



دانشگاه ایلام
دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی (تجزیه)

اندازه‌گیری گالیک اسید در نمونه‌های غذایی و بیولوژیکی
و
اندازه‌گیری قلع به روش ولتامتری عاری سازی جذبی

توسط:

سمیه حمدقداره

استاد راهنما:

دکتر شهریار عباسی

استاد مشاور:

دکتر علی دانشفر

بهمن ۱۳۸۹

الله اعلم

به نام خدا

اندازه‌گیری کالیک اسید در نمونه‌های زیستی و غذایی

و

اندازه‌گیری قلع در نمونه‌های غذایی به روش ولتامتری عاری سازی جذبی

توسط:

سمیه حمدق‌ق‌داره

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

در رشته‌ی:

شیمی (تجزیه)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۹/۰۱/۰۱..... توسط هیئت داوران زیر ارزیابی و با درجه..... به تصویب نهایی رسید.

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

..... دکتر علی دانشفر، دانشیار گروه شیمی (مشاور).....

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

..... دکتر رضا صحرایی، استادیار گروه شیمی (داور).....

بهمن ۱۳۸۹

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن

لذت و غرور دانستن

جسارت خواستن

عظمت رسیدن

و

تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور
سبز آنهاست.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر

ذلک فضل من الله و کفیی الله علیم (۱۷۰ نسا)

چنین فضل از سویکتا خداست که دانایش بس همه خلق راست

شکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیست. خدای را بسی شاکرم که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نسبیم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیاسایم و از ریشه آنها شاخ و برگ گیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب " من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عز و جلّ: "

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عفو کشیده و کریمانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یآوری بی چشم داشت برای من بوده اند؛ از استاد با کمالات و شایسته؛ جناب آقای دکتر شهریار عباسی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ از استاد صبور و با تقوا، جناب آقای دکتر علی دانشفر، که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛

و از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقای دکتر رضا صحرایی و دکتر رضا تبارکی و که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم. از تمامی دوستان و همکلاسی های عزیزم، به ویژه خانمها خدارحمیان، بحیرایی، حیدری زادی، محمدی، ناطقی، صادقی-نژاد، الله مرادی، بابایی و راستگو که در این مدت در کنارشان بودم نهایت تشکر و سپاس را دارم.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

چکیده

در بخش اول این پروژه، مقادیر جزئی گونه آلی گالیک اسید با استفاده از یک روش حساس و انتخابی، با توجه به قابلیت بالای جذب آن بر روی الکتروود قطره جیوه آویزان به روش ولتامتری عاری سازی جذبی اندازه‌گیری شد. 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 گونه آلی گالیک اسید، $pH=7/5$ (بافر بوراتی) و پتانسیل جذب $0/05$ ولت به دست آمد. تحت این شرایط بهینه پیک جریان $1/04$ - ولت با غلظت گالیک اسید در گستره غلظتی $0/1-600/0$ نانوگرم بر میلی لیتر برای زمان جذب 100 ثانیه متناسب بوده و حد تشخیص $0/05$ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه‌گیری با غلظت‌های $5/0$ و $50/0$ نانوگرم بر میلی لیتر به ترتیب $2/55$ و $2/06$ درصد به دست آمد. روش مذکور برای اندازه‌گیری گالیک اسید به صورت رضایت بخشی در نمونه‌های غذایی و زیستی به کار برده شد.

