-۳
۵۴	..... بررسی فاکتور های موجود در نرم افزار ۶-۲-۳
۵۴	..... بازه ی زمانی ۱-۶-۲-۳
۵۵	..... تعداد چرخه ها ۲-۶-۲-۳
۵۵	..... Gain و DC Rang ۳-۶-۲-۳
۵۶	..... انتخاب پتانسیل محدوده ی روبش ۴-۶-۲-۳
۵۸	..... مکانیسم کلی واکنش ۷-۲-۳
۶۲	..... نمایش سه بعدی تغییرات ولتاموگرام طلا هنگام تزریق محلول هروئین ۸-۲-۳
۶۵	..... کاهش نوفه، هموارسازی پیک ۹-۲-۳
۶۹	..... <b>فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری</b>
۷۰	..... ۱-۴- بررسی پارامترهای بهینه شده توسط شبیه سازی پدیده ی جذب سطحی دارو
۷۶	..... ۲-۴- بهینه سازی شرایط
۷۷	..... ۱-۲-۴- محدوده ی انتگرال گیری $E_1$ و $E_2$
۸۱	..... ۲-۲-۴- اثر pH محلول شوینده
۸۳	..... ۳-۲-۴- پتانسیل تجمع
۸۴	..... ۴-۲-۴- زمان تجمع
۸۷	..... ۵-۲-۴- سرعت روبش و سرعت جریان شوینده
۹۲	..... ۳-۴- منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص
۹۴	..... ۴-۴- بررسی منحنی کالیبراسیون از لحاظ ایزوترم جذب سطحی
۹۸	..... ۵-۴- دقت

۹۸.....	۴-۵-۱- انحراف استاندارد ( $S_D$ )
۹۹.....	۴-۵-۲- واریانس ( $S_D^2$ )
۹۹.....	۴-۵-۳- انحراف استاندارد نسبی (RSD)
۱۰۰.....	۴-۶- بررسی پایداری پاسخ
۱۰۰.....	۴-۷- مقایسه ی حساسیت این روش با سایر روش های گزارش شده
۱۰۱.....	۴-۸- نتیجه گیری
۱۰۲.....	منابع

## فهرست جداول:

- جدول (۱-۴). اثر pH بر روی پاسخ میکروالکتروود طلا برای محلول  $M \times 10^{-8}$  هروئین..... ۸۳
- جدول (۲-۴). تأثیر پتانسیل و زمان تجمع بر روی ارتفاع سیگنال..... ۸۶
- جدول (۳-۴). تأثیر سرعت روبش و سرعت جریان شوینده بر روی ارتفاع سیگنال..... ۹۱
- جدول (۴-۴). داده های حاصل از ۶ بار تزریق محلول هروئین با غلظت های مختلف..... ۱۰۰
- جدول (۵-۴). مقایسه حساسیت روش های گزارش شده برای اندازه گیری هروئین، با روش ارائه شده در این تحقیق..... ۱۰۱

## فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱). سل الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پتانسیل استاندارد روی..... ۳
- شکل (۲-۱). میدان های انتشاری (a) مسطح و (b) کروی در سطح الکتروود کروی..... ۷
- شکل (۳-۱). لایه ی دوگانه مدل هلمهولتز..... ۹
- شکل (۴-۱). لایه ی دوگانه مدل گوی-چپمن..... ۱۰
- شکل (۵-۱). لایه ی دوگانه مدل اشترن..... ۱۱
- شکل (۶-۱). برنامه پتانسیلی در ولتامتری چرخه ای..... ۱۴
- شکل (۷-۱). ولتاموگرام چرخه ای در سیستم برگشت پذیر..... ۱۴
- شکل (۸-۱). برش غلظت-فاصله در قسمت های مختلف ولتاموگرام، در طی رویش..... ۱۵
- شکل (۹-۱). مقایسه ی ولتاموگرام های (A) برگشت پذیر با شبه برگشت پذیر و (B) شبه برگشت پذیر با برگشت ناپذیر..... ۱۸
- شکل (۱۰-۱). ولتامتری چرخه ای ایده آل برای یک لایه ی سطحی بر روی الکتروود..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱). ولتامتری با برهنه سازی آندی (a) برنامه ی پتانسیل-زمان (b) ولتاموگرام حاصل..... ۲۴
- شکل (۱-۲). نمایش طیف توان نوفه (NPS) و تأثیر فرکانس بر روی انواع نوفه..... ۲۹
- شکل (۲-۲). فیلتر پایین گذر و بالا گذر..... ۳۲
- شکل (۳-۲). میانگین گیری "بوکس کار"..... ۳۴
- شکل (۴-۲). مراحل انجام تبدیل فوریه..... ۳۵
- شکل (۱-۳). ساختار شیمیایی هروئین..... ۳۸
- شکل (۲-۳). متابولیسم هروئین در بدن..... ۳۸
- شکل (۳-۳). دستگاهوری به کار رفته در این تحقیق..... ۴۱
- شکل (۴-۳). پمپ پرستالتیک به کار رفته در این تحقیق..... ۴۲
- شکل (۵-۳). نمای بالایی پمپ پرستالتیک به کار رفته..... ۴۳
- شکل (۶-۳). سیستم تزریق به کار رفته در این تحقیق..... ۴۴
- شکل (۷-۳). نحوه ی عملکرد شیر تزریق ۶ دریچه ای..... ۴۵
- شکل (۸-۳). نمایش پیدایش پیک بر اثر دو بار تزریق محلول هروئین  $10^{-7} M$ ..... ۴۶
- شکل (۹-۳). سل الکتروشیمیایی به کار رفته..... ۴۷
- شکل (۱۰-۳). پتانسیواستات به کار رفته در این تحقیق..... ۴۸

- شکل (۱۱-۳). شمایی از نرم افزار استفاده شده ..... ۴۹
- شکل (۱۲-۳). متغیرهای مختلف موجود در نرم افزار..... ۵۰
- شکل (۱۳-۳). نمایش چهار متغیر زمان، پتانسیل، جریان و درصد تغییرات بار به طور هم زمان..... ۵۱
- شکل (۱۴-۳). برنامه ی پتانسیل اعمال شده به الکتروود کار..... ۵۲
- شکل (۱۵-۳). تأثیر مقدار DC Rang و Gain بر روی شکل ولتاموگرام..... ۵۶
- شکل (۱۶-۳). تأثیر انتخاب اشتباه پتانسیل اولیه و ثانویه بر روی شکل ولتاموگرام چرخه ای طلا در بافر فسفات ۰/۰۵ M با pH ۲/۱..... ۵۷
- کل (۱۷-۳). ولتاموگرام چرخه ای طلا در بافر فسفات ۰/۰۵ M با pH ۲/۲..... ۵۹
- شکل (۱۸-۳). چگونگی جابه جایی مولکول های جذب شونده با مولکول های حلال در سطح الکتروود..... ۵۹
- شکل (۱۹-۳). جایگزینی هروئین به جای مولکول های آب، بر روی سطح طلا..... ۶۰
- شکل (۲۰-۳). نمایش تغییرات جریان و تغییرات بار ایجاد شده بر روی ولتاموگرام چرخه ای طلا در بافر فسفات ۰/۰۵ M با pH ۲/۱ در اثر جذب سطحی هروئین..... ۶۱
- شکل (۲۱-۳). شکل صفحه ی اصلی نرم افزار پس از سه بار تزریق محلول هروئین  $10^{-7}M$ ..... ۶۲
- شکل (۲۲-۳). نمایی از صفحه پس از انتخاب گزینه ی Response..... ۶۳
- شکل (۲۳-۳). گزینه های مربوط به نمایش سه بعدی و دو بعدی ولتاموگرام و چگونگی نمایش آن ها در راستای محورها..... ۶۴
- شکل (۲۴-۳). شکل سه بعدی ولتاموگرام پیوسته ی حاصل از دو بار تزریق محلول هروئین  $10^{-7}M$  ... ۶۴
- شکل (۲۵-۳). نمودار سه بعدی حاصل از دو بار تزریق محلول هروئین  $10^{-7}M$  پس از کسر جریان زمینه..... ۶۵
- شکل (۲۶-۳). نمایی از پنجره ی Smoothing در برنامه ی نرم افزاری برای کاهش نوفه..... ۶۶
- شکل (۲۷-۳). نمایش سه پیک قبل و بعد از هموار سازی..... ۶۷
- شکل (۲۸-۳). تأثیر انتخاب مقدار بالای فرکانس برش..... ۶۷
- شکل (۲۹-۳). نمایش داده های آزمایشی پس از انتقال به نرم افزار اکسل..... ۶۸
- شکل (۱-۴). تأثیر زمان تجمع و غلظت دارو بر غلظت سطحی الکتروود..... ۷۱
- شکل (۲-۴). نمایش سه بعدی تأثیر زمان تجمع و غلظت دارو بر غلظت سطحی الکتروود توسط شیبه سازی..... ۷۳
- شکل (۳-۴). تأثیر پتانسیل و زمان تجمع بر مقدار بار جابه جا شده ( $\Delta Q$ ) توسط شیبه سازی..... ۷۴

