



دانشگاه کاشان

دانشکده شیمی - گروه شیمی تجزیه

پایان نامه

جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

مطالعات ولتامتری در اندازه‌گیری هم‌زمان متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن با الکتروود کربن

شیشه‌ای و استفاده از روش‌های کمومتریک

استاد راهنما:

پروفسور محسن بهپور

استاد مشاور:

دکتر سعید معصوم

به‌وسیله‌ی:

آزاده لعلی‌فر

شهریورماه ۱۳۹۳

چکیده

در این پژوهش ابتدا الکترود کربن شیشه‌ای به‌عنوان الکترود کار جهت بررسی‌های الکتروشیمیایی و اندازه‌گیری متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن، انتخاب شده است. پس از آن با تغییر سرعت‌رویش مختلف در روش ولتامتری چرخه‌ای مشخص شده که اکسایش دو نگهدارنده در سطح الکترود کربن شیشه‌ای تحت کنترل نفوذ است. ضرایب نفوذ برای هر ماده به‌طور جداگانه توسط روش کرنوکولومتری به‌دست آمده و پس از آن مقادیر ضریب انتقال و چگالی جریان تبدیلی نیز به کمک روش ولتامتری رویش خطی برای MP و PP، محاسبه شده است. در مرحله‌ی بعد مقدار pH بهینه با روش پاسخ سطح برابر $pH=7$ به‌دست آمده، برای بهینه‌سازی پارامترهای دستگاهی روش طراحی آزمایش به‌کار گرفته شده و مقادیر ارتفاع ضربان، پله‌ی پتانسیل و سرعت رویش به ترتیب برابر 0.06 ، 0.009 و 0.13 به‌دست آمده است.

برای اندازه‌گیری هم‌زمان دو نگهدارنده در محلول‌های استاندارد شامل مخلوط MP و PP روش ولتامتری ضربان تفاضلی به‌کار گرفته شده است. پس از ثبت ولتاموگرام‌های مربوط به این محلول‌ها اطلاعات به‌دست آمده به ماتریس تبدیل شده و مدل‌سازی بر اساس آن صورت گرفته است. ابتدا روش چند متغیره‌ی PLS و سپس روش PCR برای پیش‌بینی غلظت‌های هریک از دو ماده در محلول‌های استاندارد ساخته شده به‌کار گرفته شده است. پس از آن و نمونه‌هایی به روش افزایش استاندارد از یک کرم مرطوب‌کننده که حاوی دو نگهدارنده‌ی مورد نظر تهیه شده، ولتاموگرام این نمونه‌ها نیز به روش ولتامتری ضربان تفاضلی ثبت شده و پس از تبدیل اطلاعات آن به ماتریس دو روش PLS و PCR نیز بر روی این اطلاعات اعمال شده و سپس درصد‌های بازیابی محاسبه شده است.

کلمات کلیدی: متیل‌پارابن، پروپیل‌پارابن، الکترود کربن شیشه‌ای، ولتامتری، کمومتریس

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه، اصول نظری و تاریخچه.....
۱-۱-۱	مقدمه.....
۲-۱	روش‌های الکتروشیمی.....
۱-۲-۱	ولتامتری چرخه‌ای.....
۲-۲-۱	ولتامتری ضربان تفاضلی.....
۳-۲-۱	کرونوآمپرومتری.....
۴-۲-۱	کرونوکولومتری.....
۳-۱	الکتروود کربن شیشه‌ای.....
۴-۱	الکتروود خمیر کربن.....
۵-۱	کموتریک و تاریخچه‌ی آن.....
۱-۵-۱	طراحی آزمایش و بهینه‌سازی.....
۱-۱-۵-۱	روش طراحی مرکب مرکزی.....
۲-۵-۱	روش‌های تجزیه‌ی چند متغیره.....
۱-۲-۵-۱	پیش‌پردازش‌ها.....

۲۰	۱-۵-۲-۲- تجزیه اجزای اصلی (PCA)
۲۱	۱-۵-۲-۳- الگوریتم تجزیه‌ی اجزای اصلی
۲۲	۱-۵-۲-۴- روش رگرسیون اجزای اصلی (PCR)
۲۳	۱-۵-۲-۵- رگرسیون حداقل مربعات جزئی (PLS)
۲۳	۱-۶-۶- پارابن‌ها و خواص آن‌ها
۲۶	۱-۶-۱- اهمیت اندازه‌گیری پارابن‌ها
۲۸	۱-۶-۲- متیل پارابن
۲۸	۱-۶-۳- پروپیل پارابن
۲۹	۱-۷- مروری بر روش‌های اندازه‌گیری پارابن‌ها
۳۴	فصل دوم: مواد، دستگاه‌ها و روش آزمایشگاه
۳۵	۲-۱- مقدمه
۳۶	۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۳۷	۲-۲-۱- متیل پارابن
۳۸	۲-۲-۲- مشخصات پروپیل پارابن
۳۹	۲-۳- آماده‌سازی محلول‌ها
۴۰	۲-۴- بخش دستگاهی
۴۰	۲-۴-۱- دستگاه‌های به‌کار رفته
۴۰	۲-۴-۲- نرم‌افزارهای به‌کار رفته
۴۱	۲-۵- الکترودها و سل‌ها
۴۲	۲-۵-۱- الکترودمیتر کربن‌اصلاح‌شده بانانولوله‌های کربنی

