



دانشگاه لیلان
دانشکده علوم

گروه شیمی

گرایش شیمی تجزیه

مطالعه و بررسی اندازه گیری جیوه از طریق عریان سازی آندی با پالس های

تفریقی در روی فیلم نازک طلا و فیلم نازک پلیمر های هادی در آب

از

صمد رنجکش

استاد راهنما

دکتر علیرضا علی اکبر

۱۳۸۹/۷/۳

کتابخانه مرکزی دانشگاه لیلان
شماره ۱۶

شهریور ۸۸



۱۴۱۵۸۱

اینجانب وظیفہ شاگردی خود می دانم از زحمات خالصانه استاد ارجمند و محترم جناب آقای **دکتر علیرضا علی اکبر** که در به انجام رسانیدن این تحقیق، راهنما و مشوقم بودند و با راهنماییهای ارزنده و دلسوزانه خود مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی نمایم

همچنین با تقدیر و تشکر از:

اساتید گروه شیمی و داوران این پایان نامه .

دوستان عزیزم دکتر مهدی عاشور نیا، حسین ترابی، حامد فرزین، عبدالمجید پور نقی، سید میلاد هاشمی، دانیال ایمانی، وحید عظیمی و خانم زهرا مصیب زاده.

تقدیم به:

این پایان نامه حاصل تلاش بزرگواران زیادی از جمله معلمانم در طول تحصیل، همچنین استادان دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد، به ویژه استاد راهنمای محترم جناب آقای دکتر علیرضا علی اکبر می باشد. بنابراین من سهمی از این پایان نامه که صرفاً نتیجه تلاشهای فردی خودم بوده را برای قدر دانی از زحمات بی دریغ **پدرو مادر مهربانم** به ایشان تقدیم مینمایم.

فصل اول: مقدمه و تئوری

خ چکیده فارسی
د چکیده انگلیسی
۲ ۱-۱ مقدمه ای بر روش های ولتامتری
۲ ۱-۱-۱ پلاروگرافی
۳ ۲-۱ پالس ولتامتری
۴ ۱-۲-۱ ولتامتری با پالس های نرمال
۴ ۲-۲-۱ ولتامتری با پالس های تفاضلی
۶ ۳-۲-۱ ولتامتری موج مربعی
۷ ۴-۲-۱ ولتامتری پلکانی
۸ ۵-۲-۱ ولتامتری با جریان متناوب
۱۰ ۳-۱ برهنه سازی الکتروشیمیایی
۱۰ ۱-۳-۱ ولتامتری با برهنه سازی آندی
۱۱ ۲-۳-۱ برهنه سازی الکتروشیمیایی پس از پیش تغلیظ از طریق جذب سطحی
۱۲ ۳-۳-۱ ولتامتری با برهنه سازی کاتدی
۱۲ ۴-۳-۱ جریان سازی الکتروشیمیایی با فرایند پیش تغلیظ از طریق سایش
۱۲ ۴-۱ الکترودهای کار در ولتامتری
۱۳ ۱-۴-۱ الکترودهای جیوه
۱۴ ۲-۴-۱ الکترودهای جامد
۱۵ ۳-۴-۱ الکترودهای کربن
۱۵ ۱-۳-۴-۱ الکترودهای کربن شیشه ای
۱۶ ۲-۳-۴-۱ الکترودهای خمیر کربن
۱۶ ۳-۳-۴-۱ الکترودهای الیاف کربنی
۱۷ ۴-۳-۴-۱ کاربرد الکترودهای الماسی
۱۷ ۴-۴-۱ الکترودهای فلزی
۱۹ ۱-۴-۴-۱ الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی
۲۱ ۲-۴-۴-۱ تک لایه های خود انباشته
۲۲ ۳-۴-۴-۱ الکترودهای اصلاح شده با نانولوله ی کربنی
۲۳ ۴-۴-۴-۱ در پوشش قرار دادن سل_ژل گونه های واکنش پذیر
۲۳ ۵-۴-۴-۱ الکترودهای اصلاح شده الکتروکاتالیزی
۲۴ ۶-۴-۴-۱ الکترودهای پیش تغلیظ کننده
۲۶ ۷-۴-۴-۱ پوشش های با نفوذ پذیری انتخابی
۲۶ ۸-۴-۴-۱ پلیمرهای هادی

فصل دوم: عملیات تجربی

۳۱ ۱-۲ بررسی های آزمایشگاهی
۳۱ ۱-۱-۲ دستگاهها و مواد مورد استفاده
۳۲ ۲-۱-۲ بررسی مقدماتی
۳۲ ۳-۱-۲ فعال کردن سطح الکتروود
۳۳ ۴-۱-۲ بررسی ولتاموگرام یون جیوه
۳۴ ۵-۱-۲ انتخاب نوع الکتروولیت برای الکتروود فیلم نازک طلا
۳۶ ۶-۱-۲ منحنی استاندارد یون جیوه روی الکتروود فیلم نازک طلا
۳۷ ۷-۱-۲ بررسی حد اندازه گیری در روی الکتروود فیلم طلا
۳۸ ۱-۲-۲ بررسی و سنتز پلیمر ۴ نیترو او ۱-۲ دی آمینو بنزن بر روی الکتروود فیلم نازک طلا
۴۰ ۲-۲-۲ آزمایش های مقدماتی بر روی الکتروود فیلم طلا لایه نشانی شده با 4-NDBA
۴۰ ۳-۲-۲ انتخاب نوع الکتروولیت برای الکتروود فیلم نازک طلای لایه نشانی شده با 4-NDBA
۴۱ ۴-۲-۲ بررسی کارایی الکتروود در جذب سطحی یون Hg^{2+} با افزایش تعداد اندازه گیریها
۴۲ ۵-۲-۲ منحنی استاندارد جذب سطحی یون جیوه روی الکتروود فیلم نازک طلا پلیمری
۴۳ ۶-۲-۲ منحنی استاندارد یون جیوه روی الکتروود فیلم نازک 4-NDAB با اعمال پتانسیل
۴۵ ۷-۲-۲ حد اندازه گیری در روی الکتروود فیلم شده با پلیمر
۴۵ ۱-۳-۲ بررسی و سنتز پلیمر او ۱-۲ دی آمینو بنزن یا (1,2 DAB) بر روی الکتروود فیلم نازک طلا
 ۲-۳-۲ بررسی جذب سطحی جیوه بر روی الکتروود فیلم نازک طلا اصلاح شده با 1,2 DAB همانند سایر
۴۷ الکتروودهای پلیمری ساخته شده
۴۷ ۴-۲ بررسی و سنتز پلی تیوفن بر روی الکتروود فیلم نازک طلا
 ۵-۲ اندازه گیری جیوه در نمونه های آب واقعی بر روی الکتروود فیلم نازک 4-NDAB با اعمال پتانسیل از
۵۲ طریق افزایش استاندارد

