

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه ایلام  
دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی (تجزیه)

اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری‌سازی جذبی

و

اندازه‌گیری آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین به روش ولتامتری عاری‌سازی جذبی

توسط:

کبری خدارحمیان

استاد راهنما:

دکتر شهریار عباسی

استاد مشاور:

دکتر رضا تبارکی

شهریور ۱۳۸۹

به نام خدا

اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری سازی جذبی  
و  
اندازه گیری آنتی بیوتیک پنی سیلین به روش ولتامتری عاری سازی جذبی

توسط:

کبری خدارحمیان

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم  
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (تجزیه)

از دانشگاه ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۸۹/۷/۱۷ توسط هیات داوران زیر ارزیابی و با درجه ۲۴ به تصویب نهایی رسید.

دکتر شهریار عباسی، دانشیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیات داوران).....

دکتر رضا تبارکی، استادیار گروه شیمی (مشاور).....

دکتر فهیمه جلالی، دانشیار گروه شیمی دانشگاه رازی کرمانشاه (داور).....

دکتر علی دانشفر، استادیار گروه شیمی (داور).....

شهریور ۱۳۸۹

اندیشه آدمی مسیر عرش می پیماید و مسیرش را بر پهنای فرش روشنی می بخشد. انسان از ریشه هایش سر  
بر می کشد و در والاترین درجات قدر دان زحمات عزیزانی است که صبورانه بی تابی هایش را تاب آورده  
اند. به پاس زحمات و محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کنند این برگ سبز تقدیم می شود به:

پدر بزرگوارم:

که تفکر و الایش شوق آموختن، دستان پر تلاش ایستادن و چهره مصمم او جرات حرکت را به من  
آموخت.

مادر مهربانم:

که درخت زندگی ام در سایه سار محبت و مهربانی اش آبیاری گردیده و به بار نشست.

برادران و خواهر عزیزم:

پشتوانه های زندگیم، امید دهندگان فردایم، بزرگ یاورانم در افق ناپیدای زندگی

و تمام کسانی که دوستان دارم.

پروردگارا:

هر کجا نتیجه‌ای امیدنش به بار نشسته، رویای مهر تو بر جاست و من دنباله رویی بیش نیستم و مگر می‌شود بی‌مدد تو...  
مگر نه این که رسالتان جز این است که ذره ذره‌ها را جستجو کنیم تا بنماییم ذره‌ای، هستیم در برابر عظمت تو، پس از تو مددی گیریم  
و تو را سپاس می‌گوییم.

مصدق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فرهیخته و فرزانه،  
استاد راهنمای عزیز و بزرگوارم، دکتر عباسی که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی  
بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده بارور ساختند، تقدیر و  
تشکر نمایم.

از استاد محترم دکتر تبارکی که زحمت مشاوره پایان نامه را به عهده داشتند تشکر می‌نمایم.  
از استاد گرامی خانم دکتر جلالی و استاد بزرگوار دکتر دانشفر که زحمت خواندن پایان نامه و  
داوری آن را متقبل شدند تشکر می‌نمایم. همچنین از تمامی اساتید بزرگواری که در طول دوره  
کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاگردیشان را داشتم، خالصانه و صمیمانه تشکر می‌نمایم.  
از کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های شیمی و کارمندان محترم دانشکده هم کمال تشکر را  
دارم.

لطف و مهربانی دوستان و همکلاسی‌های عزیزم نصیبی پور، کیان مهر، نجفی و ناصری را هم  
سپاس گفته و قدردان زحماتشان هستم.

## چکیده

در بخش اول این پروژه، مقادیر جزئی یون‌های سرب (II) و کادمیوم (II) با توجه به قابلیت جذب کمپلکس‌های آن‌ها با لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول بر روی الکتروود قطره جیوه آویزان به صورت هم‌زمان اندازه‌گیری شدند. اثر متغیرهای مختلف از جمله pH، غلظت لیگاند ۲-مرکاپتوبنزوتیازول، پتانسیل جمع آوری، زمان جمع آوری و سرعت روبش پتانسیل مورد بررسی قرار گرفتند. جریان پیک کمپلکس‌های سرب و کادمیوم به ترتیب در دامنه غلظتی ۰/۵-۷۰/۰ و ۰/۲-۳۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای زمان جذب ۱۶۰ ثانیه، با غلظت این فلزات متناسب است. حد تشخیص برای سرب و کادمیوم به ترتیب ۰/۰۱ و ۰/۰۱۷ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه‌گیری ۳۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر از سرب و کادمیوم به ترتیب ۲/۰۶ و ۱/۳۱ درصد بود. روش مذکور برای اندازه‌گیری سرب و کادمیوم به صورت رضایت بخشی در نمونه‌های غذایی و آب به کار برده شد.

