

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی (تجزیه)

اندازه گیری اوریک اسید به روش ولتامتری عاری سازی جذبی
و
اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری سازی
جذبی

توسط:

معصومه رستم نیا

استاد راهنما:

دکتر شهریار عباسی

استاد مشاور:

دکتر علی دانشفر

دی ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

اندازه‌گیری اوریک اسید

و

اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری‌سازی جذبی

توسط:

معصومه رستم‌نیا

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 ۱۸/۰۴/۱۳۹۱ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه ... به تصویب نهایی رسید.

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

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

دکتر محمود روشنی، استادیار گروه شیمی (داور).....

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

دی ۱۳۹۱

این برگ سبز تقدیم می شود به:

پدر بزرگوارم:

که تفکر و الایش شوق آموختن، دستان پر تلاشش 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.

برادر و خواهران عزیزم:

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

و تمام کسانی که دوستان دارم.

پروردگارا:

هر کجا نتیجه‌ای امید نماند به بار نشسته، رد پای 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 بسجود کنیم تا بنماییم ذره‌ای، مستقیم در برابر عظمت تو، پس از تو مددی گیریم و تورا
پاس 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 دانشفر که زحمت مشاوره پایان نامه را به عهده داشتند تشکر می‌نمایم. از استاد گرامی دکتر روشنی و استاد بزرگوار دکتر صحرایی که زحمت خواندن پایان نامه و داوری آن را متقبل شدند تشکر می‌نمایم. همچنین از تمامی اساتید بزرگوار که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار شاگردیشان را داشتیم، خالصانه و صمیمانه تشکر می‌نمایم. از کارشناسان محترم آزمایشگاه‌های شیمی و کارمندان محترم دانشکده و همکلاسی عزیزم خانم رعنا خداکرمی و دو عزیزم فریده و لیلی رستم نیا هم کمال تشکر را دارم.

چکیده

در بخش اول این پروژه، مقادیر جزئی گونه آلی اوریک 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 اندازه گیری شد. اثر متغیرهای مختلف از جمله pH، پتانسیل پیش تغلیظ، زمان پیش تغلیظ و سرعت روبش پتانسیل روی حساسیت و گزینش پذیری روش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بهینه برای اندازه گیری گونه آلی اوریک اسید، $pH=7/4$ (بافرفسفاتی) و پتانسیل جذب $0/15$ ولت به دست آمد. تحت این شرایط بهینه در پتانسیل $0/48$ - ولت با غلظت اوریک اسید در گستره غلظتی $16/18-0/1176$ میکروگرم بر میلی لیتر برای زمان جذب 60 ثانیه متناسب بوده و حد تشخیص $0/048$ میکروگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری با غلظت های $1/5$ و $12/6$ میکروگرم بر میلی لیتر به ترتیب $2/73$ و $2/03$ درصد به دست آمد. روش مذکور برای اندازه گیری اوریک اسید به صورت رضایت بخشی در نمونه های زیستی به کار برده شد.