صفحه	عنوان
۴	شکل ۱-۱ علامت تحریک برای پالس ولتامتری نرمال
۵	شکل ۲-۱ علامت تحریک برای پالس ولتامتری تفاضلی
۶	شکل ۳-۱ الف) پالس پلاروگرام تفاضلی، ب) DC پلاروگرام برای محلولی به غلظت $M \times 10^{-6} \times 1/3$ از کلر آمفینیکل
۷	شکل ۴-۱ نمایش دامنه، E_{sw} ؛ ارتفاع پله، ΔE ؛ زمان تناوب، τ ؛ زمان بازداری، T_d و زمانهای اندازه گیری جریان، او ۲ در ولتاژ موج مربعی
۸	شکل ۵-۱ برنامه پتانسیل-زمان بکار رفته در ولتامتری پلکانی
۹	شکل ۶-۱ برنامه پتانسیل-زمان بکار رفته در ولتامتری با جریان متناوب (AC)
۱۱	شکل ۷-۱ ولتامتری با برهنه سازی آندی: بالا) برنامه پتانسیل-زمان، پایین) ولتاموگرام حاصل
۱۳	شکل ۸-۱ محدوده پتانسیل قابل دسترس برای الکترودهای پلاتین، جیوه و کربن در الکترولیتهای حامل مختلف
۱۳	شکل ۹-۱ منحنی جریان-پتانسیل (ولتاموگرام CV) برای تشکیل اکسید و احیاء در سطح پلاتین در $M \times 0/5$
۱۸	H_2SO_4
۲۰	شکل ۱۰-۱ ساختار پوششهای پلیمری متداول: الف) نافیون، ب) پلی وینیل فروسن، ج) پلی وینیل پیریدین، د) پلی پیرویل
۲۱	شکل ۱۱-۱ تشکیل یک تک لایه خود انباشته در بستری از طلا
۲۳	شکل ۱۲-۱ شاخه های CNT ردیف شده به صورت عمودی، عمل کننده به عنوان مفتولهای ملکولی
۲۳	شکل ۱۳-۱ سطوح پیش تغلیظ کننده بر پایه اتصال کووالانت لیگاند به بدنه یک پلیمر. $Q = \text{بار}$ ، A مساحت الکترو، $T = \text{پوشش سطحی}$
۲۷	شکل ۱۴-۱ محدوده هدایتی پلیمرهای هادی همراه با ساختمانهای شیمیایی آنها
۲۷	شکل ۱۵-۱ فرایند اکسید شدن منومر (NH= پلی پیرویل، S= پلی تیوفن، O= پلی فوران)
۲۹	شکل ۱۶-۱ استفاده از الکتروپلیمریزاسیون با تهیه پلیمرهای با قالب مولکولی، با محلهای دارای تمایل بالا برای مولکولهای الگو (آنالیت)
۳۲	شکل ۱-۲ ولتاموگرام های حاصله از فرایند روبش آندی Hg در روی الکترودهای فیلم نازک طلا
۳۳	شکل ۲-۲ اثر اسید نیتریک در فعالسازی الکترودهای فیلم نازک طلا
۳۴	شکل ۳-۲ اثر پتانسیل الکترولیز یون جیوه در شکل ولتاموگرام
۳۵	شکل ۴-۲ اثر نوع الکترولیت بر حساسیت اندازه گیری در روی الکترودهای فیلم طلا
۳۶	شکل ۵-۲
۳۶	شکل ۶-۲
۳۷	شکل ۷-۲ نمودار منحنی های استاندارد الف) بر حسب ارتفاع پیک ها $\times 10^6$ ب) بر حسب مساحت پیک ها $\times 10^6$
۳۷	شکل ۸-۲ پلاروگرام 4-NDAB $\times 10^{-3}$ مولار در اسید سولفوریک $0/5$ مولار بر روی الکترودهای
۳۸	DME