در بخش دوم این پروژه، مقادیر جزئی یون قلع (IV) با توجه به قابلیت جذب کمپلکس‌های آن با لیگاند گالیک اسید بر روی الکتروود قطره جیوه آویزان اندازه‌گیری شد. اثر متغیرهای مختلف از جمله pH، غلظت لیگاند گالیک اسید، پتانسیل جمع آوری، زمان جمع آوری و سرعت روبش پتانسیل مورد بررسی قرار گرفتند. جریان پیک کمپلکس-های قلع (II) و (IV) به ترتیب در دامنه غلظتی $1/5-450/0$ و $1/0-550/0$ نانوگرم بر میلی لیتر برای زمان جذب 80 ثانیه، با غلظت این فلزات متناسب است. حد تشخیص برای قلع (II) و (IV) به ترتیب $0/04$ و $0/03$ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه‌گیری $20/0$ نانوگرم بر میلی لیتر از قلع (IV)، $2/31$ درصد بود. روش مذکور برای اندازه‌گیری قلع به صورت رضایت بخشی در نمونه‌های غذاهای کنسروی به کار برده شد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جداول.....	(ش)
فهرست شکل ها.....	(ص)
فصل اول (بخش تئوری): مقدمه ای بر الکتروشمی	۱
۱-۱- ولتامتری.....	۱
۲-۱- روش های مورد استفاده در ولتامتری.....	۲
۱-۲-۱- اساس روش های ولتامتری.....	۴
۲-۲-۱- حرکت ذرات در درون محلول.....	۵
۱-۲-۲-۱- همرفت.....	۵
۲-۲-۲-۱- مهاجرت.....	۶
۳-۲-۲-۱- نفوذ.....	۶
۴-۲-۲-۱- لایه نفوذ.....	۷
۳-۲-۱- سیستم های ولتامتری: قسمت های اصلی یک دستگاه پلاروگراف.....	۸
۴-۲-۱- فرایند احیاء در یک الکتروود بارویش پتانسیل.....	۹
۵-۲-۱- ولتامتری در پتانسیل کنترل شده.....	۱۰
۱-۵-۲-۱- DC پلاروگرافی.....	۱۰
۲-۵-۲-۱- AC پلاروگرافی.....	۱۲
۳-۵-۲-۱- ولتامتری الکتروود جامد.....	۱۳
۴-۵-۲-۱- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل.....	۱۴
۵-۵-۲-۱- ولتامتری چرخه ای.....	۱۶
۶-۵-۲-۱- روش های پیشرفته پلاروگرافی.....	۱۷
۷-۵-۲-۱- ولتامتری پالس تفاضلی و نرمال.....	۱۷
۸-۵-۲-۱- پلاروگرافی موج مربعی.....	۱۹
۹-۵-۲-۱- روش ولتامتری پلکانی.....	۱۹
۱۰-۵-۲-۱- ولتامتری جذبی عاری سازی آندی و کاتدی.....	۲۰
۱۱-۵-۲-۱- ولتامتری عاری سازی آندی.....	۲۲
۱۲-۵-۲-۱- ولتامتری عاری سازی کاتدی.....	۲۳

۲۴.....	۱-۶-۲-۱- کاربرد روش های ولتامتری
۲۷.....	فصل دوم (تاریخچه، اهمیت و کاربردهای آنتی اکسیدان گالیک اسید و قلع)
۲۵.....	۱-۲- آنتی اکسیدان گالیک اسید.....
۲۵.....	۱-۱-۲- تاریخچه و پیدایش.....
۲۶.....	۲-۱-۲- ویژگی های کلی.....
۲۶.....	۳-۱-۲- کاربردها.....
۲۷.....	۴-۱-۲- هشدارها.....
۲۷.....	۲-۲- قلع.....
۲۷.....	۱-۲-۲- تاریخچه و پیدایش.....
۲۸.....	۲-۲-۲- خصوصیات قابل توجه.....
۲۹.....	۳-۲-۲- کاربردها.....
۲۹.....	۴-۲-۲- هشدارها.....
۳۱.....	فصل سوم (مروری بر کارهای انجام شده)
۳۱.....	۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری آنتی اکسیدان گالیک اسید.....
۳۵.....	۲-۳- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری قلع.....
۳۹.....	فصل چهارم (اندازه گیری آنتی اکسیدان گالیک اسید به روش ولتامتری عاری سازی جذبی)
۳۹.....	۱-۴- وسایل و دستگاه های مورد استفاده.....
۳۹.....	۲-۴- مواد و معرف های شیمیایی مورد استفاده.....
۴۰.....	۳-۴- تهیه محلول های مورد نیاز.....
۴۰.....	۴-۴- تعیین آنتی اکسیدان گالیک اسید به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در سطح الکتروود قطره جیوه
۴۰.....	آویزان.....
۴۰.....	۱-۴-۴- انتخاب مدل شیمیایی مناسب برای اندازه گیری آنتی اکسیدان گالیک اسید.....
۴۱.....	۲-۴-۴- روش کار برای اندازه گیری آنتی اکسیدان گالیک اسید.....
۴۲.....	۳-۴-۴- مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی.....
۴۲.....	۴-۴-۴- بررسی اثر الکتروولیت کمکی و pH.....
۴۵.....	۵-۴-۴- بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ.....
۴۷.....	۶-۴-۴- بررسی اثر زمان جذب.....