- شکل (۴-۴). تأثیر زمان تجمع و غلظت دارو بر میزان پوشش سطحی الکتروود ( $\theta$ ) توسط شبیه سازی ۷۵..
- شکل (۵-۴). تأثیر مقدار زمان تجمع بر حساسیت و محدوده ی خطی منحنی کالیبراسیون توسط شبیه سازی ۷۶.....
- شکل (۶-۴). نمایش دوبعدی تغییرات بار جابه جا شده با کسر جریان زمینه در پتانسیل های مختلف ... ۷۷
- شکل (۷-۴). تأثیر پتانسیل های محدوده ی انتگرال گیری بر روی ارتفاع پیک های حاصل از تزریق محلول هروئین ..... ۷۸
- شکل (۸-۴). تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی انتخاب محدوده ی انتگرال گیری ..... ۷۹
- شکل (۹-۴). نمایش دوبعدی ولتاموگرام قبل و بعد از تزریق محلول  $2 \times 10^{-8} M$  هروئین ..... ۸۰
- شکل (۱۰-۴). تأثیر تداخل مناطق مثبت و منفی بار جابه جا شده بر روی ارتفاع پیک حاصل از جذب سطحی طلا ..... ۸۱
- شکل (۱۱-۴). نمایش ولتاموگرام چرخه ای طلا در بافر فسفات  $0.05 M$  با pH های مختلف ..... ۸۲
- شکل (۱۲-۴). تأثیر pH بر روی شکل و ارتفاع پیک های حاصل از تزریق محلول هروئین  $2 \times 10^{-8} M$  ..... ۸۳
- شکل (۱۳-۴). تأثیر (a) پتانسیل تجمع و (b) زمان تجمع بر ارتفاع پیک های حاصل از تزریق محلول هروئین  $2 \times 10^{-8} M$  ..... ۸۵
- شکل (۱۴-۴). تأثیر زمان تجمع بر پهنای و ارتفاع پیک های حاصل از تزریق محلول هروئین  $2 \times 10^{-8} M$  ..... ۸۷
- شکل (۱۵-۴). تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی ولتاموگرام چرخه ای طلا در بافر فسفات  $0.05 M$  با pH ۲/۱ ..... ۸۸
- شکل (۱۶-۴). آثار (a) همرفت و (b) نفوذ بر نیم رخ غلظتی نمونه در سیستم تزریق جریانی ..... ۸۹
- شکل (۱۷-۴). تأثیر سرعت جریان شوینده بر پهنای و ارتفاع پیک های حاصل از سه بار تزریق محلول هروئین  $2 \times 10^{-8} M$  در بافر فسفات  $0.05 M$  با pH ۲/۱ ..... ۹۰
- شکل (۱۸-۴). بررسی تأثیر سرعت روبش و سرعت جریان شوینده بر روی سیگنال حاصل از محلول  $2 \times 10^{-8} M$  هروئین ..... ۹۲
- شکل (۱۹-۴). منحنی کالیبراسیون مربوط به هروئین در شرایط بهینه ی آزمایشی ..... ۹۴
- شکل (۲۰-۴). تأثیر مقدار n بر روی نمودار ایزوترم جذب سطحی در غلظت های بالا ..... ۹۶
- شکل (۲۱-۴). مقدار بار جابه جا شده ( $\Delta Q$ ) بر حسب غلظت محلول هروئین ..... ۹۷
- شکل (۲۲-۴). نمودار  $\log \Delta Q$  بر حسب  $\log C$  برای محلول هروئین ..... ۹۸

