

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش تجزیه)

موضوع:

تثبیت نیکل و فری سیانید در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده
بوسیله سیلیکا با ساختار نانو و کاربردهای تجزیه‌ای آن

استاد راهنما:

دکتر رضا اوجانی

استاد مشاور:

دکتر جهانبخش رئوف

نگارش:

فاطمه محمدنیا

فروردین ۱۳۸۷

تقدیم به

پدر فداکارم،

مادر مهربانم

و

همسر عزیزم

تشر و قدردانی

با سپاس به درگاه پروردگار یکتا که شور حقیقت‌جویی را در وجود تمامی انسانها قرار داده و همچون آفتابی نور هدایتش را در پهنه گیتی گسترانیده است.

در انجام این تحقیق از همکاری و مساعدت دوستان بسیاری استفاده شده است که در اینجا مراتب سپاسگزاری و تشکر خود را نسبت به آنان اعلام می‌دارم.

- پدر و مادر فداکارم که از کوچکترین زحمتی در طول زندگیم دریغ نکرده اند و درس زندگی را به من آموخته اند.

- خواهرهای مهربانم که با راهنمایی و تشویق‌های خود مرا در تمام مراحل زندگی یاری نموده‌اند.
- همسر عزیزم که با حمایت و محبت بی‌دریغش، مسیر تحقیق را برایم لذت بخش نموده و بخش بزرگی از این تحقیق را مدیون ایشان می‌باشم.

- بردار مهربانم جناب آقای دکتر ابراهیم احمدی که در طول این پروژه از هر گونه راهنمایی و کمک دریغ نکردند.

- استاد راهنمای محترم، جناب آقای دکتر رضا اوجانی، که راهنمایی این پروژه را به عهده داشتند و روش تحقیق را به من آموختند. توفیق ایشان را از درگاه خداوند متعال خواهانم.

- استاد مشاور محترم، جناب آقای دکتر جهانبخش رئوف، که از مشاوره‌های ایشان در طول این تحقیق بهره‌مند شدم.

- اساتید مدعو جناب آقای دکتر صمدی و جناب آقای دکتر عزیزی که زحمت مطالعه پایان‌نامه بنده را به عهده داشتند.

فهرست مطالب

صفحه	عناوین
VI	فهرست جداول
VII	فهرست اشکال
XIII	چکیده فارسی
۱	فصل اول: مقدمه
۵	فصل دوم: مبانی تئوری
۶	۱-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی
۶	۲-۲- انواع الکترودهای اصلاح شده شیمیایی
۷	۱-۲-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی با لایه خود انباشته
۸	۲-۲-۲- الکترودهای اصلاح شده با قرار دادن اصلاحگر در پیکره سل-ژل
۹	۳-۲-۲- الکترودهای اصلاح شده با مواد زیستی
۹	۴-۲-۲- الکترودهای اصلاح شده با فیلم های پلیمری
۱۰	۵-۲-۲- الکترودهای اصلاح شده با ترکیبات معدنی
۱۲	۳-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی با سیلیکاتهای میان حفره
۱۶	۴-۲- انواع الکترودهای اصلاح شده با سیلیکاتهای میان حفره
۱۶	۱-۴-۲- الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با سیلیکاتهای میان حفره
۱۹	۲-۴-۲- الکترودهای اصلاح شده با سیلیکاتهای میان حفره به صورت قرص فشرده شده
۱۹	۳-۴-۲- الکترودهای اصلاح شده با سیلیکاتهای میان حفره به صورت فیلم پلیمری
۲۲	۵-۲- پیش تغلیظ