صفحه	عنوان
۳۹	شکل ۹-۲ ولتاموگرام ۵۰ چرخه 4-NDAB (C.V) $10^{-3} \times 6/5$ مولار در H_2SO_4 ۰/۵ مولار بر روی الکتروود فیلم نازک طلا را نشان می دهد.
۴۰	شکل ۱۰-۲ ولتاموگرام های حاصله از فرایند روبش آندی Hg^{2+} در روی الکتروود فیلم نازک طلا پوشیده شده با 4-NDAB
۴۱	شکل ۱۱-۲ الف اثر نوع الکتروولیت بر روی حساسیت اندازه گیری در روی الکتروود فیلم نازک پوشیده شده با 4-NDAB ب: مقایسه بلانک KCl+HCl با محلول یون جیوه به غلظت ۲۰۰ ppb
۴۲	شکل ۱۲-۲ ولتاموگرام های بدست آمده در تکرار آزمایش جیوه ۳۰ ppb در محلول HCl+KCl ، $t_{ad}=200sec$
۴۲	شکل ۱۳-۲ منحنی های استاندارد جیوه ۱۰ تا ۵۰ ppb با زمان جذب سطحی ۲۰۰ ثانیه
۴۳	شکل ۱۴-۲ نمودار منحنی های استاندارد بر حسب ارتفاع پیک ها $10^7 \times$
۴۳	شکل ۱۵-۲ بر حسب مساحت پیک ها $10^7 \times$
۴۴	شکل ۱۶-۲ الف منحنی ۱ تا ۴ استاندارد جیوه ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۹۰ را در محلول HCl+KCl در شرایط الکتروولیز ب ولتاموگرام های محلول های شاهد
۴۵	شکل ۱۷-۲ نمودار منحنی های استاندارد الف) بر حسب ارتفاع پیک ها $10^6 \times$ ب) بر حسب مساحت پیک ها $10^7 \times$
۴۶	شکل ۱۸-۲ ولتاموگرام چرخه ای 1,2 DAB (C.V) $10^{-3} \times 1/5$ مولار در HCl ۰/۰۱ مولار بر روی الکتروود فیلم طلا
۴۷	شکل ۱۹-۲ منحنی الف مربوط به محلول شاهد، منحنی ب مربوط به جذب سطحی ۲۰۰ ppb یون Hg^{2+} در 0/012 HCl مولار و KCl ۰/۰۵ مولار
۴۹	شکل ۲۰-۲ الف C.V سنتز پلیمر ب C.V پلیمر سنتز شده
۵۰	شکل ۲۱-۲ ولتاموگرام سنتز پلی تیوفن در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار
۵۰	شکل ۲۲-۲ ولتاموگرام پلیمر سنتز شده در محلول اسید سولفوریک ۰/۰۵ مولار
۵۱	شکل ۲۳-۲ منحنی الف مربوط به الکتروولیز الکتروولیت HCl ۰/۰۱ مولار و KCl ۰/۰۵ مولار و منحنی ب مربوط به الکتروولیز الکتروولیت $HClO_4$ (۰/۰۱ مولار) در KCl ۰/۰۵ مولار
۵۱	شکل ۲۴-۲ ولتاموگرام های حاصل از غلظت های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ کاتیون جیوه
۵۲	شکل ۲۵-۲ منحنی استاندارد بر حسب ارتفاع پیک ها
۵۲	شکل ۲۶-۲ منحنی استاندارد بر حسب مساحت پیک ها
۵۳	شکل ۲۷-۲ ولتاموگرام الف) مربوط به آب تالاب انزلی و ولتاموگرام ب) مربوط به آب تالاب انزلی همراه با استاندارد اضافه شده
۵۴	شکل ۲۸-۲ ولتاموگرام الف) مربوط به آب رودخانه پونل و ولتاموگرام ب) مربوط به آب رودخانه پونل همراه با استاندارد اضافه شده
۵۴	شکل ۲۹-۲ ولتاموگرام الف) مربوط به آب دریای انزلی و ولتاموگرام ب) مربوط به آب دریای انزلی همراه با استاندارد اضافه شده

مطالعه و بررسی اندازه گیری جیوه از طریق جریان سازی آندی با پالس های تفریقی در روی فیلم نازک طلا و فیلم نازک

پلیمر های هادی در آب

صمد رنجکش

الکتروده های اصلاح شده با پلیمرهای هادی کاربرد وسیعی در تجزیه های الکتروشیمیایی دارند پلی تیوفن، پلی پیرول، پلی آنیلین سه پلیمر هادی هستند که بیشترین مطالعه بر روی آنها صورت گرفته است. گزارشات محدودی مربوط به الکتروپلیمریزاسیون ترکیبات بنزنی دارای استخلاف های نیترو مشاهده شده است. در این بررسی الکتروپلیمریزاسیون آندی ترکیب ۴-نیترو ۱ و ۲ فنیلن دی آمین در محیط اسیدی (۰/۵ مولار H_2SO_4) بر روی الکترودهای فیلم طلا مطالعه شد فیلم پلیمری بوسیله روش روبش پیوسته و چرخه ای پتانسیل بین ۰/۲- و ۰/۸+ ولت (نسبت به الکتروده کامل) تهیه شد. تأثیر تعداد چرخه ها بر خواص برجذبی پلیمر مورد مطالعه قرار گرفت. پلیمرهای تهیه شده جهت اندازه گیری برخی از فلزات سنگین بخصوص Hg^{+2} در آب آشامیدنی و آب های طبیعی به وسیله روش ولتامتری جریان سازی آندی با موج مربعی بکار برده شد و حد تشخیص برابر ۰/۵ نانو گرم بر میلی لیتر بدست آمد. همچنین این مطالعات بر روی پلی پیرول و پلی آنیلین نیز انجام شد که علیرغم سنتز و لایه نشانی بسیار مناسب این پلیمرها، برای اندازه گیری Hg^{+2} مناسب نبود. در این بررسی ها جهت مقایسه کارایی پلیمر ۴-نیترو ۱ و ۲ فنیلن دی آمین، از پلی تیوفن و پلی ارتوفنیلن دی آمین نیز مطالعه شد.