# فصل اول

## مفاهیم الکتروشیمیایی



شیمی الکتروآنالیتیکی گروهی از روش های تجزیه ی کمی را در بر می گیرد که بر اساس خواص الکتریکی محلولی از آنالیت که قسمتی از یک سلول الکتروشیمیایی را تشکیل می دهد، استوارند [۱]. به عبارتی دیگر الکتروشیمی پدیده های شیمیایی را شامل می شود که همراه با جدایش بار است. اغلب این جدایی بارها، به انتقال بار منجر می شود که می تواند به صورت هموژن در محلول یا هتروژن در سطح الکتروده رخ دهد. در حقیقت برای خنثی بودن الکتریکی معمولاً دو یا چند نیم واکنش انتقال الکترونی در جهت های مخالف انجام می شود. به جز واکنش های ردوکس هموژن، این نیم واکنش ها از یکدیگر جدا شده اند و معمولاً در الکترودهای متفاوت شناور در محلول، در یک سل اتفاق می افتد. الکتروشیمی محدوده ی وسیع و متفاوتی از پدیده های شیمیایی و فیزیکی را شامل می شود که عبارتند از شیمی باتری، فتوسنتز، الکترودهای یون گزین، ولتامتری، کولومتری و... علم الکتروشیمی در واقع بسیاری از فرایندهای مختلف دیگر (نظیر خوردگی)، ابزارهای متنوع (نظیر صفحات نمایش رنگی، حسگرهای الکتروشیمیایی، پیل ها و سلول های سوختی)، و کاربرد های صنعتی (نظیر آبکاری فلزات و یا تولید انبوه فلز آلومینیوم، کلر و سود) را شامل می شود [۲].

در این سیستم ها، یک محرک به سیستم اعمال شده و پاسخ آن بررسی می شود. تفاوت اساسی در سیستم های مختلف الکتروشیمیایی نوع محرک و پاسخ سیستم است. در الکتروشیمی، محرک معمولاً یک جریان الکتریکی است و کمیت های الکتریکی نظیر شدت جریان، پتانسیل و مقدار بار جابه جا شده به منزله ی پاسخ سیستم اندازه گیری می شوند. در نهایت بین این کمیت ها با پارامترهای شیمیایی، ارتباط برقرار می شود [۳].

روش های الکتروشیمیایی انواع مختلفی دارند. معمولاً نوع محرک به کار رفته در اندازه گیری های کمی تجزیه ای، در انواع مختلف روش های الکتروشیمی تجزیه ای باعث تمایز آن ها شده است. بر این اساس دو نوع اصلی از اندازه گیری های الکتروشیمیایی تجزیه، روش های پتانسیومتری و روش های پتانسیواستایی می باشند. روش های پتانسیومتری (روش های جریان صفر) بر روابط ترمودینامیکی استوار هستند، که اساسی ترین رابطه ی حاکم بر روش های پتانسیومتری رابطه ی مشهور نرنست است. روش های پتانسیواستایی بر وضعیت پویا (جریان غیر صفر) استوارند.