۲۲	۱-۵-۲ پیش تغلیظ الکتروشیمیایی
۲۵	۲-۵-۲ الکترودهای پیش تغلیظ کننده
۲۶	۳-۵-۲ الکترودهای اصلاح شده با سیلیکاتهای میان حفره به منظور پیش تغلیظ
۲۸	۶-۲ پیل‌های سوختی
۳۰	۷-۲ سوخت در پیل‌های سوختی
۳۲	۸-۲ الکتروکاتالیز
۳۵	۱-۸-۲ انواع فرایندهای الکتروکاتالیز
۳۵	۱-۱-۸-۲ الکتروکاتالیز همگن
۳۵	۲-۱-۸-۲ الکتروکاتالیز ناهمگن
۳۶	۲-۸-۲ ویژگیهای مهم الکتروکاتالیست های واسطه‌ای
۳۶	۳-۸-۲ الکتروکاتالیز اکسایش متانول در محیط قلیایی
۳۷	۹-۲ بررسی برهمکنش متانول با اکسیدهای فلزی نیکل
۴۰	۱۰-۲ بررسی ریخت شناسی اکسایش نیکل در محیط قلیایی
۴۱	۱۱-۲ الکترودهای اصلاح شده با سیلیکاتهای میان حفره به منظور الکتروکاتالیز
۴۳	فصل سوم : بخش تجربی
۴۴	۱-۳ مواد شیمیایی مورد نیاز
۴۵	۲-۳ دستگاه ها و تجهیزات
۴۶	۳-۳ تهیه سیلیکای میان حفره SBA-۱۵
۴۶	۴-۳ سنتز SBA-۱۵ آمین دار شده
۴۷	۵-۳ الکترودها
۴۷	۱-۵-۳ تهیه الکترودهای خمیر کربن

۴۸ ۳-۶- تهیه محلول‌های بافر

فصل چهارم: بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با

۴۹ SBA-۱۵ آمین‌دار شده

۵۰ ۴-۱- کلیات

۵۰ ۴-۲- بررسی ساختار SBA-۱۵ با پراش اشعه X

۵۱ ۴-۳- بررسی آمین‌دار شدن سیلیکای میان حفره با طیف سنجی مادون قرمز

۵۲ ۴-۴- تأثیر pH محیط پیش آماده سازی بر پاسخ الکتروود

۵۴ ۴-۵- تأثیر pH محیط اندازه‌گیری

۵۶ ۴-۶- تأثیر pH محیط پیش تغلیظ

۵۷ ۴-۷- تأثیر ترکیب خمیر کربن

۵۸ ۴-۸- تأثیر زمان پیش تغلیظ

۶۰ ۴-۹- اثر سرعت روبش بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده

۶۲ ۴-۱۰- نتیجه‌گیری

فصل پنجم: بهره‌برداری تجزیه‌ای از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵

۶۴ آمین‌دار شده به منظور جمع‌آوری فری‌سیانید

۶۵ ۵-۱- کلیات

۶۵ ۵-۲- تعیین حد تشخیص با روش ولتامتری چرخه‌ای

۶۷ ۵-۳- تعیین حد تشخیص با روش پالس ولتامتری تفاضلی

۶۹ ۵-۴- اندازه‌گیری فری‌سیانید در نمونه حقیقی به کمک روش پیشنهادی

۷۱ ۵-۵- تعیین دقت و صحت روش پیشنهادی با استفاده از روشهای آماری

۷۲	۵-۵-۱- تست F
۷۳	۵-۵-۲- تست t
۷۳	۵-۶- نتیجه گیری
	فصل ششم: اکسایش الکتروکاتالیزی متانول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده واجد ذرات نیکل
۷۴	
۷۵	۶-۱- کلیات
	۶-۲- افزایش یونهای Ni(II) در الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن
۷۵	
۷۷	۶-۳- رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵-NH _۲ -Ni(II)
	۶-۴- تأثیر سرعت روبش در الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده واجد نیکل
۷۸	
	۶-۵- اکسایش الکتروکاتالیزی متانول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده واجد نیکل
۸۰	
	۶-۶- تأثیر غلظت متانول بر الکتروکاتالیز اکسایش متانول
۸۴	
	۶-۷- تأثیر سرعت روبش بر روی دماغه آندی
۸۶	
	۶-۸- مطالعه فرآیند الکتروکاتالیزی اکسایش متانول در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده واجد نیکل به روش کروئوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه
۸۷	
	۶-۹- نتیجه گیری
۹۰	
	فصل هفتم: نتیجه گیری نهایی و ارائه پیشنهادات
۹۲	
	۷-۱- نتیجه گیری نهایی
۹۳	
	۷-۲- ارائه پیشنهادات
۹۵	