در بخش دوم این پروژه یک روش حساس و انتخابی برای اندازه‌گیری آنتی بیوتیک پنی سیلین به کار برده شد. اساس کار جمع آوری جذبی پنی سیلین روی الکتروود قطره جیوه آویزان و احیا آن در مرحله عاری سازی می‌باشد. اثر متغیرهای مختلف از جمله pH، پتانسیل جمع آوری، زمان جمع آوری و سرعت روبش پتانسیل روی حساسیت و گزینش پذیری روش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بهینه برای اندازه‌گیری این آنتی بیوتیک، pH=۷/۵ (بافر بوراتی) و پتانسیل جذب ۰/۲-ولت به دست آمد. تحت این شرایط بهینه پیک جریان ۰/۴۲-ولت با غلظت پنی سیلین در گستره غلظتی ۲/۱۳-۰/۰۰۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر برای زمان جذب ۱۰۰ ثانیه متناسب بوده و حد تشخیص ۰/۰۰۰۷۱۷ میکروگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه‌گیری از پنی سیلین با غلظت‌های ۰/۰۵ و ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر به ترتیب ۲/۵۵ و ۲/۰۶ درصد به دست آمد. روش مذکور برای اندازه‌گیری پنی سیلین به صورت رضایت بخشی در نمونه‌های مختلف دارویی و زیستی به کار برده شد.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جداول.....	(ز)
فهرست شکل ها.....	(س)
<b>فصل اول (مقدمه‌ای بر الکتروشیمی)</b>	
۱-۱- روش های الکتروشیمیایی.....	۳
۲-۱- ولتامتری.....	۳
۱-۲-۱- روش های مورد استفاده در ولتامتری.....	۵
۲-۲-۱- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل.....	۶
۳-۲-۱- ولتامتری چرخه ای.....	۷
۴-۲-۱- پالس پلاروگرافی نرمال و تفاضلی.....	۹
۵-۲-۱- پلاروگرافی با جریان متناوب (ac پلاروگرافی).....	۱۱
۶-۲-۱- الکتروشیمی با استفاده از روش های ولتامتری عاری سازی.....	۱۲
۷-۲-۱- ولتامتری عاری سازی آندی.....	۱۴
۸-۲-۱- ولتامتری عاری سازی جذبی.....	۱۷
۹-۲-۱- ولتامتری عاری سازی کاتدی.....	۱۸
۱۰-۲-۱- مزایای روش های ولتامتری.....	۱۸
<b>فصل دوم ( تاریخچه، اهمیت و کاربردهای سرب، کادمیوم و آنتی بیوتیک پنی سیلین)</b>	
۱-۲- سرب.....	۱۹
۱-۱-۲- تاریخچه و پیدایش.....	۱۹
۲-۱-۲- خصوصیات قابل توجه.....	۲۰
۳-۱-۲- کاربردها.....	۲۰
۴-۱-۲- هشدارها.....	۲۱
۲-۲- کادمیوم.....	۲۳
۱-۲-۲- تاریخچه و پیدایش.....	۲۳
۲-۲-۲- خصوصیات قابل توجه.....	۲۳

۲۴	۳-۲-۲- کاربردها.....
۲۴	۴-۲-۲- هشدارها.....
۲۵	۳-۲- پنی سیلین.....
۲۵	۱-۳-۲- تاریخچه و پیدایش.....
۲۶	۲-۳-۲- خصوصیات قابل توجه.....
۲۶	۳-۳-۲- کاربردها.....
۲۷	۴-۳-۲- هشدارها.....
<b>فصل سوم (مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم و اندازه گیری پنی سیلین)</b>	
۲۸	
۲۸	۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....
۳۴	۲-۳- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری آنتی بیوتیک پنی سیلین.....
۳۷	<b>فصل چهارم (اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری سازی جذبی)</b>
۳۷	۱-۴- وسایل و دستگاه های مورد استفاده.....
۳۸	۲-۴- مواد و معرف های شیمیایی مورد استفاده.....
۳۸	۳-۴- تهیه محلول های مورد نیاز.....
۳۹	۴-۴- تعیین هم زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در سطح الکتروود قطره جیوه آویزان.....
۳۹	۱-۴-۴- انتخاب مدل شیمیایی مناسب برای اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....
۴۰	۲-۴-۴- روش کار برای اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....
۴۱	۳-۴-۴- مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی.....
۴۲	۴-۴-۴- بررسی اثر الکتروولت کمکی و pH.....
۴۴	۵-۴-۴- بررسی اثر غلظت لیگاند ۲- مرکاپتوبنزوتیازول.....
۴۵	۶-۴-۴- بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ.....
۴۷	۷-۴-۴- بررسی اثر زمان جذب.....
۴۸	۸-۴-۴- بررسی سرعت رویش پتانسیل.....
۵۰	۹-۴-۴- رسم منحنی کالیبراسیون.....
۵۳	۱۰-۴-۴- دقت و حد تشخیص روش.....