کلمات کلیدی: جیوه، فیلم طلا، الکتروپلیمریزاسیون، ۴-نیترو-۱ و ۲-فنیلن دی آمین، ولتامتری برهنه سازی آندی

Abstract

Determination of mercury in water by differential pulse anodic stripping voltametry on thin films of gold and conductive polymers

Samad Ranjkesh

Electrodes modified with conducting polymers have a wide range of application in electroanalysis. Polythiophene, polypyrrole and polyaniline are the three most widely studied conducting polymers. There have been few reports of the electropolymerization of nitro group substituted benzene ring compounds. In this work anodic electropolymerization of 4-nitro-1,2-phenylenediamine in acidic media (H_2SO_4 0.5 M) on thin gold film and pyrolytic graphite electrode was studied. The polymer films were deposited by continuous potential cycling between -0.2 to + 0.8 V (Vs. SCE). The number of cycles and its effect on adsorption properties of polymers were investigated. The synthesized polymers were used for determination of some heavy metals specially Hg^{2+} in drink and natural waters by ads. SWASV. Limit of detection was 0.5 ng mL^{-1} . Electropolymerization on pyrolytic graphite electrode causes the modification of surface of electrode that the adsorption properties of heavy metal were better in the case of gold film electrode.

Key word: mercury, gold film, electropolymerization, 4-nitro-1,2-phenylenediamine, Anodic stripping voltametry

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱) مقدمه ای بر روش های ولتامتری

ولتامتری یکی از روش های الکتروشیمیایی است که برای آنالیز مواد الکترواکتیو یا موادی که در سیستم های الکترواکتیو تاثیر گذارند استفاده می شود. روش های ولتامتری یک سیستم سه الکترودی متشکل از الکتروود کار، کمکی و شاهد می باشد که پتانسیل الکتروود کار نسبت به الکتروود مرجع تغییر داده می شود و شدت جریان حاصله نسبت به الکتروود کمکی سنجیده می شود. در این بخش به تعدادی از تکنیک های ولتامتری و الکترودهای بکار رفته اشاره می شود.

۱-۱-۱) پلاروگرافی

پلاروگرافی شاخه ای از ولتامتری است که در سال ۱۹۲۲ توسط ژ. هیروفسکی ابداع شد. در این روش الکتروود کار، قطره جیوه چکنده است که به دلیل خصوصیات ویژه این الکتروود مانند، سطح تجدید پذیر، گستره پتانسیل کاتدی وسیع و بالا بودن پتانسیل مازاد کاتدی برای احیا یون هیدروژن، از آن به طور گسترده در اندازه گیری تعداد زیادی از گونه های قابل احیا در کاتد استفاده می شود. پتانسیل بکار رفته در الکتروود کار در DC پلاروگرافی، پتانسیل شیب داری است که به طور خطی افزایش می یابد برای یک واکنش احیاء پتانسیل اولیه طوری انتخاب می شود که واکنش مورد نظر در آن پتانسیل انجام نشود. بعد از انتخاب پتانسیل مورد نظر پتانسیل را در جهتی که واکنش انجام شود تغییر می دهند و جریان را به طور همزمان اندازه گیری می کنند. چنین جریانی با غلظت گونه در صورتی که انتقال جرم فقط از طریق انتشار باشد متناسب است. اندازه گیری جریان الکتریکی حاصل در پتانسیلی منفی تر از پتانسیل آغاز احیاء گونه مورد نظر شروع می شود و گرادیان غلظت افزایش می یابد و شدت جریان به سرعت به مقدار حد خود می رسد. در این ناحیه گرادیان غلظت و در نتیجه سرعت انتشار ثابت است و مقدار حد جریان هر ذره ی گونه آزمایشی که به سطح الکتروود می رسد بلافاصله در واکنش انتقال الکترون وارد می شود و انتشار با بیشترین سرعت خود انجام می شود. برای تعیین جریان انتشار لازم است جریان ته مانده را کم کنیم این امر می تواند با برون یابی جریان ته مانده ظاهر شده در ناحیه پیش از موج و ثبت پاسخ الکتروود برای محلول الکتروولیت حامل (اکسیژن زدایی شده، محلول شاهد) انجام شود. پتانسیلی که در آن شدت جریان با نصف مقدار جریان حد برابر است پتانسیل نیم موج می نامند و با $E_{1/2}$ نشان می دهند. پتانسیل نیم موج برای گونه های برگشت پذیر الکتروشیمیایی به پتانسیل فرمال E^0 ، گونه الکترو فعال بر اساس معادله زیر وابسته است:

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_{ox}} \right)^{1/2}$$

که در آن D_{Ox} و D_R به ترتیب ضرایب انتشار شکل‌های احیایی و اکسیدی می‌باشند. برای سیستم‌های برگشت پذیر (بامیستک انتقال بار سریع)، شکل موج پلاروگرافی با معادله زیر توصیف می‌شود:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{i_d - i}{i} \right]$$

شکل پاسخ ولتامتری برای یک فرایند احیای برگشت نا پذیر با معادله زیر بیان می‌شود:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[1.35 K_f \left(\frac{i_d - i}{i} \right) \left(\frac{t}{D} \right)^{1/2} \right]$$

که در آن α ضریب انتقال بار، K_f ثابت سرعت واکنش رفت و t طول عمر قطره‌ی جیوه می‌باشد.

جریان ته مانده که در غیاب آنالیت^۱ عبور می‌کند مربوط به ترکیب جریان وابسته به فرایند بارداری لایه دوگانه و واکنش‌های ردوکس ناخالصیها و نیز حلال، الکترولیت و یا الکتروده به وجود می‌آید. در درون گستره‌ی پتانسیل کاری، جریان بارداری بیشترین جزء جریان ته مانده است (که حد تشخیص را محدود می‌کند) که در اثر تغییر پتانسیل الکتروده و در سطح تماس الکتروده و محلول (که مانند یک خازن عمل می‌کند) به وجود می‌آید. بنابراین جریان خازنی در تمام آزمایش‌های ولتامتری معمولی، با صرف نظر کردن از خلوص معرفها وجود دارد [۱].