۹۷

۱۱۲

منابع

چکیده انگلیسی

فهرست جداول

- جدول ۳-۱- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در این کار تحقیقاتی ۴۴
- جدول ۵-۱- مقایسه نتایج مربوط به غلظت فری سیانید در نمونه حقیقی توسط دو روش ۷۲

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- طرح تهیه یک لایه تک مخلوطی، شامل مشتق گوگرد دار یک تک رشته الیگو نوکلئوتید و ۶- مرکاپتو ۱- هگزیل در سطح الکتروود طلا
- شکل ۲-۲- طرح کلی مراحل تهیه الکترودهای کربن سرامیکی بر پایه سل-ژل
- شکل ۳-۲- توزیع قطر حفره برای انواع مختلف مواد سیلیکای متخلخل
- شکل ۴-۲- سه نوع ساختار سیلیکای میان حفره: (الف) هگزاگونال، (ب) مکعبی به هم پیوسته و (ج) لایه لایه
- شکل ۵-۲- میکروسکوپ الکترونی فیلم MCM-۴۱ بدست آمده بوسیله پوشش با چرخاندن مخلوط CTACl (وزنی/وزنی ۱/۱) و TMOS (TMOS/CTACl) با نسبت مولی ۷:۵) در دور ۶۰۰۰ rpm (الف) لبه فیلم قبل از کلسینه کردن (ب) لبه فیلم بعد از کلسینه کردن (ج) میکروگراف الکتروود پوشش داده شده بوسیله $200 \mu\text{g}$ از پودر MCM-۴۱ که بر روی آن $40 \mu\text{g}$ پلی استایرن دوباره پوشش داده شد.
- شکل ۶-۲- میکروگراف TEM بخش کوچکی از فیلم MCM-۴۱ پوشش داده شده به طریق چرخشی مربوط به در شکل ۲-۵ قسمت ب.
- شکل ۷-۲- ولتامتری با برهنه سازی آندی: (الف) برنامه پتانسیل- زمان و (ب) ولتاموگرام حاصل.
- شکل ۸-۲- مراحل تجمع و برهنه سازی در اندازه گیری ها با برهنه سازی پس از جذب سطحی یک یون فلزی (M^+) در حضور یک عامل کی لیت کننده مناسب (L).
- شکل ۹-۲- ولتاموگرامهای بدست آمده بعد از دو دقیقه پیش تغلیظ در محلول $1 \mu\text{M}$ Hg^{+2} با نمونه های مختلفی از سیلیکا اتصال یافته به مرکاپتو پروپیل که به عنوان اصلاحگر به الکترودهای خمیر کربن اضافه شده (الف) سیلیکاژل با حفره کوچک (nm) ۴، (ب) سیلیکاژل با حفره بزرگ (nm) ۶، (ج) MCM-۴۱ با حفره کوچک (nm) ۳ و

(ه) SBA-15 با حفره بزرگ (6nm). این ولتاموگرامها بعد از انتقال الکتروود به محلول الکتروولیت فاقد آنالیت (۵ درصد تیواوره در 0.1 M HCl) که با استفاده از روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی بدست آمده‌اند.