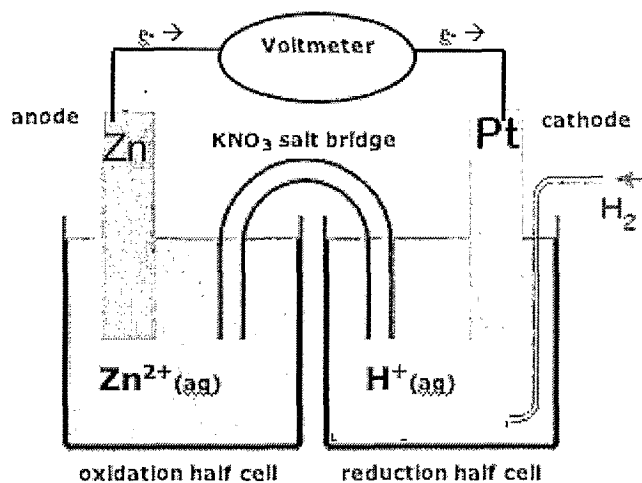
سیستم های با پتانسیل کنترل شده از گزینش پذیری بالایی در مورد گونه های الکتروفعال برخوردارند، حساسیت بالا و محدوده ی خطی وسیعی دارند. این روش ها در عین حال، اندازه گیری در محیط های متحرک مانند انواع کروماتوگرافی و الکتروفورز را میسر می سازند [۴].

## ۱-۲- سل های الکتروشیمیایی

سل ها جایگاه واکنش های الکتروشیمیایی می باشند. هر سل از دو نیم سل تشکیل شده است. هر نیم سل نیز به نوبه ی خود از یک قسمت هادی به نام الکتروود تشکیل می شود که در محلولی از یک الکتروولیت مناسب شناور است. برای برای برقراری ارتباط بین دو نیم سل و ایجاد مداری پیوسته جهت عبور جریان باید:

- دو الکتروود را از طریق یک مدار در بیرون سل به هم مربوط ساخت.

- الکتروولیت های دو نیم سل را (در صورت متفاوت بودن از نظر ترکیب شیمیایی) طوری با هم مربوط ساخت که بدون اختلاط با یکدیگر، ارتباط الکتریکی بین دو نیم سل، از طریق جابه جایی یون های مناسب، فراهم گردد. این امر با استفاده از دیواره های متخلخل و یا پل های نمکی، انجام پذیر است. در تمامی سل ها، الکتروودی که در آن واکنش احیا انجام می گیرد کاتد نامیده می شود و الکتروودی که جایگاه اکسیداسیون است آند نام دارد. در اغلب موارد ممکن است تنها واکنش مربوط به یکی از نیم سل ها از دیدگاه تجزیه ای مورد توجه قرار گیرد. چنین نیم سلی را نیم سل کار و الکتروود شناور در آن را الکتروود کار می نامند. در این حالت، نیم سل دیگر را نیم سل مخالف یا کمکی و الکتروود شناور در آن را الکتروود مخالف یا کمکی تشکیل می دهد [۶و۵]. شکل (۱-۱) سل الکتروشیمیایی مربوط به اندازه گیری پتانسیل استاندارد روی را نشان می دهد.



شکل (۱-۱). سل الکتروشیمیایی برای اندازه گیری پتانسیل استاندارد روی.

### ۱-۳- بررسی سرعت واکنش الکتروشیمیایی

فرآیند الکترودی شامل انتقال گونه های الکتروفعال از درون محلول به سطح الکتروود، انتقال الکترون در حدها فصل الکتروود- محلول و انتقال بر عکس محصول به درون محلول می باشد. ولی این در حالی است که بسیاری از فرآیندهای الکترودی مسیرهای پیچیده تری را طی می کنند. به عنوان مثال این فرایندها می توانند شامل انواع مختلف فرآیندهای شیمیایی و سطحی شوند، که می توانند پیش از فرآیند واقعی انتقال الکترون (فرآیندهای مقدم) و یا بعد از آن (فرآیندهای مؤخر) صورت گیرند. هر چه سرعت واکنش الکتروشیمیایی بیشتر باشد، میزان جریان اندازه گیری شده زیاد تر خواهد بود. به طور کلی سرعت واکنش الکترودی توسط دو عامل کنترل می شود، که یکی عامل انتقال گونه واکنش دهنده به سطح الکتروود و دومین عامل، انتقال الکترون در حد فاصل الکتروود- محلول می باشد. هر یک از این دو فرآیند که سرعت کمتری داشته باشند، کنترل کننده ی سرعت کل فرآیند الکتروشیمیایی می باشند.