۴۸	۷-۴-۴- بررسی سرعت روبش پتانسیل.....
۴۹	۸-۴-۴- رسم منحنی کالیبراسیون.....
۵۲	۹-۴-۴- دقت و حد تشخیص روش.....
۵۳	۱۰-۴-۴- بررسی اثر مزاحمت ها.....
۵۴	۱۱-۴-۴- اندازه گیری گالیک اسید در نمونه های حقیقی.....
۵۴	۱-۱۱-۴-۴- آماده سازی نمونه پلاسمای خون.....
۵۴	۲-۱۱-۴-۴- آماده سازی نمونه ادرار.....
۵۴	۳-۱۱-۴-۴- فرآوری نمونه چای.....
۵۶	۱۲-۴-۴- بحث و نتیجه گیری.....
۵۷	۱۳-۴-۴- روش و واکنش به کار رفته.....
۵۷	۱۴-۴-۴- نتایج حاصل از بهینه سازی.....
۵۹	فصل پنجم (اندازه گیری قلعه روش ولتامتری عاری سازی جذبی)
۵۹	۱-۵- وسایل و دستگاه های مورد استفاده.....
۵۹	۲-۵- مواد و معرف های شیمیایی مورد استفاده.....
۶۰	۳-۵- تهیه محلول های مورد نیاز.....
۶۰	۴-۵- تعیین قلع به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در سطح الکتروود قطره جیوه آویزان.....
۶۰	۱-۴-۵- انتخاب مدل شیمیایی مناسب برای اندازه گیری قلع.....
۶۲	۲-۴-۵- روش کار برای اندازه گیری قلع.....
۶۲	۳-۴-۵- مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی.....
۶۳	۴-۴-۵- بررسی اثر الکتروولیت کمکی و pH.....
۶۵	۵-۴-۵- بررسی اثر غلظت لیگاند.....
۶۷	۶-۴-۵- بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ.....
۶۹	۷-۴-۵- بررسی اثر زمان جذب.....
۷۱	۸-۴-۵- بررسی سرعت روبش پتانسیل.....
۷۳	۹-۴-۵- رسم منحنی کالیبراسیون.....
۷۷	۱۰-۴-۵- دقت و حد تشخیص روش.....
۷۸	۱۱-۴-۵- بررسی اثر مزاحمت ها.....
۷۹	۱۲-۴-۵- اندازه گیری قلع در نمونه های حقیقی.....
۸۰	۱۳-۴-۵- مقایسه حساسیت روش پیشنهاد شده با دیگر روش های گزارش شده.....

۸۱۱۴-۴-۵- بحث و نتیجه گیری
۸۲۱۵-۴-۵- روش و واکنش به کار رفته
۸۳۱۶-۴-۵- نتایج حاصل از بهینه سازی
۸۷فهرست منابع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۲.....	جدول (۱-۴) مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی برای اندازه گیری گالیک اسید.....
۴۳.....	جدول (۲-۴) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک ها.....
۴۵.....	جدول (۳-۴) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک ها.....
۴۷.....	جدول (۴-۴) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک ها.....
۴۹.....	جدول (۵-۴) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک ها.....
۵۲.....	جدول (۶-۴) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری گالیک اسید.....
۵۲.....	جدول (۷-۴) انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری گالیک اسید.....
۵۳.....	جدول (۸-۴) بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های همراه در اندازه گیری گالیک اسید.....
۵۵.....	جدول (۹-۴) اندازه گیری گالیک اسید در نمونه های حقیقی مختلف.....
۶۳.....	جدول (۱-۵) مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی برای اندازه گیری قلع.....
۶۴.....	جدول (۲-۵) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک.....
۶۶.....	جدول (۳-۵) تأثیر غلظت لیگاند گالیک اسید بر روی شدت جریان پیک ها.....
۶۸.....	جدول (۴-۵) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....
۷۰.....	جدول (۵-۵) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک.....
۷۲.....	جدول (۶-۵) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک.....
۷۴.....	جدول (۷-۵) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری قلع (IV).....
۷۴.....	جدول (۸-۵) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری قلع (II).....
۷۷.....	جدول (۹-۵) انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری قلع.....
۷۸.....	جدول (۱۰-۵) بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های همراه در اندازه گیری قلع.....
۸۰.....	جدول (۱۱-۵) اندازه گیری قلع در نمونه های غذایی مختلف.....
۸۱.....	جدول (۱۲-۵) مقایسه حساسیت روش پیشنهادی با سایر روش ها.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲.....	شکل (۱-۱) سیستم الکتروودی در روش ولتامتری.....
۴.....	شکل (۱-۲) دامنه پتانسیل برای انواع مواد به کار رفته به عنوان الکتروود.....
۵.....	شکل (۳-۱) فرایند همرفت در محلولی که هم زده شده است.....
۶.....	شکل (۴-۱) فرایند مهاجرت در محلولی که ساکن است.....
۷.....	شکل (۵-۱) فرایند نفوذ در محلولی که ساکن است.....
۸.....	شکل (۶-۱) لایه نفوذ در محلولی که ساکن است.....
۱۰.....	شکل (۷-۱) فرایند احیاء در محلولی که ساکن است در طول روبش پتانسیل.....
۱۱.....	شکل (۸-۱) منحنی شدت جریان - پتانسیل برای یک فرآیند کاتدی در dc پلاروگرافی در طول روبش پتانسیل.....
۱۱.....	شکل (۹-۱) منحنی پتانسیل - زمان برای یک فرآیند کاتدی در dc پلاروگرافی در طول روبش پتانسیل.....
۱۲.....	شکل (۱۰-۱) منحنی پتانسیل - زمان برای یک فرآیند کاتدی در AC پلاروگرافی در پتانسیل کنترل شد.....
۱۳.....	شکل (۱۱-۱) منحنی شدت جریان - پتانسیل در ولتامتری با الکتروود جامدو نمونه‌ای از ولتاموگرام.....
۱۴.....	شکل (۱۲-۱) برنامه پتانسیل - زمان در ولتامتری با روبش خطی پتانسیل ونمونه‌ای از یک ولتاموگرام.....
۱۵.....	شکل (۱۳-۱) برنامه جریان - پتانسیل در ولتامتری با روبش خطی پتانسیل برای کاهش گونه فرضی A.....
۱۶.....	شکل (۱۴-۱) برنامه پتانسیل - زمان در ولتامتری چرخه‌ای و شکل یک ولتاموگرام.....
۱۸.....	شکل (۱۵-۱) برنامه پتانسیل - زمان به کار رفته برای پالس پلاروگرافی در یک روبش خطی و روبش پلکانی.....
۱۸.....	شکل (۱۶-۱) شکل یک ولتاموگرام در پالس پلاروگرافی.....
۱۹.....	شکل (۱۷-۱) برنامه پتانسیل - زمان در ولتامتری موج مربعی.....
۲۱.....	شکل (۱۸-۱) مراحل اندازه گیری جریان در ولتامتری به روش عاری سازی.....
۴۱.....	شکل (۱-۴) ولتاموگرام عاری سازی جذبی گالیک اسید.....