روش‌های مختلف ولتامتری برای کاهش جریان خازنی و کاهش حد تشخیص و تغییر گستره پتانسیل کاری به وجود آمده است که در ادامه مطلب به معرفی و مقایسه آنها پرداخته میشود.

۲-۱) پالس ولتامتری:

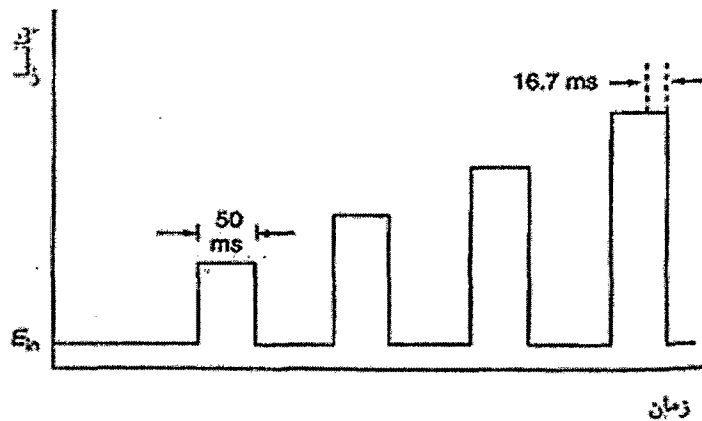
همه انواع روش‌های پالس ولتامتری بر پایه آزمایش پالس پتانسیل (کرونو آمپرومتری) با نمونه برداری از جریان استوارند [۲]. یک سری از چنین تپ پتانسیل‌ها، هر کدام با مدت زمان حدود ۵۰ هزارم ثانیه روی الکتروده کار اعمال می‌شود. پس از برقراری پالس پتانسیل، جریان خازنی به سرعت (به طور نمایی) به مقدار جزئی کاهش می‌یابد در حالی که جریان فارادایی بسیار آرام کاهش می‌یابد بنابراین با نمونه برداری از جریان در آخر هر پالس می‌توان جریان خازنی را به حداقل رساند. اختلاف بین روش‌های پالس ولتامتری در شکل موج و نحوه‌ی نمونه برداری از جریان است.

۱- چون بحث ولتامتری است بنابراین هر جا که صحبت از آنالیت می‌شود منظور گونه‌ی الکترواکتیو مورد بررسی است.

۱-۲-۱) ولتامتری با پالسهای نرمال :

در هر دو روش پالس ولتامتری نرمال و تفاضلی یک پالس پتانسیل به الکتروود کار اعمال می شود و در اواخر عمر پالس از جریان نمونه برداری می شود [۳]. شکل پالسها در ولتامتری نرمال به صورت یک دسته پالس با دامنه فزاینده است که در زمان های از پیش تعیین شده اعمال می شود. در فاصله پالسها، الکتروود در پتانسیل ثابتی (پتانسیل پایه) نگهداشته می شود که در آن پتانسیل هیچ گونه واکنشی روی ترکیب آزمایشی رخ نمی دهد. دامنه پالسها به طور خطی افزایش می یابد اگر مدت زمان عمر هر پالس ۵۰ هزارم ثانیه باشد جریان در حدود ۴۰ هزارم ثانیه از عمر پالس اندازه گیری می شود (شکل ۱-۱). رابطه شدت جریان و غلظت در پالس ولتامتری به صورت زیر می باشد که در آن t_m زمان پالس است.

$$i_c = \frac{nFA D^{1/2} C}{\sqrt{\pi t_m}}$$



شکل ۱-۱) علامت تحریک برای پالس ولتامتری نرمال

پالس ولتامتری نرمال ۵ تا ۱۰ مرتبه حساس تر از DC است [۴]. چنانچه این روش در پولاروگرافی به کار برده شود، می بایستی زمان قطره یا زمان پالس هماهنگ باشد.

۱-۲-۲) ولتامتری با پالسهای تفاضلی :

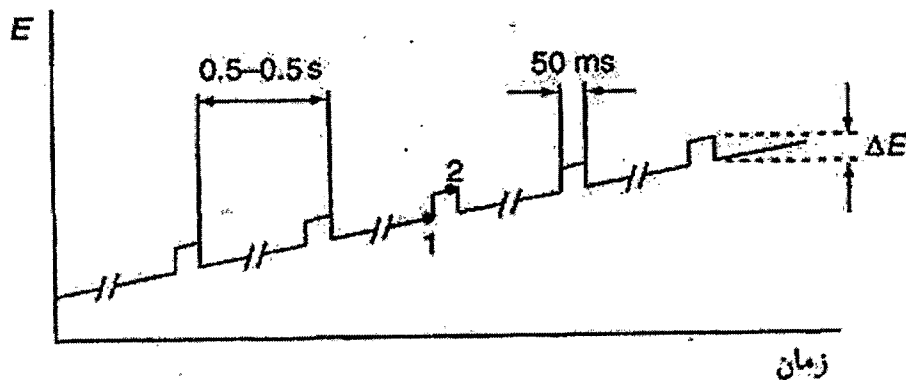
در این روش پالسهای بادامه، طول عمر و فاصله یکسان، بر روی یک روبش خطی سواری می شود. نمونه برداری از جریان قبل از اعمال پالس و یک بار در انتهای پالس انجام می شود و تفاضل آنها بر حسب پتانسیل اعمالی ثبت می گردد. پالس ولتاموگرام حاصل

شامل دماغه های جریان است که ارتفاع آنها مستقیماً با غلظت ترکیب آزمایشی متناسب است [۵]. مقدار شدت جریان ناشی از

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left[\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right]$$

واکنش الکترودی از معادله t_m و $\sigma = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)\frac{\Delta E}{2}\right]$ پیروی می کند که در آن

طول عمر پالسها می باشد (ΔE دامنه پالس است) (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱) علامت تحریک برای پالس ولتامتری تفاضلی

پتانسیل دماغه E_p می تواند برای شناسایی گونه ها بکار رود زیرا این پتانسیل با پتانسیل نیم موج از طریق این معادله در

$$\text{ارتباط است: } E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

که در آن ΔE دامنه پالس ها می باشد.