۵۴.....	۱۱-۴-۴- بررسی اثر مزاحمت ها.....
۵۶.....	۱۲-۴-۴- اندازه گیری سرب و کادمیوم در نمونه های حقیقی.....
۵۸.....	۱۳-۴-۴- مقایسه حساسیت روش پیشنهاد شده با دیگر روش های گزارش شده.....
۵۹.....	۱۴-۴-۴- بحث و نتیجه گیری.....
۵۹.....	۱۴-۴-۴- روش و واکنش به کار رفته.....
۶۰.....	۱۵-۴-۴- نتایج حاصل از بهینه سازی.....
۶۳	<b>فصل پنجم (اندازه گیری آنتی بیوتیک پنی سیلین به روش ولتامتری عاری سازی جذبی)</b>
۶۳.....	۱-۵- وسایل و دستگاه های مورد استفاده.....
۶۳.....	۲-۵- مواد و معرف های شیمیایی مورد استفاده.....
۶۴.....	۳-۵- تهیه محلول های مورد نیاز.....
۶۴.....	۴-۵- تعیین پنی سیلین به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در سطح الکتروود قطره جیوه آویزان.....
۶۴.....	۱-۴-۵- انتخاب مدل شیمیایی مناسب برای اندازه گیری پنی سیلین.....
۶۵.....	۲-۴-۵- روش کار برای اندازه گیری پنی سیلین.....
۶۶.....	۳-۴-۵- مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی.....
۶۷.....	۴-۴-۵- بررسی اثر الکتروولیت کمکی و pH.....
۶۸.....	۵-۴-۵- بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ.....
۷۰.....	۶-۴-۵- بررسی اثر زمان جذب.....
۷۱.....	۷-۴-۵- بررسی سرعت رویش پتانسیل.....
۷۳.....	۸-۴-۵- رسم منحنی کالیبراسیون.....
۷۵.....	۹-۴-۵- دقت و حد تشخیص روش.....
۷۵.....	۱۰-۴-۵- بررسی اثر مزاحمت ها.....
۷۷.....	۱۱-۴-۵- اندازه گیری پنی سیلین در نمونه های حقیقی.....
۷۹.....	۱۲-۴-۵- مقایسه حساسیت روش پیشنهاد شده با دیگر روش های گزارش شده.....
۸۰.....	۱۳-۴-۵- بحث و نتیجه گیری.....
۸۰.....	۱۴-۴-۵- روش و واکنش به کار رفته.....
۸۱.....	۱۵-۴-۵- نتایج حاصل از بهینه سازی.....
۸۳.....	<b>فهرست منابع.....</b>

## فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول (۱-۴) مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی برای اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....	۴۱
جدول (۲-۴) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک ها.....	۴۳
جدول (۳-۴) تأثیر غلظت لیگاند ۲- مرکاپتوبنزوتیازول بر روی شدت جریان پیک ها.....	۴۴
جدول (۴-۴) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک ها.....	۴۶
جدول (۵-۴) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک ها.....	۴۷
جدول (۶-۴) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک ها.....	۴۹
جدول (۷-۴) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری سرب.....	۵۰
جدول (۸-۴) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری کادمیوم.....	۵۱
جدول (۹-۴) انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری سرب و کادمیوم.....	۵۴
جدول (۱۰-۴) بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های همراه در اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....	۵۵
جدول (۱۱-۴) اندازه گیری سرب و کادمیوم در نمونه های حقیقی مختلف.....	۵۷
جدول (۱۲-۴) مقایسه حساسیت روش پیشنهاد شده با دیگر روش های گزارش شده.....	۵۸
جدول (۱-۵) مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی برای اندازه گیری پنی سیلین.....	۶۶
جدول (۲-۵) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک.....	۶۷
جدول (۳-۵) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....	۶۹
جدول (۴-۵) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک.....	۷۰
جدول (۵-۵) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک.....	۷۲
جدول (۶-۵) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری پنی سیلین.....	۷۳
جدول (۷-۵) انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری پنی سیلین.....	۷۵
جدول (۸-۵) بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های همراه در اندازه گیری پنی سیلین.....	۷۶
جدول (۹-۵) اندازه گیری پنی سیلین در نمونه های دارویی مختلف.....	۷۸
جدول (۱۰-۵) اندازه گیری پنی سیلین در نمونه بیولوژیکی ادرار.....	۷۸