شکل (۲-۴) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک.....	۴۴
شکل (۳-۴) تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک گالیک اسید.....	۴۴
شکل (۴-۴) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....	۴۶
شکل (۵-۴) تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....	۴۶
شکل (۶-۴) تاثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک.....	۴۸
شکل (۷-۴) تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک.....	۴۹
شکل (۸-۴) منحنی کالیبراسیون برای گالیک اسید در دامنه غلظتی ۰/۱-۶۰۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر.....	۵۱
شکل (۹-۴) ولتاموگرام‌های جذبی حاصل از افزایش غلظت‌های متفاوتی از گونه آلی گالیک اسید.....	۵۱
شکل (۱۰-۴) ولتاموگرام‌های حاصل از افزایش استاندارد غلظت‌های متفاوتی از گالیک اسید به نمونه جای.....	۵۶
شکل (۱۱-۴) ساختار لیگاند گالیک اسید.....	۵۷
شکل (۱-۵) ولتاموگرام عاری سازی فلز، لیگاند و کمپلکس ها.....	۶۱
شکل (۲-۵) تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک ها.....	۶۴
شکل (۳-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک کمپلکس ها.....	۶۵
شکل (۴-۵) تاثیر غلظت لیگاند بر روی شدت جریان پیک ها.....	۶۶
شکل (۵-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر غلظت لیگاند بر روی شدت جریان پیک کمپلکس ها.....	۶۷
شکل (۶-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت پیک کمپلکس ها.....	۶۸
شکل (۷-۵) تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک ها.....	۶۹
شکل (۸-۵) تاثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک.....	۷۰
شکل (۹-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر زمان جذب بر روی شدت پیک کمپلکس ها.....	۷۱
شکل (۱۰-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت پیک کمپلکس ها.....	۷۲
شکل (۱۱-۵) تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک ها.....	۷۳
شکل (۱۲-۵) منحنی کالیبراسیون برای قلع (IV) در دامنه غلظتی ۱/۰-۵۵۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر.....	۷۵
شکل (۱۳-۵) منحنی کالیبراسیون برای قلع (II) در دامنه غلظتی ۱/۵-۴۵۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر.....	۷۵
شکل (۱۴-۵) ولتاموگرام‌های جذبی حاصل از افزایش غلظت‌های متفاوتی از قلع.....	۷۶
شکل (۱۵-۵) ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس قلع در شرایط بهینه دستگاهی.....	۷۶
شکل (۱۶-۵) ساختار گالیک اسید.....	۸۲