نتیجه اجرای روش پالس تفاضلی اصلاح بسیار موثر جریان خازنی زمینه است سهم جریان خازنی در جریان تفاضلی، به طوری که

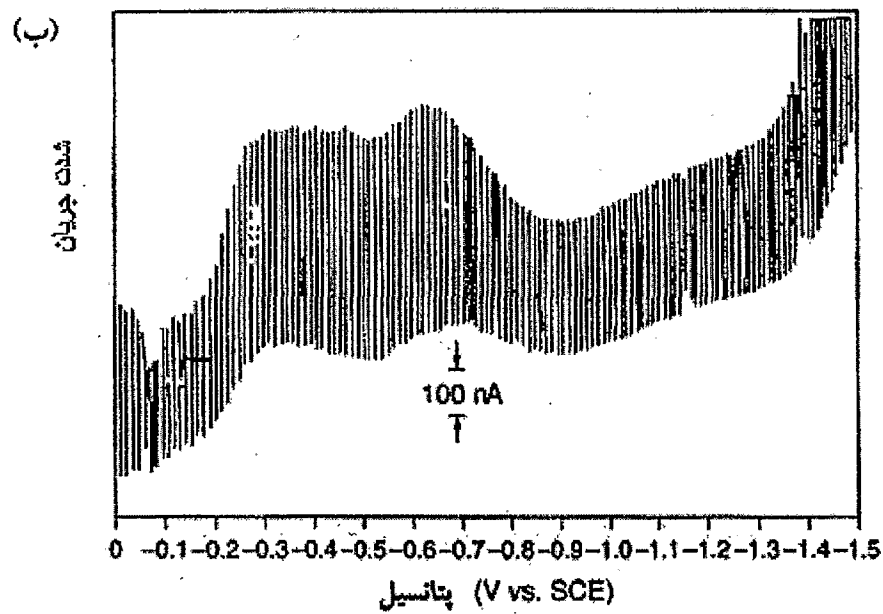
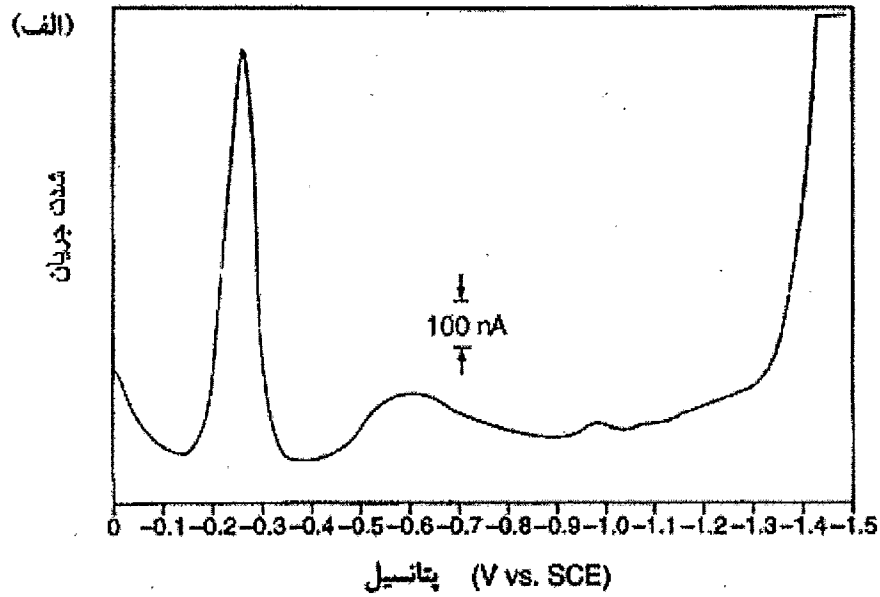
با با معادله نشان داده شده است بسیار کم و قابل چشم پوشی است

$$\Delta i_c \cong -0.00567 C_i D E m^{2/3} t_m^{-1/3}$$

C_i ظرفیت لایه دو گانه و t طول عمر هر پالس می باشد. این مقدار جریان ته مانده بیش از ۱۰ برابر از جریان خازنی NPP

کوچکتر است در نتیجه می توان با DPP غلظتهای در حدود $10^{-8} M$ را اندازه گیری کرد که نسبت به DC که در حدود 10^{-5}

مولار است) خیلی کوچکتر است. (شکل ۳-۱). برتری های پالس ولتامتری تفاضلی را نسبت به DC نشان می دهد [۶].