---

جدول (۵-۱۱) مقایسه حساسیت روش پیشنهاد شده با دیگر روش های گزارش شده.....۷۹

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) نمونه‌ای از ولتاموگرام با روبش خطی پتانسیل.....	۷
شکل (۲-۱) برنامه پتانسیل- زمان در ولتامتری چرخه‌ای.....	۸
شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای برای سیستم‌های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر (ج) برگشت ناپذیر.....	۸
شکل (۴-۱) برنامه پتانسیل به کار رفته (بالا) و پلاروگرام‌های به دست آمده (پایین) برای پالس پلاروگرافی نرمال (الف) و پالس پلاروگرافی تفاضلی (ب).....	۱۰
شکل (۵-۱) برنامه پتانسیل به کار رفته و (ب) $\Delta C$ پلاروگرام حاصل برای محلول $10^{-6}$ مولار $Cd^{2+}$ در حضور الکترولیت $KIO_3$ (۰/۰۱ مولار).....	۱۲
شکل (۶-۱) ولتامتری با عاری سازی آندی: (الف) برنامه پتانسیل- زمان (ب) ولتاموگرام حاصل.....	۱۶
شکل (۷-۱) مراحل پیش تغلیظ و عاری سازی در اندازه‌گیری با عاری سازی پس از جذب سطحی یک یون فلزی ( $M^{n+}$ ) در حضور یک عامل کی لیت کننده مناسب (L).....	۱۷
شکل (۱-۴) ولتاموگرام عاری سازی جذبی لیگاند، فلزها و کمپلکس آن‌ها.....	۴۰
شکل (۲-۴) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها.....	۴۳
شکل (۳-۴) تأثیر غلظت لیگاند ۲- مرکاپتوبنزوتیازول بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها.....	۴۵
شکل (۴-۴) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها.....	۴۶
شکل (۵-۴) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها.....	۴۸
شکل (۶-۴) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها.....	۴۹
شکل (۷-۴) منحنی کالیبراسیون برای سرب (II) در دامنه غلظتی ۰/۵-۷۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر.....	۵۱
شکل (۸-۴) منحنی کالیبراسیون برای کادمیوم (II) در دامنه غلظتی ۰/۲-۳۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر.....	۵۲
شکل (۹-۴) ولتاموگرام‌های جذبی حاصل از افزایش غلظت‌های متفاوتی از یون‌های سرب و کادمیوم.....	۵۲
شکل (۱۰-۴) ساختار لیگاند ۲- مرکاپتوبنزوتیازول.....	۵۹
شکل (۱۱-۴) ساختار کمپلکس سرب و کادمیوم تشکیل شده با لیگاند ۲- مرکاپتوبنزوتیازول.....	۶۰

شکل (۱-۵) ولتاموگرام عاری سازی جذبی پنی سیلین.....	۶۵
شکل (۲-۵) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک.....	۶۸
شکل (۳-۵) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....	۶۹
شکل (۴-۵) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک.....	۷۱
شکل (۵-۵) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک.....	۷۲
شکل (۶-۵) منحنی کالیبراسیون برای پنی سیلین در دامنه غلظتی ۰/۰۰۷-۲/۱۳ میکروگرم بر میلی لیتر.....	۷۴
شکل (۷-۵) ولتاموگرامهای جذبی حاصل از افزایش غلظت‌های متفاوتی از پنی سیلین.....	۷۴
شکل (۸-۵) ساختار پنی سیلین.....	۸۰