فصل اول

بخش تئوری

مقدمه ای بر الکتروشیمی

الکتروشیمی در واقع به معنای مطالعه پدیده‌هایی است که در نتیجه‌ی تماس یک هدایت کننده الکتریکی، که اکثراً از جنس فلزات است با یک هدایت کننده الکترولیتی رخ می‌دهد. ترمودینامیک و سنیتیک دو بخش اصلی این فرآیند را تشکیل می‌دهند. در قسمت سنیتیک معمولاً خواص محلول‌های الکترولیت، مخصوصاً در محیط‌های آبی از نظر هدایت، مهاجرت و ... مورد بررسی قرار می‌گیرد. یعنی خواصی که به ارتباط میان شیمی و الکتریسته برمی‌گردند. قسمت ترمودینامیک سنیتیک الکتروشیمیایی، یعنی ترمودینامیک و سنیتیک پدیده‌هایی که در الکترودها رخ می‌دهند و تئوری پیل‌ها و سلول‌های الکترولیتی را شامل می‌شود. اما بخش سوم در الکتروشیمی در زمینه اندازه‌گیری، شامل روش‌هایی چون پتانسیومتری، آمپرومتری پلاروگرافی کلاسیک، پلاروگرافی موج مربعی، ولتامتری عاری سازی جذبی و ... است.

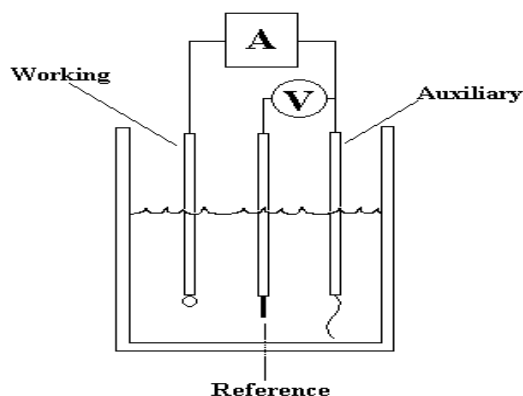
۱-۱- ولتامتری

ولتامتری یک روش تجزیه ای است بر اساس اندازه‌گیری جریان الکترودی که در یک محلول حاوی گونه‌های الکتروفعال فرو برده شده است، در حالی که روبش پتانسیل بر آن اعمال می‌شود. این الکتروود را الکتروود کار می‌نامند و جنس آن می‌تواند از مواد متعددی باشد. این الکتروود معمولاً دارای سطح کوچکی است تا پتانسیل اعمال شده بر سطح آن توسط مدار الکتریکی سریع و دقیق اثر کند. روش-های ولتامتری تجزیه ای^۱ براساس این که در شرایط پتانسیل کنترل شده و یا شدت جریان کنترل شده انجام شوند، دسته بندی می‌گردند .

^۱Voltammetric methods of analysis

۲-۱- روش‌های مورد استفاده در ولتامتری

روش اندازه گیری پلاروگرافی حدود پنجاه سال پیش برای اولین بار توسط هیروسکی به کار گرفته شد، اما اصول نظریه ای آن قبل از او توسط نرنست مطرح شده بود. در واقع این روش نه تنها برای اندازه گیری بلکه برای مواردی چون تعقیب واکنش‌های سریع و تشکیل حدواسط‌هایی با طول عمر بسیار کوتاه نیز کاربرد دارد. اساس روش پلاروگرافی بر مبنای الکترولیز، رسم منحنی جریان-پتانسیل میان یک الکتروود با قابلیت قطبی شدن دارای سطح بسیار کوچک، و الکتروودی است که به سادگی قطبی نشود. جنس الکتروود کار معمولاً یک قطره جیوه است که از انتهای یک لوله موئین آویزان است. مخزن جیوه از طریق به کار گیری پایه های ثابت تنظیم شده است و به گونه ای است که در مدت زمان ۲ تا ۶ ثانیه فقط یک قطره از انتهای آن سقوط کند. سیستم الکتروودی روش ولتامتری در شکل ۱-۱ آورده شده است. قطر داخلی لوله موئین بسیار مهم است. لوله باید به صورت قائم قرار بگیرد زیرا انحراف از این وضعیت سبب پراکندگی غیر یکنواخت قطرات خواهد شد. در پلاروگرافی دو دسته محلول داریم، محلولی که برای الکترولیز به کار برده می‌شود و در سطح الکتروود جیوه اکسایش یا کاهش پیدا می‌کند و محلول الکتروولیت که در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کند. تقسیم‌بندی روش‌های مورد استفاده در ولتامتری را می‌توان به این صورت انجام داد [۶].