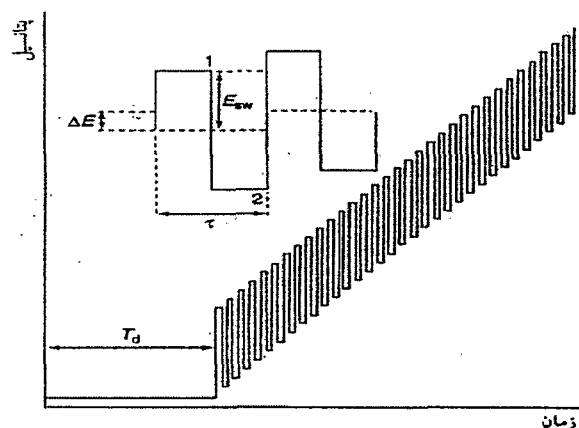
شکل (۳-۱) الف) پالس پلاروگرام تفاضلی، ب) DC پلاروگرام برای محلولی به غلظت $1/3 \times 10^{-6} M$ از کلرآمنیکل

۱-۲-۳) ولتامتری موج مربعی!:

در این روش یک موج مربع متقارن که بر روی پتانسیل پله ای سوار شده، به الکتروود کار اعمال می شود [V]. جریان دو بار در طول هر چرخه ی موج نمونه برداری می شود که یکی در پایان پالس رفت و دیگری در پایان پالس برگشت قرار دارد. از آنجاییکه

دامنه موج مربع بسیار بلند است پالسهای برگشت موجب واکنش عکس روی محصول الکترودی (پالس رفت) می شوند (شکل ۱-۴).

(۴)

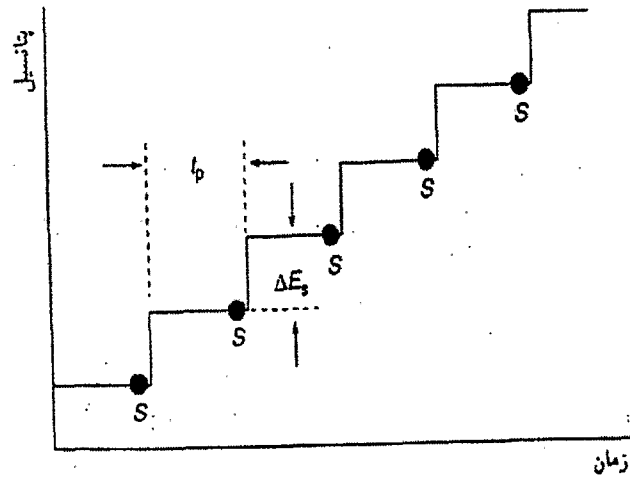


شکل ۱-۴) نمایش دامنه، E_{SW} ; ارتفاع پله، ΔE ; زمان تناوب، τ ; زمان بازداری، T_d و زمانهای اندازه گیری جریان،
۱ و ۲ در ولتاژ موج مربعی [۸]

اختلاف جریان بین دو اندازه گیری بر حسب پتانسیل پلکانی زمینه رسم می شود. ولتاموگرام دماغه ای شکلی بوجود می آید که نسبت به پتانسیل نیم موج حالت قرینه دارد و جریان دماغه با غلظت متناسب است. حساسیت بالای این روش به این دلیل است که جریان خالص از هر دو جریان رفت و برگشت بزرگتر است (زیرا تفاضل بین آن دو جریان می باشد) حساسیت این روش بیشتر از DPP می باشد. در مقایسه روش DPP با ولتامتری موج مربعی مشخص شده است که برای حالت های برگشت پذیر و برگشت ناپذیر جریان موج مربعی به ترتیب ۴ و ۳/۳ مرتبه بزرگتر از جواب های مشابه پالس تفاضلی است [۹]. یک مزیت بزرگ دیگر موج مربعی سرعت آن است. سرعت روبش موثر با $f \Delta E_{SW}$ بیان می شود. که f ، فرکانس موج مربعی (بر حسب هرتز) است و ΔE_{SW} ، ارتفاع پله می باشد. فرکانس ها ۱ تا ۱۰۰ سیکل بر ثانیه سرعت روبش های بی نهایت سریع پتانسیل را ممکن می سازد. در نتیجه زمان لازم برای تجزیه به شدت کاهش یافته، ولتاموگرام کاملی می تواند در عرض چند ثانیه ثبت شود که در مقایسه با DPP که زمان بسیار کوتاه می باشد [۱۰].

۴-۲-۱) ولتامتری پلکانی^۱:

این روش به عنوان ابزاری مفید برای حذف جریان خازنی پیشنهاد شده است برنامه ی پتانسیل-زمان، از پله پتانسیل متوالی با ارتفاع حدود 10mV و طول مدت حدود 50 هزارم ثانیه تشکیل می شود (شکل ۵-۱)

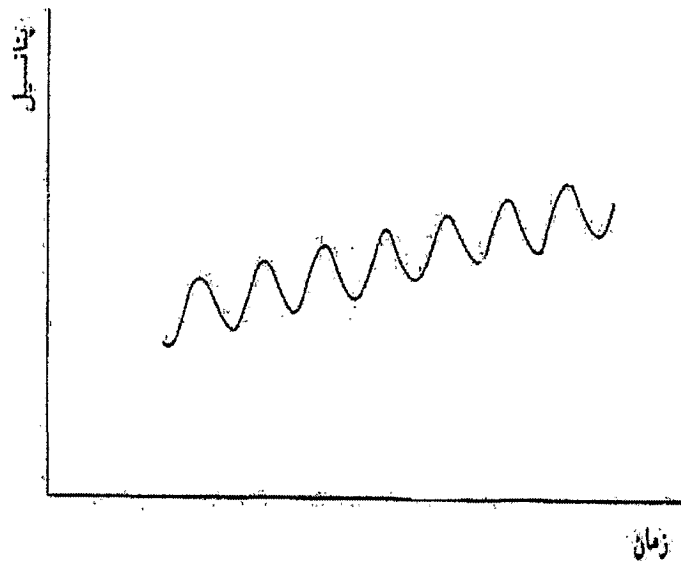


شکل ۵-۱) برنامه پتانسیل-زمان بکار رفته در ولتامتری پلکانی

از شدت جریان در پایان هر پله نمونه برداری می شود که در آن جریان خازنی به مقدار جزئی کاهش یافته است. در این روش کاهش جریان خازنی را با سرعت آزمایش ولتامتری با روش خطی پتانسیل (DC) تلفیق کرده که نتیجه آن ولتاموگرام دماغه ای شکل می باشد. در این روش هر چه ارتفاع پله کوچکتر شود معادله وابسته به پاسخ روش ولتامتری پلکانی به معادله ولتامتری با روش خطی پتانسیل نزدیکتر می شود [۱۱].