در بخش دوم این پروژه، مقادیر جزئی یون های سرب (II) و کادمیوم (II) با توجه به قابلیت جذب کمپلکس های آن ها با لیگاند گالیک اسید بر روی الکتروود قطره جیوه آویزان به صورت هم زمان اندازه گیری شدند. اثر متغیرهای مختلف از جمله pH، غلظت لیگاند گالیک اسید، پتانسیل پیش تغلیظ، زمان جمع آوری و سرعت روبش پتانسیل مورد بررسی قرار گرفتند. جریان پیک کمپلکس های سرب و کادمیوم به ترتیب در دامنه غلظتی $0/5-70/0$ و $0/2-35/0$ نانوگرم بر میلی لیتر برای زمان جذب 80 ثانیه، با غلظت این فلزات متناسب است. حد تشخیص برای سرب و کادمیوم به ترتیب $0/011$ و $0/014$ نانوگرم بر میلی لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری $30/0$ نانوگرم بر میلی لیتر از سرب و کادمیوم به ترتیب $2/21$ و $1/73$ درصد بود. روش مذکور برای اندازه گیری سرب و کادمیوم به صورت رضایت بخشی در نمونه های غذایی و آب به کار برده شد.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جداول.....	(ص)
فهرست شکل ها.....	(ط)
فصل اول (بخش تئوری): مقدمه ای بر الکتروشیمی.....	۱
۱-۱- روش های الکتروشیمیایی.....	۲
۲-۱- ولتامتری.....	۳
۱-۲-۱- روش های مورد استفاده در ولتامتری.....	۳
۲-۲-۱- طبقه بندی روش های ولتامتری.....	۵
۳-۲-۱- اساس روش های ولتامتری.....	۶
۴-۲-۱- حرکت ذرات در درون محلول.....	۶
۱-۴-۲-۱- همرفت.....	۷
۲-۴-۲-۱- مهاجرت.....	۷
۳-۴-۲-۱- نفوذ.....	۸
۴-۴-۲-۱- لایه نفوذ.....	۸
۵-۲-۱- سیستم های ولتامتری: قسمت های اصلی یک دستگاه پلاروگراف.....	۹
۶-۲-۱- فرایند احیاء در یک الکتروود باروبش پتانسیل.....	۹
۷-۲-۱- ولتامتری در پتانسیل کنترل شده.....	۱۰
۱-۷-۲-۱- پلاروگرافی با جریان مستقیم.....	۱۰
۲-۷-۲-۱- پلاروگرافی با جریان متناوب.....	۱۲
۳-۷-۲-۱- ولتامتری الکتروود جامد.....	۱۳
۴-۷-۲-۱- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل.....	۱۴
۵-۷-۲-۱- ولتامتری چرخه ای.....	۱۵
۶-۷-۲-۱- روش های پیشرفته پلاروگرافی.....	۱۷
۷-۷-۲-۱- ولتامتری پالس تفاضلی و نرمال.....	۱۷
۸-۷-۲-۱- پلاروگرافی موج مربعی.....	۲۰
۹-۷-۲-۱- روش ولتامتری پلکانی.....	۲۰
۱۰-۷-۲-۱- ولتامتری جذبی عاری سازی آندی و کاتدی.....	۲۱

۲۳.....	۱-۲-۷-۱۱-ولتامتری عاری سازی آندی.....
۲۴.....	۱-۲-۷-۱۲-ولتامتری عاری سازی کاتدی.....
۲۵.....	۱-۲-۸-کاربرد روش های ولتامتری.....
۲۶.....	۱-۲-۸-۱-مزایای روش های ولتامتری.....

فصل دوم (تاریخچه، اهمیت و کاربردهای اوریک اسید، سرب و

۲۷.....	کادمیوم).....
۲۷.....	۲-۱- اوریک اسید.....
۲۷.....	۲-۱-۱- تاریخچه و پیدایش.....
۲۷.....	۲-۱-۲- خصوصیات قابل توجه.....
۲۸.....	۲-۱-۳- کاربردها.....
۲۸.....	۲-۱-۴- هشدارها.....
۲۹.....	۲-۲- سرب.....
۲۹.....	۲-۲-۱- تاریخچه و پیدایش.....
۳۰.....	۲-۲-۲- خصوصیات قابل توجه.....
۳۰.....	۲-۲-۳- کاربردها.....
۳۱.....	۲-۲-۴- هشدارها.....
۳۲.....	۲-۳- کادمیوم.....
۳۲.....	۲-۳-۱- تاریخچه و پیدایش.....
۳۳.....	۲-۳-۲- خصوصیات قابل توجه.....

۳-۳-۲- کاربردها..... ۳۳

۴-۳-۲- هشدارها..... ۳۳

فصل سوم (مروری بر کارهای انجام

شده)..... ۳۵

۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری اوریک اسید..... ۳۵

۲-۳- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم..... ۳۸

فصل چهارم (اندازه گیری اوریک اسید به روش ولتامتری عاری سازی جذبی..... ۴۲

۱-۴- وسایل و دستگاه های مورد استفاده..... ۴۲

۲-۴- مواد و معرف های شیمیایی مورد استفاده..... ۴۲

۳-۴- تهیه محلول های مورد نیاز..... ۴۳

۴-۴- تعیین اوریک اسید به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در سطح الکتروود قطره جیوه آویزان..... ۴۳