شکل (۱-۱) سیستم الکتروودی در روش ولتامتری

- الف) ولتامتری با روبش خطی پتانسیل^۱
- ۱- پلاروگرافی DC در سطح الکتروود قطره جیوه^۲
 - ۲- ولتامتری با جریان نمونه برداری شده^۳
 - ۳- ولتامتری چرخه‌ای^۴
- ب) روش‌های پله پتانسیل^۵
- ۱- ولتامتری ضربانی معمولی^۶
 - ۲- ولتامتری ضربانی تفاضلی^۷
 - ۳- ولتامتری موج مربعی^۸
 - ۴- ولتامتری پلکانی^۹
- ج) ولتامتری با جریان متناوب
- د) روش‌های هیدرودینامیک^{۱۰}
- ۱- ولتامتری با صفحه و حلقه چرخان^{۱۱}
 - ۲- ولتامتری با الکتروودهای شناور در محیط روان^{۱۲}
- ه) روش‌های ولتامتری عاری سازی^{۱۳}
- ۱- ولتامتری عاری سازی آندی^{۱۴}
 - ۲- ولتامتری عاری سازی کاتدی^{۱۵}
 - ۳- ولتامتری عاری سازی جذبی^{۱۶}

^۱ Linear Sweep Voltammetry

^۲ DC polarography at Mercury Electrode Surface

^۳ Sample Current Voltammetry

^۴ Cyclic Voltammetry

^۵ Potential Step Methods

^۶ Normal pulse polarography

^۷ Differential pulse polarography

^۸ Square wave voltammetry

^۹ Staircase Voltammetry

^{۱۰} hydrodynamic Methods

^{۱۱} Rotating Disk-Ring Voltammetry

^{۱۲} Flow-Through Electrode

^{۱۳} Stripping Voltammetric methods

^{۱۴} Anodic Stripping Voltammetry

^{۱۵} Cathodic Stripping Voltammetry

^{۱۶} Adsorptive Stripping Voltammetry

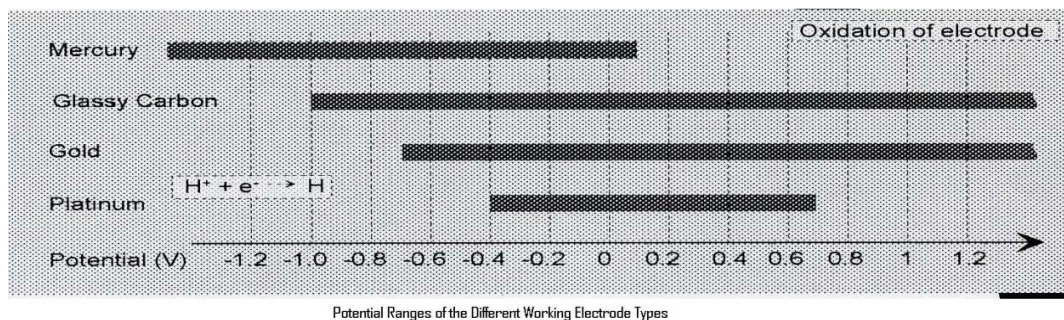
۴- تجزیه با عاری سازی پتانسیومتری^۱

و) روش‌های پتانسیل کنترل شده در سیستم‌های روان که شامل تیتراسیون‌های آمپرومتری در پتانسیل ثابت است.^۲

اثرات سرعت انتقال جرم ماده آزمایشی به سطح الکتروود و همچنین سرعت مبادله الکترون در سطح الکتروود بر حسب منحنی‌های شدت جریان - پتانسیل مورد بررسی قرار می‌گیرند و بین این منحنی‌ها و تجزیه ارتباط برقرار می‌شود.

۱-۲-۱- اساس روش‌های ولتامتری

در همه این روش‌ها از مدارسه الکتروودی با کنترل پتانسیوستائی یا گالوانوستائی استفاده می‌شود [۵]. الکتروود کار می‌تواند از جنس یک ماده جامد باشد (طلا، پلاتین یا کربن شیشه‌ای)، یا قطره‌ی جیوه‌ای باشد که از انتهای یک لوله‌ی موئین شیشه‌ای آویزان است. اگر الکتروود کار همان قطره‌ی جیوه آویزان باشد، روش ولتامتری حاصل را پلاروگرافی می‌نامند [۶].