شکل ۲-۱۰- تصویر اولین پیل سوختی ساخته شده ۲۹

شکل ۲-۱۱- طرح نموداری یک پیل سوختی ۲۹

شکل ۲-۱۲- تجسم ساختار دو لایه الکتريکی در وجه مشترک فلز- الکتروولیت ۳۳

شکل ۲-۱۳- مسیر کلی واکنش الکتروودی ۳۳

شکل ۲-۱۴- طرح نموداری نحوه تفکیک مستقیم الکل‌ها بر روی سطح نیکل ۳۸

شکل ۲-۱۵- طرح نموداری تشکیل محصولات اکسایش متانول بر روی سطح نیکل
اکساید ۳۹

شکل ۳-۱- دستگاه پتانسیواستا / گالوانواستا (BHP-۲۰۶۳) ساخت شرکت بهپژوه ایران ۴۵

شکل ۳-۲- سل الکتروولیتی با الکتروودهای شاهد، کمکی و کار ۴۷

شکل ۴-۱- الگوی پراش اشعه X ساپورت SBA-15 ۵۰

شکل ۴-۲- الف- طیف مادون قرمز SBA-15 و ب- طیف مادون قرمز SBA-15 آمین‌دار
شده ۵۱

شکل ۴-۳- الف- تأثیر pH محیط پیش‌آماده‌سازی روی پاسخ الکتروود بعد از ۵ دقیقه جمع‌آوری در محلول فری‌سیانید با غلظت 10^{-5} M، شرایط اندازه‌گیری: ولتامتری چرخه‌ای در محلول 0.1 M بافر فسفات دارای نمک پتاسیم کلرید 0.1 M در pH برابر با ۳/۰۰ می‌باشد. ترکیب خمیر کربن: (۱۰٪ SBA-15 آمین‌دار شده به علاوه ۵٪ پارافین و ۸۵٪ گرافیت) در pH های مختلف پیش‌آماده‌سازی (a) ۱/۰۰، (b) ۲/۰۰، (c) ۳/۰۰، (d) ۴/۰۰، (e) ۵/۰۰، (f) ۶/۰۰، (g) ۷/۰۰. ب- نمودار تغییرات جریان کاتدی فری‌سیانید (محاسبه شده از ولتاموگرامهای چرخه‌ای در قسمت الف) بر حسب

تغییرات pH محیط پیش‌آماده‌سازی.

شکل ۴-۴-الف- تأثیر pH محیط اندازه‌گیری روی پاسخ الکتروود بعد از ۵ دقیقه ۵۵ جمع‌آوری در محلول فری‌سیانید با غلظت 10^{-5} M. شرایط اندازه‌گیری: ولتاژتری چرخه‌ای در محلول ۰/۱ M بافر فسفات دارای نمک پتاسیم کلرید ۰/۱ M در pH های مختلف: (a) ۱/۰۰، (b) ۲/۰۰، (c) ۳/۰۰، (d) ۴/۰۰، (e) ۵/۰۰، (f) ۶/۰۰ و (g) ۷/۰۰ در حالی که pH محیط پیش‌آماده‌سازی برابر با ۱/۰۰ می‌باشد. ترکیب خمیر کربن: (۱۰٪ SBA-۱۵ آمین‌دار شده به علاوه ۵٪ پارافین و ۸۵٪ گرافیت). ب - نمودار تغییرات جریان کاتدی فری‌سیانید (محاسبه شده از ولتاموگرامهای چرخه‌ای در قسمت الف) بر حسب تغییرات pH محیط اندازه‌گیری.

شکل ۴-۵- تأثیر pH محیط پیش‌تغلیظ روی پاسخ الکتروود پس از ۵ دقیقه جمع‌آوری در ۵۶ محلول دارای فری‌سیانید با غلظت 10^{-5} M در pH های مختلف بافر فسفات: (a) ۱/۰۰، (b) ۴/۰۰، (c) ۷/۰۰، (d) آب مقطر (pH محیط اندازه‌گیری و پیش‌آماده‌سازی برابر با ۱/۰۰ در نظر گرفته شد).

شکل ۴-۶- تأثیر درصد SBA-۱۵ آمین‌دار شده در خمیر بر پاسخ الکتروود بعد از ۵ دقیقه ۵۸ جمع‌آوری در محلول 10^{-5} M فری‌سیانید. ترکیب خمیر کربن شامل: ۸۵ میلی گرم گرافیت، ۵ میلی گرم پارافین و درصد های مختلف از SBA-۱۵ آمین‌دار شده (pH محیط اندازه‌گیری و پیش‌آماده‌سازی برابر ۱/۰۰ می‌باشد).

شکل ۴-۷-الف- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ ۵۹ آمین‌دار شده پس از جمع‌آوری در محلول 10^{-5} M فری‌سیانید و سپس اندازه‌گیری آن در بافر فسفات ۰/۱ M ($pH = 1/00$) واجد پتاسیم کلرید ۰/۱ M در زمانهای پیش‌تغلیظ مختلف: (a) ۱، (b) ۳۰۰، (c) ۶۰۰، (d) ۸۰۰ و (e) ۱۰۰۰. ب) نمودار تغییرات شدت جریان کاتدی جمع‌آوری فری‌سیانید نسبت به زمان پیش‌تغلیظ بر حسب ثانیه.