۵-۲-۱) ولتامتری با جریان متناوب (AC):

شامل سوار کردن ولتاژ متناوب با دامنه کوچک به یک پتانسیل شیب دار خطی است. (شکل ۶-۱) به طور معمول پتانسیل متناوب دارای فرکانسی بین 50 تا 100 هرتز و دامنه بین 20 تا 10 میلی ولت می باشد. بنابراین پتانسیل متناوب اختلالی را در غلظت سطحی که در پتانسیل خاص بر روی الکتروود وجود دارد ایجاد می کند و جریان متناوب حاصل بر حسب پتانسیل ثبت می شود.



شکل ۱-۶) برنامه پتانسیل_زمان بکار رفته در ولتامتری با جریان متناوب (AC)

ولتاموگرام حاصله دماغه ای شکل بوده که پتانسیل وابسته به آن با پتانسیل نیم موج برابر است. در این ناحیه پتانسیل متناوب بیشترین تاثیر را روی غلظت سطحی یعنی روی شدت جریان دارد. برای سیستم برگشت پذیر چنین جوابی، عملاً "مشتق پاسخ DC ولتامتری است. ارتفاع دماغه AC ولتامتری با غلظت گونه متناسب بوده و برای واکنش برگشت پذیر با جذر فرکانس (ω) متناسب است.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D^{1/2} C^{1/2} \Delta E}{4RT}$$

ΔE دامنه ولتاژ را نشان می دهد. پهنای نیمه دماغه مستقل از فرکانس ولتاژ متناوب می باشد. دز این روش کاهش حساسیت قابل ملاحظه برای ترکیبات آزمایشی که دارای سینتیک انتقال بار کند هستند مشاهده می شود. این کاهش می تواند در اندازه گیری گونه های با سینتیک انتقال بار سریع در حضور ترکیباتی (مثلاً اکسیژن محلول) با رفتار برگشت ناپذیر مفید باشد بنابراین روش AC برای مطالعه فرایندهایی که انتقال بار سریعی دارند بسیار مفید است [۱۲-۱۴]

۳-۱) برهنه سازی الکترو شیمیایی^۱:

این روش یکی از مهمترین ابزار شیمی تجزیه در آنالیز مقادیر بسیار کم ترکیبات مختلف اعم از کاتیون یا آنیون است. حساسیت بالای این روش به دلیل فرایند پیش تغلیظ درحجم کم الکتروود است [۱۵-۱۶]. با توجه به این که فلزات به میزان ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه در درون الکتروود پیش تغلیظ می شوند حدود تشخیص به میزان ۲ تا ۳ رده ($10^2 - 10^3$) در مقایسه با اندازه گیری های ولتامتری در فاز محلول کاهش می یابد. ضمن اینکه می توان ۴ تا ۶ فلز بطور همزمان در بافت های گوناگون در غلظت های بسیار پایین در حدود 10^{-10} M با بکارگیری سیستم دستگاهی نسبتاً کم هزینه اندازه گیری کرد.

اصولاً تجزیه با برهنه سازی یک روش دو مرحله ای است. مرحله اول یا مرحله نشانند^۲ شامل نشانند یا ترسیب الکترولیزی جزء کوچکی از یونهای مورد نظر محلول در داخل الکتروود جیوه یا سطح الکتروودی جامد با هدف پیش تغلیظ آنالیت است. مرحله دوم، مرحله برهنه سازی (اندازه گیری) که شامل انحلال (برهنه سازی) گونه ی نشسته می باشد. شیوه های متفاوتی از تجزیه با برهنه سازی می تواند بسته به ماهیت مراحل نشانند و اندازه گیری بکار رود که به آنها اشاره می شود. البته در مابین این دو مرحله زمان کوچکی به نام زمان استراحت و یا زمان تعادل وجود دارد که بر حسب نوع الکتروود مدت آن می تواند متفاوت باشد.

۳-۱) ولتامتری با برهنه سازی آندی (ASV)

در این روش فلزات به روش الکترولیز در داخل یا سطح الکتروود (باتوجه به نوع الکتروود) لایه نشانی شده و عمل پیش تغلیظ انجام می شود. پیش تغلیظ به روش نشانند کاتدی، در پتانسیل و زمان کنترل شده ای انجام می گیرد. پتانسیل نشانند معمولاً به اندازه ۰/۳ تا ۰/۵ ولت منفی تر از E^0 فلز آزمایشی است که از همه سختتر احیا می شود. انتقال همرفتی ماده با چرخاندن الکتروود یا بهزدن محلول تامین می شود. مدت زمان الکترولیز متناسب با غلظت یونهای فلزی که اندازه گیری می شود انتخاب می شود. برنامه پتانسیل یا زمان بکار رفته در ASV همراه با ولتاموگرام برهنه سازی حاصل از کاتیونهای مس و کادمیوم بعنوان مثال در (شکل ۱-۷) نشان داده شده است.

۱-Electrochemical Stripping
2- Deposition step