۱-۴-۴- انتخاب مدل شیمیایی مناسب برای اندازه گیری اوریک اسید..... ۴۳

۲-۴-۴- روش کار برای اندازه گیری اوریک اسید..... ۴۴

۳-۴-۴- مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی..... ۴۵

۴-۴-۴- بررسی اثر الکتروولیت کمکی و pH..... ۴۶

۵-۴-۴- بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ..... ۴۹

۶-۴-۴- بررسی اثر زمان جذب..... ۵۱

۷-۴-۴- بررسی سرعت روبش پتانسیل.....	۵۳
۸-۴-۴- رسم منحنی کالیبراسیون.....	۵۵
۹-۴-۴- دقت و حد تشخیص روش.....	۵۸
۱۰-۴-۴- بررسی اثر مزاحمت ها.....	۵۹
۱۱-۴-۴- اندازه گیری اوریک اسید در نمونه های حقیقی.....	۶۰
۱۲-۴-۴- بحث و نتیجه گیری.....	۶۳
۱۳-۴-۴- روش و واکنش به کار رفته.....	۶۴
۱۴-۴-۴- نتایج حاصل از بهینه سازی.....	۶۴
فصل پنجم (اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری سازی جذبی.....	۶۷
۱-۵- وسایل و دستگاه های مورد استفاده.....	۶۷
۲-۵- مواد و معرف های شیمیایی مورد استفاده.....	۶۸
۳-۵- تهیه محلول های مورد نیاز.....	۶۸
۴-۵- تعیین هم زمان سرب و کادمیوم به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در سطح الکتروود قطره جیوه	
آویزان.....	۶۹
۱-۴-۵- انتخاب مدل شیمیایی مناسب.....	۶۹
۲-۴-۵- روش کار برای اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....	۷۰
۳-۴-۵- مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی.....	۷۱
۴-۴-۵- بررسی اثر الکتروولیت کمکی و pH.....	۷۱
۵-۴-۵- بررسی اثر غلظت لیگاند گالیک اسید.....	۷۴
۶-۴-۵- بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ.....	۷۵
۷-۴-۵- بررسی اثر زمان جذب.....	۷۸
۸-۴-۵- بررسی سرعت روبش پتانسیل.....	۷۹
۹-۴-۵- رسم منحنی کالیبراسیون.....	۸۱
۱۰-۴-۵- دقت و حد تشخیص روش.....	۸۴
۱۱-۴-۵- بررسی اثر مزاحمت ها.....	۸۵
۱۲-۴-۵- اندازه گیری سرب و کادمیوم در نمونه های حقیقی.....	۸۶
۱۳-۴-۵- مقایسه حساسیت روش پیشنهاد شده با دیگر روش های گزارش شده.....	۸۹

۸۹.....	۱۴-۴-۵- بحث و نتیجه گیری.....
۹۰.....	۱۵-۴-۵- روش و واکنش به کار رفته.....
۹۱.....	۱۶-۴-۵- نتایج حاصل از بهینه سازی.....
۹۳.....	فهرست منابع.....