## فصل اول

### مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

الکتروشیمی<sup>۱</sup> تجزیه‌ای که در سال‌های اخیر، به عنوان شاخه‌ای با دو ویژگی بنیادی و کاربردی از شیمی تجزیه، در مقایسه با سایر شاخه‌های آن رشد سریع و چشم‌گیری داشته است به بررسی پدیده‌های شیمیایی و الکتریکی و همچنین قوانین حاکم بر اثرات متقابل بین آن‌ها می‌پردازد. الکتروشیمی مطالعه پدیده‌هایی (فیزیکی یا شیمیایی) است که در نتیجه تماس یک هدایت کننده الکترونی (اکثرأ فلزات) و یک هدایت کننده الکترولیتی (الکترولیت‌ها) رخ می‌دهند. مجموعه حاصل از تماس این دو نوع هدایت کننده و یک الکتروود یک نیم پیل نام دارد. دو الکتروود و یا دو نیم پیل، که با وارد کردن دو هدایت کننده الکترونی (هم جنس و یا غیر هم جنس) تشکیل می‌شوند و الکترولیت‌های آن‌ها نیز توسط یک الکترولیت محلول به هم مربوط می‌شوند، می‌توانند یک پیل و یا یک سلول الکترولیز را تشکیل دهند. اگر دو مجموعه فوق از هم مجزا باشند، جریانی نخواهد گذشت و این هدایت کننده‌های الکترونی با الکترولیت‌هایی که در آن غوطه ور شده‌اند به حالت تعادل باقی خواهند ماند. مطالعه این تعادل به ترمودینامیک الکتروشیمی مربوط می‌گردد.

اگر بر عکس هدایت کننده‌های الکترونی فوق به یکدیگر مربوط شوند، از دو الکتروود جریانی خواهد گذشت که دارای جهت کاملاً مشخصی می‌باشد و این مجموعه را مولد یا پیل می‌خوانند. چنانچه مولد دیگری در جهت مخالف مدار بالا قرار دهند، می‌توان جریانی در جهت مخالف از مجموعه بالا گذراند و در این صورت مجموعه اول به عنوان یک گیرنده (سلول الکترولیز) عمل خواهد کرد و نوع واکنش‌ها نیز هنگام الکترولیز تغییر خواهد کرد. در چنین مواردی در هیچ

---

<sup>۱</sup>Electrochemistry

<sup>۲</sup>Electrolyte

لحظه‌ای تعادل برقرار نبوده بلکه واکنش دائماً در حال پیشرفت است و لذا مطالعه پدیده‌های فوق به سینتیک الکتروشیمی مربوط می‌گردد. بنابراین مطالعه ترمودینامیک و سینتیک در الکتروشیمی دو قسمت اصلی فرآیندهای الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهند که در زیر به آن‌ها اشاره می‌کنیم.

الف) ترمودینامیک و سینتیک الکترولیت‌ها:

در قسمت سینتیک معمولاً خواص محلول الکترولیت‌ها خصوصاً در محیط‌های آبی از لحاظ هدایت<sup>۱</sup> و مهاجرت<sup>۲</sup> مورد بررسی قرار گرفته و مثلاً هیچ‌گاه از کشش سطحی، خواص اپتیکی و ... صحبتی نمی‌شود. در حقیقت آن دسته از خواص محلول‌ها بررسی می‌شوند که به ارتباط بین شیمی و الکتريسته بستگی دارند.

در قسمت ترمودینامیک مفهوم فعالیت، تئوری جاذبه بین یونی و ... مورد مطالعه قرار می‌گیرند.

ب) ترمودینامیک و سینتیک الکتروشیمی به مفهوم ترمودینامیک و سینتیک پدیده‌هایی است که در الکترودها رخ می‌دهند و تئوری پیل‌ها و سلول‌های الکترولیز را شامل می‌شوند. به دو قسمت اساسی فوق که در مجموع، اصول الکتروشیمی را تشکیل می‌دهند می‌توان دو بخش دیگر هم اضافه نمود و آن موارد استفاده تجزیه‌ای و صنعتی الکتروشیمی می‌باشند.

در زمینه سنجش می‌توان روش‌هایی را نام برد که به روش‌های الکترومتری یا الکتروشیمی تجزیه‌ای مشهورند و روش‌های هدایت سنجی<sup>۳</sup>، پتانسیومتری<sup>۴</sup>، آمپرومتری<sup>۵</sup>، پلاروگرافی<sup>۶</sup> کلاسیک و دیفرانسیلی، پلاروگرافی موج مربعی<sup>۷</sup>، پلاروگرافی پالس نرمال<sup>۸</sup> و دیفرانسیلی<sup>۹</sup>، پلاروگرافی AC<sup>۱۰</sup>، ولتامتری عاری سازی<sup>۱۱</sup>، اسپکترو الکتروشیمی<sup>۱۲</sup> و ... را شامل می‌شوند.