شکل (۱-۲) دامنه پتانسیل برای انواع مواد به کار رفته به عنوان الکتروود کار

ریز الکتروودهای به کار گرفته شده در ولتامتری در شکل و اندازه‌های مختلفی وجود دارند. ریز الکتروودها اغلب به صورت صفحات تخت کوچک از یک رسانا هستند که با فشار به میله‌ای از یک ماده بی اثر مانند تفلون یا Kel-F به طور محکم متصل شده‌اند که یک سیم برای تماس از درون آن عبور کرده است. رسانا ممکن است یک فلز بی اثر، مانند گرافیت یا طلا: گرافیت تفکافتی یا کربن

^۱Potentiometric Stripping Analysis
^۲Controlled Potentiometric Analysis

شیشه ای: یک نیم‌رسانا مانند قلع یا ایندیم اکسید: یا یک فلز اندوده با فیلم از جیوه باشد. به طوری که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، گستره پتانسیل‌هایی که می‌توانند با این الکترودها در محلول‌های آبی به کار گرفته شود متغیر است، و نه تنها به ماده الکتروست بستگی دارد، بلکه به ترکیب محلولی که در آن فرو رفته است نیز وابسته است. به طور کلی، محدودیت‌های پتانسیل مثبت توسط جریان‌های بزرگی ایجاد می‌شود که بر اثر اکسایش آب برای تولید اکسیژن مولکولی به وجود می‌آیند. محدودیت‌های منفی از کاهش آب برای تولید هیدروژن ناشی می‌شوند.

ریز الکترودهای جیوه ای به چند دلیل به طور گسترده ای در ولتامتری به کار گرفته می‌شوند. یک دلیل گستره پتانسیل منفی نسبتاً زیاد تشریح شده در بالاست. علاوه بر این، یک سطح فلزی تازه با یک قطره جدید به سهولت تشکیل می‌شود. بسیاری از یون‌های فلزی نیز به طور برگشت پذیر در سطح الکترودهای جیوه به ملقمه کاهیده می‌شوند که شیمی آنرا ساده می‌کند.

ریز الکترودهای جیوه به چند شکل موجودند. ساده ترین آن‌ها یک الکترودهای فیلم جیوه ای است که توسط رسوب‌گیری الکترودهای شیمیایی فلز روی یک الکترودهای صفحه ای تشکیل می‌شود. الکترودهای جیوه قطره آویزان متشکل از یک لوله موئین خیلی باریک است که به یک مخزن حاوی جیوه متصل است. آرایه پیستونی که به وسیله یک پیچ ریز رانده می‌شود فلز را با فشار از لوله موئین بیرون می‌راند. ریز سنج تولید قطره‌های با مساحت سطحی را می‌سازد که حدود ۵٪ یا بهتر تکرارپذیرند.

۱-۲-۲- حرکت ذرات در درون محلول

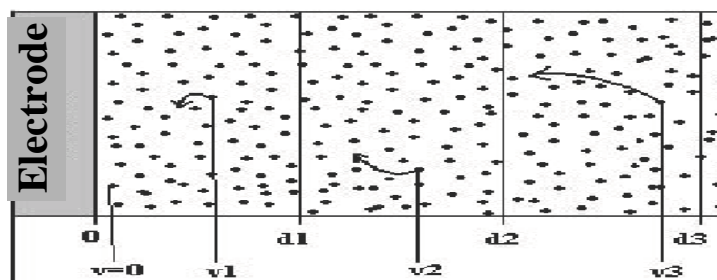
فرایندهایی که اجازه حرکت ذرات در درون محلول را می‌دهند عبارت‌اند از:

۱- همرفت

۲- مهاجرت

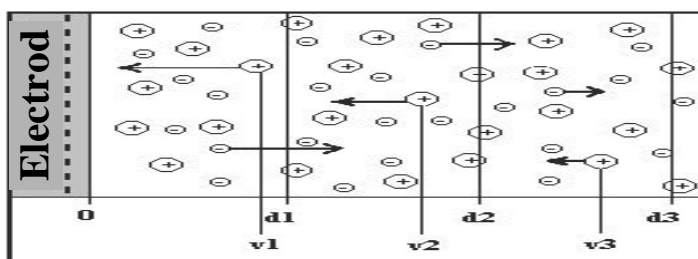
۳- نفوذ

۱- همرفت: زمانی اتفاق می‌افتد که محلول هم‌زده شود یا در محلول‌گرادیان دمایی و غلظتی داشته باشیم (شکل ۱-۳). در این حالت مولکول‌های حلال و آنالیت راحت‌تر به حرکت در می‌آیند، اما در نزدیکی الکترودهای سرعت حرکت یکنواخت‌تر و آرام‌تر خواهد بود. لایه ای از محلول که در نزدیکی سطح الکترودهای ثابت می‌ماند. یعنی سرعت حرکت ذرات در سطح الکترودهای صفر است.