شکل ۴-۸-الف- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ ۶۱
آمین‌دار شده پس از پیش تغلیظ در محلول 10^{-5} فری‌سیانید در محیط اندازه‌گیری بافر
فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 10.0$) واجد پتاسیم کلرید 0.1 M در سرعت‌های روبش پتانسیل
مختلف: (a) 10 ، (b) 30 ، (c) 50 ، (d) 80 ، (e) 120 ، (f) 160 و (g) 200 mV s^{-1} (ب) نمودار
تغییرات شدت جریان کاتدی فری‌سیانید جمع‌آوری شده نسبت به سرعت روبش
پتانسیل برای ولتاموگرامهای چرخه‌ای ارائه شده در قسمت الف.

شکل ۵-۱-الف- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ۶۶
SBA-۱۵ تحت شرایط بهینه: در محیط پیش آماده‌سازی و اندازه‌گیری بافر فسفات 0.1 M
 0.1 با ($\text{pH} = 10.0$) دارای پتاسیم کلرید با غلظت 0.1 M در مدت زمان جمع‌آوری
 600 ثانیه در غلظتهای مختلف فری‌سیانید: (a) 0.4 ، (b) 0.6 ، (c) 0.8 ، (d) 1 ، (e) 4 ، (f) 6 ،
(g) 8 و (h) $10\text{ }\mu\text{M}$ فری‌سیانید با سرعت روبش 20 mV s^{-1} (ب) نمودار تغییرات شدت
جریان کاتدی حاصل از جمع‌آوری فری‌سیانید در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده
با SBA-۱۵ آمین‌دار شده بر حسب غلظت آن. (داده‌ها از قسمت الف بدست آمده است).

شکل ۵-۲-الف- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با ۶۸
SBA-۱۵ آمین‌دار شده تحت شرایط بهینه: در محیط پیش آماده‌سازی و اندازه‌گیری
بافر فسفات 0.1 M با ($\text{pH} = 10.0$) دارای پتاسیم کلرید با غلظت 0.1 M در مدت
زمان جمع‌آوری 600 ثانیه در غلظتهای مختلف فری‌سیانید: (a) 0.2 ، (b) 0.4 ، (c) 0.6 ،
(d) 0.8 ، (e) 1 ، (f) 2 ، (g) 4 ، (h) 6 ، (i) 8 و (j) $10\text{ }\mu\text{M}$ فری‌سیانید با سرعت روبش
 20 mV s^{-1} و ارتفاع پالس 50 mV s^{-1} و زمان اعمال پالس 20 ثانیه. (ب) نمودار
تغییرات شدت جریان کاهش فری‌سیانید جمع‌آوری شده بر حسب غلظت استاندارد آن
بر اساس داده‌های بدست آمده از ولتاموگرامهای قسمت الف.

شکل ۵-۳-الف- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده در ۷۰

محیط جمع آوری (a) آب مقطر بدون فری سیانید و در غیاب نمونه حقیقی، (b) ۱۰ mL پساب فری سیانید (نمونه حقیقی) و (c) تا (i) بعد از افزایش غلظت‌های ۰/۲، ۰/۶، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱۰ μM از محلول استاندارد فری سیانید با سرعت روبش 20 mV s^{-1} . ب- نمودار تغییرات شدت جریان کاهش فری سیانید جمع آوری شده بر حسب غلظت استاندارد آن بر اساس داده‌های بدست آمده از ولتاموگرامهای قسمت الف.

۷۶ شکل ۶-۱-الف- رفتار پلاریزاسیون چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده در محلول سود ۰/۱ M در جهت پتانسیلهای آندی. ب- نمودار تغییرات شدت جریان آندی نسبت به تعداد چرخه برای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده واجد یونهای نیکل در محلول سود ۰/۱ M با سرعت روبش 100 mV s^{-1} .

۷۷ شکل ۶-۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده بدون نیکل (a) و الکتروود خمیر کربن اصلاح شده آمین دار شده واجد نیکل (b) بعد از پلاریزاسیون آندی در محلول سود ۰/۱ M با سرعت روبش 50 mV s^{-1} .