فهرست جداول

صفحه

عنوان

جدول (۱-۴) مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی برای اندازه گیری اوریک اسید.....	۴۵
جدول (۲-۴) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک.....	۴۷
جدول (۳-۴) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....	۵۰
جدول (۴-۴) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک ها.....	۵۲
جدول (۵-۴) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک ها.....	۵۴
جدول (۶-۴) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری اوریک اسید.....	۵۶
جدول (۷-۴) انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری اوریک اسید.....	۵۹
جدول (۸-۴) بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های همراه در اندازه گیری اوریک اسید.....	۶۰
جدول (۹-۴) اندازه گیری اوریک اسید در نمونه های حقیقی مختلف.....	۶۲
جدول (۱-۵) مشخصات و شرایط بهینه دستگاهی برای اندازه گیری هم زمان سرب و کادمیوم.....	۷۱
جدول (۲-۵) تأثیر pH بر روی شدت جریان پیک ها.....	۷۲
جدول (۳-۵) تأثیر غلظت لیگاند اوریک اسید بر روی شدت جریان پیک ها.....	۷۴
جدول (۴-۵) تأثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک.....	۷۶
جدول (۵-۵) تأثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک.....	۷۸
جدول (۶-۵) تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک.....	۸۰
جدول (۷-۵) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری سرب (II).....	۸۱
جدول (۸-۵) نتایج حاصل برای رسم منحنی کالیبراسیون مربوط به اندازه گیری کادمیوم (II).....	۸۲
جدول (۹-۵) انحراف استاندارد نسبی برای شش بار اندازه گیری سرب و کادمیوم.....	۸۴
جدول (۱۰-۵) بررسی اثر مزاحمت احتمالی گونه های همراه در اندازه گیری سرب و کادمیوم.....	۸۵
جدول (۱۱-۵) اندازه گیری سرب و کادمیوم در نمونه های غذایی مختلف.....	۸۸
جدول (۱۲-۵) مقایسه حساسیت روش پیشنهادی با سایر روش ها.....	۸۹

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴.....	شکل (۱-۱) سیستم الکتروودی در روش ولتامتری.....
۷.....	شکل (۲-۱) فرایند همرفت در محلولی که هم زده شده است.....
۷.....	شکل (۳-۱) فرایند مهاجرت در محلولی که ساکن است.....
۸.....	شکل (۴-۱) فرایند نفوذ در محلولی که ساکن است.....
۱۰.....	شکل (۵-۱) فرایند احیاء در محلولی که ساکن است در طول روبش پتانسیل.....
۱۱.....	شکل (۶-۱) منحنی پتانسیل - زمان برای یک فرآیند کاتدی در dc پلاروگرافی در طول روبش پتانسیل.....
۱۲.....	شکل (۷-۱) منحنی پتانسیل - زمان برای یک فرآیند کاتدی در Ac پلاروگرافی در پتانسیل کنترل شده.....
	شکل (۸-۱) منحنی شدت جریان - پتانسیل برای یک فرآیند ولتامتری الکتروود جامد در طول روبش پتانسیل.....
۱۳.....	پتانسیل.....
۱۵.....	شکل (۹-۱) نمونه‌ای از ولتاموگرام با روبش خطی پتانسیل.....
۱۶.....	شکل (۱۰-۱) برنامه پتانسیل - زمان در ولتامتری چرخه‌ای.....
	شکل (۱۱-۱) برنامه پتانسیل - زمان به کار رفته برای پالس پلاروگرافی در یک روبش خطی و روبش پلکانی.....
۱۸.....	شکل (۱۲-۱) شکل ولتاموگرام حاصل در پالس پلاروگرافی.....
۲۰.....	شکل (۱۳-۱) برنامه پتانسیل - زمان در ولتامتری موج مربعی.....
۲۳.....	شکل (۱۴-۱) مراحل اندازه گیری جریان در ولتامتری به روش عاری سازی.....
۴۴.....	شکل (۱-۴) ولتاموگرام عاری سازی جذبی اوریک اسید.....

- شکل (۲-۴) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک..... ۴۸
- شکل (۳-۴) تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک اوریک اسید..... ۴۸
- شکل (۴-۴) تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک..... ۵۱
- شکل (۵-۴) تاثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک..... ۵۳
- شکل (۶-۴) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر سرعت روبش بر روی شدت جریان پیک..... ۵۴
- شکل (۷-۴) تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک..... ۵۵
- شکل (۸-۴) منحنی کالیبراسیون برای اوریک اسید در دامنه غلظتی ۰/۱۱۷۶-۱۶/۸ میکروگرم بر میلی لیتر..... ۵۷
- شکل (۹-۴) ولتاموگرام‌های جذبی حاصل از افزایش غلظت‌های متفاوتی از اوریک اسید (میکروگرم بر میلی لیتر)..... ۵۷
- شکل (۱۰-۴) ولتاموگرام‌های حاصل از افزایش استاندارد غلظت‌های متفاوت اوریک اسید به نمونه پلاسم..... ۶۳
- شکل (۱۱-۴) ساختار لیگاند اوریک اسید..... ۶۴
- شکل (۱-۵) ولتاموگرام عاری سازی جذبی لیگاند، فلزها و کمپلکس آن-ها..... ۷۰
- شکل (۲-۵) تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک‌ها..... ۷۳
- شکل (۳-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر pH بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها..... ۷۳
- شکل (۴-۵) تاثیر غلظت لیگاند بر روی شدت جریان پیک‌ها..... ۷۵
- شکل (۵-۵) تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک‌ها..... ۷۷
- شکل (۶-۵) ولتاموگرام‌های مربوط به تاثیر پتانسیل پیش تغلیظ بر روی شدت جریان پیک کمپلکس‌ها..... ۷۷
- شکل (۷-۵) تاثیر زمان جذب بر روی شدت جریان پیک..... ۷۹
- شکل (۸-۵) تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر روی شدت جریان پیک کمپلکس-ها..... ۸۰
- شکل (۹-۵) منحنی کالیبراسیون برای سرب (II) در دامنه غلظتی ۰/۵-۷۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر..... ۸۲