در زمینه صنعتی می‌توان از انواع پیل‌ها، باتری‌ها، انواع پوشش‌های فلزی، آلیاژی، تبدیلی و پوشش دهی لاک‌ها و رنگ‌ها به روش الکترولیز، تهیه مواد معدنی، فلزات و یا تخلیص آن‌ها، هم‌چنین تهیه مواد آلی (الکترو سنتز) و بالاخره ساخت قطعات و شکل دهی الکترولیتی، مخصوصاً بررسی ماهیت خوردگی که عمدتاً ماهیت الکتروشیمیایی داشته و خسارات هنگفتی به صنایع کلیه

---

<sup>۱</sup>Conduction

<sup>۲</sup>Migration

<sup>۳</sup>Conductometry

<sup>۴</sup>Potentiometry

<sup>۵</sup>Amperometry

<sup>۶</sup>Polarography

<sup>۷</sup>Square Wave Polarography

<sup>۸</sup>Normal Pulse Polarography

<sup>۹</sup>Differential Pulse Polarography

<sup>۱۰</sup>Alternative Current Polarography

<sup>۱۱</sup>Stripping Voltammetry

<sup>۱۲</sup>Spectro-Electrochemistry

کشورها (حدود ۵ درصد تولید ناخالص ملی در هر یک از هفت کشور صنعتی پیشرفته دنیا) وارد می سازند، را نام برد [۱].

## ۱-۱- روش های الکتروشیمیایی

وجود روش های متعدد در الکتروشیمی باعث شده که این شاخه از شیمی به دسته های مختلفی طبقه بندی شود. که بر اساس پتانسیل سنجی یا اندازه گیری جریان ناشی از تغییرات کنترل شده پتانسیل بنا نهاده شده اند. بر این اساس روش های الکتروتجزیه ای را به دو دسته کلی تقسیم بندی می نمایند:

الف) روش های ایستا<sup>۱</sup>: در این روش ها اختلاف پتانسیل را در جریان های نزدیک به صفر نقطه تعادل، اندازه گیری می کنند. از روش های عمده مورد استفاده می توان به تیتراسیون های پتانسیومتری و الکترودهای یون گزین اشاره کرد.

ب) روش های پویا<sup>۲</sup>: در این روش ها اختلاف پتانسیل و جریان را در نواحی خارج از تعادل، اندازه گیری می کنند. از عمده ترین روش های مورد استفاده می توان به روش پتانسیل کنترل شده، جریان کنترل شده و میزان بار عبوری کنترل شده اشاره کرد که می توانند به صورت ولتامتری، آمپر سنجی، کولن سنجی<sup>۳</sup>، وزن سنجی الکتروشیمیایی<sup>۴</sup>، هدایت سنجی و طیف سنجی الکتروشیمیایی انجام شوند [۲].

قسمت عمده این مطالعه اختصاص به روش های ولتامتری دارد بنابراین در زیر به شرح و توصیف روش ولتامتری و برخی روش های آن خواهیم پرداخت.

## ۱-۲- ولتامتری

ولتامتری شامل گروهی از روش های الکتروتجزیه ای است که در آن ها اطلاعات در مورد آنالیت از اندازه گیری جریان به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده که باعث قطبش الکتروود نشان دهنده یا کار می شود، به دست می آید. روش کار به این صورت است که پتانسیل کنترل شده ای را به یک الکتروود کار اعمال می کنند. الکتروود کمکی معمولاً یک سیم یا ورق پلاتینی است.

<sup>۱</sup>Static Methods

<sup>۲</sup>Dynamic Methods

<sup>۳</sup>Coulometry

<sup>۴</sup>Electrogravimetry



الکتروود مرجع را نیز برای کنترل پتانسیل در الکتروود کار استفاده می کنند. جریان بین الکتروود کار و الکتروود کمکی یا مخالف برقرار شده و الکتروود مرجع فقط به عنوان کاونده عمل می کند. با افزایش یا کاهش تدریجی ولتاژ نسبت به زمان، هنگامی که یک جزء فعال الکتریکی اکسید یا کاهیده می شود، در جریان های آندی و کاتدی به ترتیب تغییراتی به وجود می آید. اندازه گیری ها در شرایطی انجام می گیرند که پلاریزاسیون<sup>۱</sup> الکتروود کار تشدید یافته است. معمولاً به منظور زیاد کردن پلاریزاسیون ولتامتری، از میکرو الکتروودها که سطح آن ها به کمتر از چند میلی متر مربع و گاهی کمتر از چند میکرومتر مربع می رسد، به عنوان الکتروود کار استفاده می شود.

در آغاز، شایان توجه است که تفاوت های اساسی بین ولتامتری و انواع روش های الکتروشیمیایی را متذکر شویم. ولتامتری یک روش الکتروشیمیایی است که بر اساس اندازه گیری جریان به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده به یک میکرو الکتروود ریز تعریف می شود. ولتامتری بر اساس اندازه گیری جریان در یک پیل الکتروشیمیایی تحت پلاریزاسیون غلظتی کامل انجام می شود. در حالی که اندازه گیری های پتانسیل سنجی، با جریان نزدیک به صفر و در شرایطی که پلاریزاسیون وجود ندارد انجام می گیرند.