۷۹ شکل ۶-۳-الف- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن شده با SBA-۱۵-NH₂ واجد نیکل در محلول سود ۰/۱ M در سرعت‌های روبش پتانسیل مختلف: (a) ۱۰، (b) ۳۰، (c) ۵۰، (d) ۱۰۰، (e) ۱۵۰، (f) ۲۰۰، (g) ۳۰۰، (h) ۴۰۰، (i) ۵۰۰ و (j) 500 mV s^{-1} . ب- نمودار تغییرات شدت جریان آندی نسبت به جذر سرعت روبش پتانسیل برای ولتاموگرامهای چرخه‌ای ارائه شده در قسمت الف.

۸۰ شکل ۶-۴- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده در محلول ۰/۱ M سود (a) در غیاب متانول و (b) در حضور متانول ۰/۱ M با سرعت روبش 20 mV s^{-1} .

۸۱ شکل ۶-۵- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵

آمین دار شده واجد نیکل در محلول ۰/۱ M سود (۱) در غیاب متانول و (۲) در حضور متانول با سرعت روبش 20 mV s^{-1} .

۸۵ شکل ۶-۶-الف- ولتاموگرامهای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده واجد نیکل برای اکسایش الکتروکاتالیزی متانول در سرعت روبش 20 mV s^{-1} در محلول سود ۰/۱ M و در حضور غلظتهای مختلف متانول: (a) ۰/۰، (b) ۰/۰۹، (c) ۰/۱۴، (d) ۰/۱۹، (e) ۰/۲۶، (f) ۰/۴۷، (g) ۰/۶۹، (h) ۰/۷۶، (i) ۰/۸۳، (j) ۰/۹۳، (k) ۱، (l) ۱/۲، (m) ۱/۳، (n) ۱/۵، (o) ۱/۷ و (p) ۱/۹ M ب- نمودار افزایش غلظت متانول بر میزان شدت جریان اکسایش آن در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده برای غلظتهای نشان داده در شکل (۶-۶-الف).

۸۷ شکل ۶-۷-ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده واجد نیکل در حضور غلظت ۰/۲ M متانول در محلول سود ۰/۱ M در سرعت‌های روبش مختلف: (a) ۱۰، (b) ۵۰، (c) ۱۰۰، (e) ۲۰۰ و (f) 400 mV s^{-1} .

۸۹ شکل ۶-۸-الف - کروئوآمپروگرام با پله پتانسیل دو گانه برای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-۱۵ آمین دار شده در محلول سود ۰/۱ M در حضور غلظتهای: (a) ۰/۰، (b) ۰/۰۲۵، (c) ۰/۰۵، (d) ۰/۰۷۴ و (e) ۰/۱۲۱ M متانول، پله اول و دوم پتانسیل به ترتیب ۷۰۰ و ۴۰۰ mV نسبت به الکتروود شاهد به مدت ۱۰ ثانیه اعمال می‌شوند. ب- a' و e' به ترتیب منحنی‌های تغییرات بار محاسبه شده از سطح زیر منحنی کروئوآمپروگرامهای a و e از قسمت الف بر حسب زمانهای مختلف اعمال پله کاتدی و آندی.

چکیده:

در بخش نخست این کار تحقیقاتی به دلیل اهمیت اندازه‌گیری فری‌سیانید و به منظور ابداع روشی جدید با ویژگیهای تجزیه‌ای قابل قبول جهت اندازه‌گیری آن، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-15 آمین‌دار شده، به منظور جمع‌آوری آنیون فری‌سیانید در سطح الکتروود و سپس اندازه‌گیری ولتامتری آن تهیه گردید. تأثیر پارامترهای مختلف نظیر: pH محیط پیش‌آماده سازی، محیط اندازه‌گیری، محیط جمع‌آوری و همین طور ترکیب خمیر کربن و زمان جمع‌آوری روی پاسخ الکتروود بهینه گردید.

از فنون ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالسی به منظور تعیین ولتامتری گونه‌های فری‌سیانید جمع‌آوری شده در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-15 آمین‌دار شده، استفاده شد.