### ۱-۳-۱- واکنش های کنترل شده با انتقال ماده

وقتی واکنش کلی کاملاً به وسیله ی سرعت رسیدن گونه ی الکتروفعال به سطح الکتروود کنترل می شود، گفته می شود که جریان به وسیله ی انتقال ماده محدود می گردد. چنین واکنش هایی را واکنش های نرنستی یا برگشت پذیر می نامند. در طی واکنش های الکترودی غلظت گونه های الکتروفعال دچار تغییر می شود. در این حالت اکسید کننده در کاتد و احیا کننده در آند مصرف شده و به ترتیب احیا کننده و اکسید کننده به جای آن ها تولید می شوند. در نتیجه ادامه ی عبور جریان بین دو نیم سل در یک سل، به شرطی ممکن است که به کمک پدیده های انتقال ماده، جای گونه های الکتروشیمیایی مصرف شده در واکنش الکترودی پر شود و گونه های تولید شده از واکنش های الکترودی نیز از سطح الکتروود دور شوند. انتقال ماده در درون محلول طی سه مکانیسم انجام می شود:

#### ۱-۳-۱-۱- همرفت<sup>۱</sup>

واکنش دهنده ها می توانند توسط عوامل فیزیکی مانند: به هم زدن محلول، چرخش الکتروود، جریان محلول، اختلاف دما و چگالی و.... به سطح الکتروود آورده یا از سطح آن دور شوند. این عوامل به طور

---

<sup>۱</sup> Convection

## فصل اول: مفاهیم الکتروشیمی

کلی همرفت نامیده می شوند. همرفت موجب سریع تر شدن جابه جایی ماده در درون محلول و در نتیجه افزایش جریان می شود ولی تأثیری بر روند انتقال ماده در درون لایه ی انتشار ندارد. با زیاد شدن همرفت، ضخامت لایه انتشار کاهش یافته و در نتیجه جریان افزایش می یابد.

### ۱-۳-۱- مهاجرت<sup>۱</sup>

فرایندی که توسط آن یون ها تحت نفوذ یک میدان الکتروستاتیکی به حرکت در می آیند، مهاجرت نامیده می شود. یون ها در محلول مسئول انتقال بار الکتریکی و عبور جریان در محلول هستند. این امر مستلزم جابه جایی یون ها در داخل محلول به هنگام کارکرد سل می باشد به طوری که آنیون ها، هم جهت با الکترون های مدار خارجی حرکت می کنند و کاتیون ها در خلاف جهت حرکت آنیون ها در داخل محلول جابه جا می شوند. بنابراین در جریان مهاجرت، آنیون ها به سوی آند و کاتیون ها به سوی کاتد حرکت می کنند. تمام یون های موجود در الکترولیت یک سل در انتقال جریان از طریق مهاجرت شرکت می کنند ولی همه ی آن ها پس از رسیدن به مجاورت الکتروود الزاماً در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی کنند و تنها یون هایی در فرایند انتقال بار شرکت می کنند که پتانسیل الکتروود برای اکسیداسیون و احیای آن ها کافی باشد.

### ۱-۳-۱- انتشار<sup>۲</sup>

هر زمان اختلاف غلظت بین دو ناحیه از یک محلول به وجود آید، مانند زمانی که گونه ای در سطح کاتد کاهیده می شود (یا در سطح آند اکسید می شود)، یون ها یا مولکول ها به علت انتشار، از ناحیه ی غلیظ تر به ناحیه ی رقیق تر حرکت می کنند. سرعت انتشار  $dc/dt$  با رابطه ی زیر داده می شود:

$$\frac{dc}{dt} = k(C - C_0) \quad (1-1)$$

که در آن  $C$  غلظت واکنش دهنده در توده ی محلول،  $C_0$  غلظت تعادلی در سطح الکتروود و  $k$  ثابت تناسب است.

باید دانست که انتقال ماده تحت تأثیر انتشار منحصراً در داخل لایه ی انتشار، که در اطراف الکتروود قرار دارد، انجام می گیرد. و ضخامت آن تابع غلظت ترکیب شرکت کننده در واکنش الکتروودی،

<sup>1</sup> Migration

<sup>2</sup> Diffusion