تفاوت ولتامتری با وزن سنجی الکتریکی و کولن سنجی در این است که در دو روش اخیر، اندازه گیری ها در شرایطی است که اثرات پلاریزاسیون غلظتی کاهش یافته یا جبران شده است. دوم این که در ولتامتری مقدار گونه مصرف شده حداقل است، در حالی که در وزن سنجی الکتریکی و کولن سنجی اساساً تمام گونه به حالت دیگری تبدیل می شود [۳].

از نظر تاریخی ولتامتری توسعه یافته پلاروگرافی می باشد. پلاروگرافی نوع ویژه ای از ولتامتری جاروبی خطی است که در آن از الکتروود قطره جیوه چکنده (DME)<sup>۲</sup> به عنوان الکتروود کار استفاده می شود. سطح الکتروود نسبت به زمان با رشد هر قطره افزایش می یابد که هر چند ثانیه یک بار این قطره به پایین سقوط می کند. به عبارت دیگر با افزایش سطح الکتروود، ولتاژ تغییر پیدا می کند. روش پلاروگرافی به ویژه برای تجزیه و مطالعه واکنش های کاهش یون فلزی و کمپلکس فلزی و تعادل های محلول مفید است. کاربرد این الکتروود از سال ۱۹۲۰ توسط شیمیدان چکسلواکی تبار به نام ژاروسلاو هیروفسکی<sup>۳</sup> پیشنهاد شد و نظر به اهمیت موضوع، جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۵۹، به خاطر ابداع روش پلاروگرافی به وی تعلق گرفت [۴].

<sup>۱</sup>Polarization

<sup>۲</sup>Dropping Mercury Electrode

<sup>۳</sup>Jaroslav Heyrovsky

اساس پلاروگرافی مبتنی بر اندازه‌گیری شدت جریان نفوذی حاصل از یک واکنش الکترودی (معمولاً واکنش احیاء) در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده، به موازات تغییر تدریجی پتانسیل این الکتروود نسبت به الکتروود شاهد می باشد. برای جلوگیری از قطبی شدن احتمالی الکتروود شاهد در اثر عبور جریان و تغییر پتانسیل و نیز به منظور تقلیل هر چه بیشتر مقاومت جبران نشده و افت اهمی، از یک مجموعه سه الکتروودی متشکل از الکتروود کار، الکتروود کمکی یا مخالف و الکتروود شاهد استفاده می کنند [۵].

ولتامتری یکی از روش‌های پر کاربرد است که شیمی دانان معدنی، شیمی فیزیک دانان و محققین بیوشیمی برای اهدافی غیر از تجزیه مورد استفاده قرار می دهند. این اهداف عبارتند از مطالعات ضروری فرآیندهای اکسایش و کاهش با واسطه‌های مختلف، فرآیندهای جذب سطحی و مکانیسم‌های انتقال الکترون در سطح الکتروودهای اصلاح شده.

## ۱-۲-۱- روش‌های مورد استفاده در ولتامتری

روش‌های مورد استفاده در ولتامتری را می توان به صورت زیر تقسیم بندی نمود [۶].

الف) ولتامتری با روبش خطی پتانسیل<sup>۱</sup>

۱- پلاروگرافی DC در سطح الکتروود قطره جیوه

۲- ولتامتری با جریان نمونه برداری شده<sup>۲</sup>

۳- ولتامتری چرخه‌ای<sup>۳</sup>

ب) روش‌های پله پتانسیل<sup>۴</sup>

۱- ولتامتری ضربانی معمولی

۲- ولتامتری ضربانی تفاضلی

۳- ولتامتری موج مربعی

۴- ولتامتری پلکانی<sup>۵</sup>

ج) ولتامتری با جریان متناوب

د) روش‌های هیدرودینامیک

---

<sup>۱</sup>Linear Sweep Voltammetry

<sup>۲</sup>Sample Current Voltammetry

<sup>۳</sup>Cyclic Voltammetry

<sup>۴</sup>Potential Step Methods

<sup>۵</sup>Staircase Voltammetry

۱- ولتامتری با صفحه و حلقه چرخان<sup>۱</sup>

۲- ولتامتری با الکترودهای شناور در محیط روان<sup>۲</sup>

ه) روش‌های ولتامتری عاری سازی

۱- ولتامتری عاری سازی آندی<sup>۳</sup>

۲- ولتامتری عاری سازی کاتدی<sup>۴</sup>

۳- ولتامتری عاری سازی جذبی<sup>۵</sup>

۴- تجزیه با عاری سازی پتانسیومتری<sup>۶</sup>

و) روش‌های پتانسیل کنترل شده در سیستم‌های روان که شامل تیتراسیون‌های آمپرومتری در پتانسیل ثابت است.