شکل (۵-۱۰) منحنی کالیبراسیون برای کادمیوم (II) در دامنه غلظتی ۰/۵-۳۵/۰ نانوگر بر میلی لیتر..... ۸۳

شکل (۵-۱۱) ولتاموگرامهای جذبی حاصل از افزایش غلظت‌های متفاوتی از یون‌های سرب

و کادمیوم..... ۸۳

شکل (۵-۱۲) ساختار گالیک

اسید..... ۹۰

فصل اول

مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

الکتروشیمی^۱ به مفهوم مطالعه پدیده‌هایی (فیزیکی یا شیمیایی) است که در نتیجه تماس یک هدایت کننده الکترونی (اکثرأ فلزات) و یک هدایت کننده الکترولیتی (الکترولیت‌ها^۲) 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 غوطه‌ور 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. چنان چه 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 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^۳ و مهاجرت^۴ مورد بررسی قرار گرفته و مثلاً هیچ‌گاه از کشش سطحی، خواص اپتیکی و

^۱ Electrochemistry

^۲ Electrolyte

^۳ Conduction

^۴ Migration

... صحیتی نمی شود. در حقیقت آن دسته از خواص محلول‌ها بررسی می شوند که به ارتباط بین شیمی و الکتريسته بستگی دارند.

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

ب) ترمودینامیک و سینتیک الکتروشیمی به مفهوم ترمودینامیک و سینتیک پدیده‌هایی است که در الکترودها رخ می دهند و تئوری پیل‌ها و سلول‌های الکترولیز را شامل می شوند. به دو قسمت اساسی فوق که در مجموع، اصول الکتروشیمی را تشکیل می دهند می توان دو بخش دیگر هم اضافه نمود و آن موارد استفاده تجزیه‌ای و صنعتی الکتروشیمی می باشند. در زمینه سنجش می توان روش‌هایی را نام برد که به روش‌های الکترومتری یا الکتروشیمی تجزیه‌ای مشهورند و روش‌های هدایت سنجی^۱، پتانسیومتری^۲، آمپرومتری^۳، پلاروگرافی^۴ کلاسیک و دیفرانسیلی، پلاروگرافی موج مربعی^۵، پلاروگرافی پالس نرمال^۶ و دیفرانسیلی^۷، پلاروگرافی AC^۸، ولتامتری عاری سازی^۹، اسپکترو الکتروشیمی^{۱۰} و ... را شامل می شوند [۱].

۱-۱- روش‌های الکتروشیمیایی

وجود روش‌های متعدد در الکتروشیمی باعث شده که این شاخه از شیمی به دسته‌های مختلفی طبقه‌بندی شود. که بر اساس پتانسیل سنجی یا اندازه‌گیری جریان ناشی از تغییرات کنترل شده پتانسیل بنا نهاده شده‌اند. بر این اساس روش‌های الکتروتجزیه‌ای را به دو دسته کلی تقسیم بندی می نمایند:

الف) روش‌های ایستا^{۱۱}: در این روش‌ها اختلاف پتانسیل را در جریان‌های نزدیک به صفر نقطه تعادل، اندازه‌گیری می کنند. از روش‌های عمده مورد استفاده می توان به تیتراسیون‌های پتانسیومتری و الکترودهای یون‌گزين اشاره کرد.