پاسخ ولتامتری چرخه‌ای در محدوده $1/0 \times 10^{-5} \text{ M} - 4/0 \times 10^{-7} \text{ M}$ به طور خطی تغییر می‌کند و محدوده خطی حاصل از ولتامتری پالسی $1/0 \times 10^{-5} \text{ M} - 10^{-7} \text{ M}$ می‌باشد. همچنین کمترین حد تشخیص (۲۵) برای این فنون به ترتیب $8/4 \times 10^{-7} \text{ M}$ و $8/0 \times 10^{-8} \text{ M}$ تعیین گردید. از این روش‌ها به عنوان روش‌هایی انتخابی، ساده و دقیق برای اندازه‌گیری فری‌سیانید در نمونه حقیقی استفاده گردید.

در بخش دوم این پروژه، ابتدا الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با SBA-15 آمین‌دار شده دارای ذرات نیکل تهیه گردید و سپس قابلیت الکتروکاتالیزی آن به منظور الکتروکاتالیز اکسایش متانول در محیط قلیایی با روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از روش کروئوآمپرومتری جهت بررسی مناسب بودن این کاتالیست برای اکسایش متانول در pH قلیایی استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که ذرات نیکل قرار گرفته در ساختار SBA-15 آمین‌دار شده به عنوان یک الکتروکاتالیست مؤثر برای اکسایش متانول در محیط قلیایی عمل می‌کند.

فصل اول

مقدمه

مقدمه :

در سالهای اخیر مشتقات سیلیکای میان حفره اصلاح شده به طریق آلی، به عنوان زمینه جدید الکتروشیمی، توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۵-۱] این نوع ترکیبات، پایداری مکانیکی شبکه معدنی را با واکنش‌پذیری شیمیایی گروه‌های آلی که به طور کووالانسی به ساختار متخلخل آنها متصل شده‌اند، تلفیق می‌کنند [۹-۶]. لذا در کروماتوگرافی به منظور استخراج مایع/جامد و همچنین در الکتروشیمی به عنوان اصلاحگرهای الکترودی جهت انجام الکتروآنالیز، الکتروکاتالیز و پیش تغلیظ گونه‌های آزمایشی الکتروفعال، کاربردهای فراوانی پیدا کرده‌اند [۱۴-۱۰]. ترکیبات سیلیکای میان حفره عامل‌دار شده به دلیل داشتن حفرات منظم و یک شکل، با بهبود فرآیندهای انتشار که تعیین کننده سرعت در تجزیه‌های پیش تغلیظ می‌باشد، باعث افزایش حساسیت اندازه‌گیری می‌شوند. این مواد در حضور شکل دهنده از طریق فرایندهای سل-ژل، ساختار منظم ۳ بعدی، با کانالهایی به قطر ۱۰-۲ نانومتر تشکیل می‌دهند [۱۸-۱۵]. در سالهای اخیر، از الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به منظور اندازه‌گیری‌های ولتامتری گونه‌های آلی و معدنی مختلف بعد از جمع‌آوری آنها در محیط به صورت مدار باز، استفاده شده است [۲۴-۱۹]. این امر به واسطه واکنش‌پذیری اصلاحگر نسبت به گونه آزمایشی مورد نظر قابل تحقق است. معرفهای اصلاح کننده مختلف به صورت پوششی روی سطوح الکترودی جامد و یا به صورت پراکنده در یک پیکره هادی، قرار می‌گیرند.

چنانکه می‌دانیم اندازه‌گیری ترکیبات سیانیدی در پسابهای صنعتی به دلیل سمیت آنها، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اگر چه کمپلکس‌های فلزی سیانید نسبت به سیانیدهای آزاد دارای سمیت کمتری هستند ولی این کمپلکسها نیز توانایی ایجاد سیانیدهای آزاد را دارند [۲۵]. بر این اساس، دستیابی به روش‌های تجزیه‌ای به منظور تعیین کمپلکسهای فلزی سیانید، بسیار مورد توجه است. چندین روش تجزیه‌ای به منظور اندازه‌گیری این ترکیبات در آب و در پساب‌ها گزارش شده است که اغلب این روشها با فنون کروماتوگرافی سروکار دارند [۲۶، ۲۷].