شکل (۳-۱) فرایند همرفت در محلولی که هم زده شده است: بسته به سرعت چرخش اعمالی ذرات با نظم کم تر یا بیشتری در حرکت اند. v : سرعت حرکت ذرات به سمت الکتروود است. d : فاصله از سطح الکتروود است.

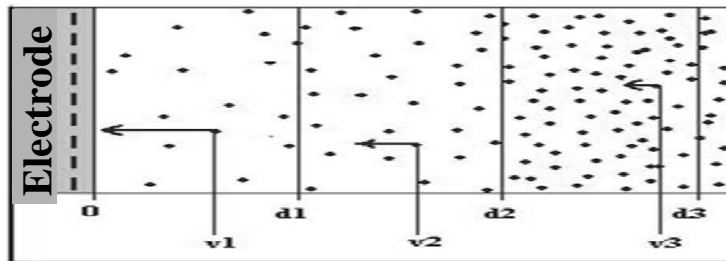
۲- مهاجرت: حرکت ذرات در اثر نیروی جاذبه الکتریکی ایجاد شده توسط الکتروود نسبت به یون های دارای بار مثبت و نیز به دلیل نیروی دافعه موضعی میان یون های دارای بار یکسان است. الکتروود دارای بار منفی، ذرات دارای بار مثبت را جذب می کند و ذرات دارای بار منفی را با نیروی دافعه ای که با افزایش فاصله به صورت نمایی کم می شود، دفع می کند.



شکل (۴-۱) فرایند مهاجرت در محلولی که ساکن است: حرکت ذرات تحت تاثیر گرادیان غلظتی و دمایی قرار دارد. v : سرعت حرکت ذرات به سمت الکتروود است. d : فاصله از سطح الکتروود است.

۳- نفوذ: در واقع حرکت خود به خود ذرات است که در معرض گرادیان غلظتی قرار دارند. یعنی غلظت گونه الکتروفعال در یک ناحیه از محلول با ناحیه دیگر متفاوت است. در فرایند نفوذ سیستم سعی می کند به همگن بودن برسد. سرعت نفوذ با گرادیان غلظتی و غلظت گونه الکتروفعال در محلول متناسب است (شکل ۴-۱). از میان پدیده های توصیف شده تنها نفوذ می تواند با غلظت گونه

الکتروفعال متناسب باشد. زمانی که گونه واکنش می دهد لایه ای از محلول که به الکتروود نزدیک تر است از این گونه تهی می شود. این فرآیند منجر خواهد شد به حرکت ذرات از لایه های دورتر با سرعتی که متناسب خواهد بود با گرادیان غلظتی. در شرایط خاص از طریق کنترل دمایی اثر همرفت را به حداقل می رسانند.



شکل (۱-۵) فرایند نفوذ در محلولی که ساکن است: حرکت ذرات تحت تاثیر گرادیان غلظتی قرار دارد. v : سرعت حرکت ذرات به سمت الکتروود است. d : فاصله از سطح الکتروود است.

۴- لایه نفوذ

در نزدیکی سطح الکتروود، در طول فرایند احیاء، چه محلول هم زده شود و چه هم زده نشود، لایه نازکی از محلول که لایه نفوذ نامیده می شود، تشکیل می شود. ضخامت این لایه، اگر محلول هم زده شود حدود ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر است، و اگر ساکن باشد و حرکت ذرات در اثر نفوذ باشد این ضخامت به ۵۰۰ میکرومتر می رسد. بنابراین مقدار آنالیتی که به سطح الکتروود می رسد مستقیماً متناسب خواهد بود با غلظت آنالیت در محلول، و شدت جریان فارادی، به دلیل سرعتی که گونه فعال الکتریکی از توده محلول به لایه نفوذ در نزدیکی سطح الکتروود می رسد، به مقدار حد خود می رسد. شکل ۱-۶ فرایند احیاء یک گونه فعال الکتریکی را در لایه ساکن و نازکی از محلول که در نزدیکی سطح الکتروود قرار دارد نشان می دهد. در این لایه گرادیان غلظتی تثبیت شده است، به گونه ای که ذرات از توده محلول به سمت آن جذب می شوند.