^۱ Conductometry

^۲ Potentiometry

^۳ Amperometry

^۴ Polarography

^۵ Square Wave Polarography

^۶ Normal Pulse Polarography

^۷ Differential Pulse Polarography

^۸ Alternative Current Polarography

^۹ Stripping Voltammetry

^{۱۰} Spectro-Electrochemistry

^{۱۱} Static Methods

ب) روش‌های پویا^۱: در این روش‌ها اختلاف پتانسیل و جریان را در نواحی خارج از تعادل، اندازه‌گیری می‌کنند. از عمده‌ترین روش‌های مورد استفاده می‌توان به روش پتانسیل کنترل شده، جریان کنترل شده و میزان بار عبوری کنترل شده اشاره کرد که می‌توانند به صورت ولتامتری، آمپر سنجی، کولن سنجی^۲، وزن سنجی الکتروشیمیایی^۳، هدایت سنجی و طیف سنجی الکتروشیمیایی انجام شوند [۲].

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

۱-۲- ولتامتری

ولتامتری یک روش تجزیه‌ای 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. روش‌های ولتامتری تجزیه‌ای بر اساس این که در شرایط پتانسیل کنترل شده و یا شدت جریان کنترل شده انجام شوند، دسته بندی می‌گردند.

۱-۲-۱- روش‌های مورد استفاده در ولتامتری

روش اندازه‌گیری پلاروگرافی حدود پنجاه سال پیش برای اولین بار توسط هیروفسکی^۴، شیمیدان اهل چکسلواکی به کار گرفته شد، اما اصول نظریه‌ای آن قبل از او توسط نرنست مطرح شده بود. در واقع این روش نه تنها برای اندازه‌گیری 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 کارگیری پایه‌های ثابت تنظیم شده است و به گونه‌ای 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

^۱Dynamic Methods

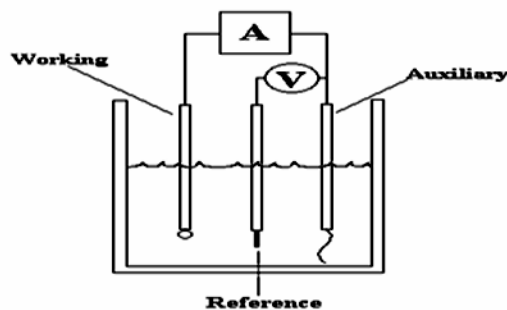
^۲Coulometry

^۳Electrogravimetry

^۴Heyrovsky

آورده شده است. برای جلوگیری از قطبی شدن احتمالی الکتروود شاهد در اثر عبور جریان و تغییر پتانسیل و نیز به منظور تقلیل هرچه بیشتر مقاومت جبران شده و افت اهمی، از یک مجموعه سه الکتروودی متشکل از الکتروود کار، الکتروود کمکی یا مخالف و الکتروود شاهد استفاده می کنند [۳].

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 الکتروولیز به کار برده می شود و در سطح الکتروود جیوه اکسایش یا کاهش پیدا می کند و محلول الکتروولیت که در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی کند [۴].



شکل (۱-۱) سیستم الکتروودی در روش ولتامتری

۱-۲-۲- طبقه بندی روش های ولتامتری

روش های مورد استفاده در ولتامتری را می توان به صورت زیر تقسیم بندی نمود [۴].

الف) ولتامتری با روبش خطی پتانسیل^۱

۱- پلاروگرافی جریان مستقیم در سطح الکتروود قطره جیوه

۲- ولتامتری با جریان نمونه برداری شده^۲

۳- ولتامتری چرخه ای^۳

ب) روش های پله پتانسیل^۴

۱- ولتامتری ضربانی معمولی

۲- ولتامتری ضربانی تفاضلی

۳- ولتامتری موج مربعی

^۱Linear Sweep Voltammetry

^۲Sample Current Voltammetry

^۳Cyclic Voltammetry

^۴Potential Step Methods