در ادامه برخی از این روش‌های مذکور به اختصار توضیح داده می‌شود.

### ۱-۲-۲- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل

ولتامتری با روبش خطی پتانسیل، روشی است که در آن، پتانسیل شیب داری را به الکتروده ساکن شناور در محلول ساکن اعمال می‌کنند و تغییرات جریان حاصل را نسبت به پتانسیل الکتروده ثبت می‌نمایند. در این روش از سه الکتروده کار، کمکی و شناساگر استفاده می‌شود. الکتروده کار ممکن است پلاتین، طلا، کربن و یا الکتروده قطره جیوه آویزان باشد. در این روش از یک روبش خطی و سریع پتانسیل در محدوده ۲۰ تا ۴۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه استفاده می‌شود. در بالاترین سرعت روبش پتانسیل یک اسیلوسکوپ اشعه کاتدی برای ثبت نتیجه نیاز است. بسته به جهت روبش پتانسیل، فرآیند الکترودهی و جریان وابسته به آن ممکن است آندی یا کاتدی باشد. شکل (۱-۱) یک ولتاموگرام با روبش خطی پتانسیل را نشان می‌دهد که  $E_p$  پتانسیل دماغه است.  $I_p$  شدت جریان در پتانسیل دماغه با غلظت گونه الکتروفعال در محلول متناسب است. حتی برای فرآیندهای برگشت ناپذیر نیز  $I_p$  با غلظت گونه شیمیایی الکتروفعال درون محلول متناسب خواهد بود [۷].

<sup>۱</sup>Rotating Disk-Ring Voltammetry

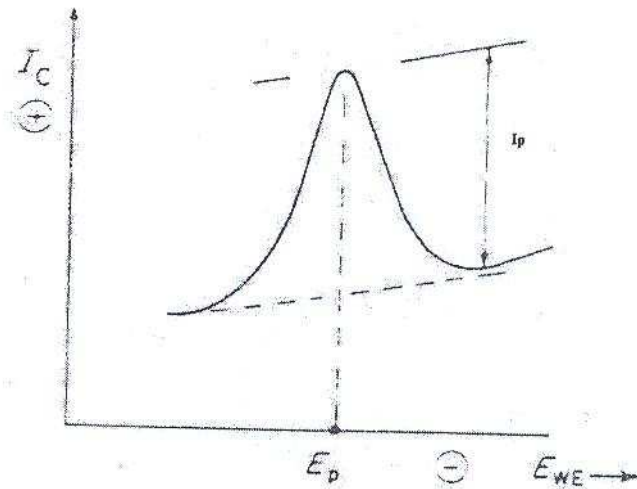
<sup>۲</sup>Flow-Through Electrode

<sup>۳</sup>Anodic Stripping Voltammetry

<sup>۴</sup>Cathodic Stripping Voltammetry

<sup>۵</sup>Adsorptive Stripping Voltammetry

<sup>۶</sup>Potentiometric Stripping Analysis



شکل (۱-۱) نمونه‌ای از ولتاموگرام با روبش خطی پتانسیل

### ۱-۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای، روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. قدرت ولتامتری چرخه‌ای از توانایی آن در تأمین سریع اطلاعات چشم‌گیر درباره ترمودینامیک فرآیندهای اکسایش-کاهش و سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن و نیز در مورد واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای جذب سطحی همراه حاصل می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای اغلب اولین آزمایش انجام یافته در یک بررسی الکتروشیمی تجزیه‌ای است. به ویژه، این روش تعیین سریع محل پتانسیل‌های اکسایش-کاهش گونه‌های الکتروفعال و ارزیابی مناسب تأثیر محیط بر فرآیند اکسایش-کاهش را ارائه می‌نماید.

ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافته است که در این روش، ابتدا پتانسیل الکتروود کار در یک جهت روییده می‌شود و سپس در یک جهت عکس جاروب می‌گردد. در این روش که عمدتاً برای مطالعه مکانیسم واکنش‌ها و تبیین میزان برگشت پذیری فرآیندهای الکتروودی به کار می‌رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله رفت و برگشت معمولاً یکسان انتخاب می‌کنند. در این صورت نمودار پتانسیل-زمان، شکل دندان‌اره‌ای متقارن را به خود می‌گیرد (شکل ۲-۱).