۴۳	۲-۵-۲- الکتروود کربن شیشه‌ای و آماده‌سازی آن.....
۴۴	۲-۶-۲- بهینه‌سازی متغیرهای شیمیایی و دستگاهی.....
۴۴	۲-۶-۱- بهینه کردن pH.....
۴۴	۲-۶-۲- بهینه کردن هم‌زمان متغیرهای دستگاهی.....
۴۵	۲-۷-۷- روش‌های مطالعاتی.....
۴۶	۲-۸-۸- روش کالیبراسیون چندمتغیره جفت‌شده باروش ولتامتری دراندازه‌گیری هم‌زمان نگهدارنده‌ها.....
۴۶	۲-۸-۱- انتخاب پیش‌پردازش مناسب.....
۴۹	۲-۸-۲- مدل‌سازی و امتحان مدل با روش PLS.....
۵۱	۲-۹-۹- به‌کارگرفتن روش‌های ولتامتری همراه با روش‌های کالیبراسیون چندمتغیره در نمونه‌ی حقیقی.....
۵۱	۲-۹-۱- بررسی نمونه‌ی حقیقی با استفاده از روش PLS.....
۵۲	۲-۹-۲- بررسی نمونه‌ی حقیقی با استفاده از روش PCR-NIPALSE.....
۵۴	فصل سوم: نتایج و بحث.....
۵۵	۳-۱- مقدمه.....
۵۶	۳-۲- انتخاب الکتروود مناسب جهت مطالعه و اندازه‌گیری الکتروشیمیایی پارابن‌ها.....
۵۶	۳-۲-۱- اکسایش متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن در سطح الکتروود خمیرکربن اصلاح نشده و اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی.....
۵۸	۳-۲-۲- اکسایش متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن در سطح الکتروود طلا.....
۵۹	۳-۲-۳- اکسایش متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای.....

-
- ۳-۳ مطالعات ولتامتری بر روی دو نگهدارنده ی مورد نظر در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای... ۶۲
- ۳-۳-۱- بررسی اثر تغییر سرعت اسکن بر اکسایش متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن..... ۶۲
- ۳-۳-۲- استفاده از روش کرنوکولومتری برای به‌دست آوردن ضریب نفوذ..... ۶۲
- ۳-۳-۳- مطالعات سینتیکی و تعیین ثابت‌های سینتیکی..... ۶۸
- ۳-۴- بهینه‌سازی عوامل شیمیایی و دستگاهی..... ۷۱
- ۳-۴-۱- مطالعه‌ی اثر pH و به‌دست آوردن مقدار بهینه‌ی آن به عنوان عامل شیمیایی موثر..... ۷۱
- ۳-۴-۲- بهینه‌سازی متغیرهای دستگاهی با استفاده از طراحی آزمایش..... ۷۴
- ۳-۴-۲-۱- آنالیز واریانس ضریب رگرسیون تخمین زده شده برای پاسخ Y..... ۷۵
- ۳-۴-۲-۲- به دست آوردن مقادیر بهینه با نرم‌افزار **Minitab**..... ۷۹
- ۳-۵- اندازه‌گیری هم‌زمان متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن با استفاده از روش‌های کمومتریک..... ۸۲
- ۳-۵-۱- اعمال **PLS** بر روی داده‌های الکتروشیمیایی مربوط به محلول‌های ساخته شده با غلظت مشخص از متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن..... ۸۲
- ۳-۵-۱-۱- انتخاب پیش‌پردازش مناسب برای مدل‌سازی..... ۸۲
- ۳-۵-۱-۲- مدل‌سازی و امتحان مدل با روش **PLS**..... ۸۶
- ۳-۵-۲- اعمال **PLS** بر روی داده‌های الکتروشیمیایی مربوط به محلول‌های مجهول حاوی متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن..... ۸۸

۳-۵-۳- اعمال RCR بر روی داده‌های الکتروشیمیایی حاصل از نمونه‌های حقیقی..... ۹۰

۳-۶- نتیجه‌گیری..... ۹۴

منابع..... ۹۵

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: نمایش FCCD برای سه متغیر	۱۵
شکل ۲-۱: پیش‌پردازش تمرکز بر میانگین.....	۱۸
شکل ۳-۱: پیش‌پردازش هم‌مقیاس‌سازی	۱۹
شکل ۴-۱: شباهت ساختار هورمون استروژن به پارابن‌ها	۲۷
شکل ۱-۳: پیک‌های ولتاموگرام اکسایش متیل‌پارابن در سطح الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده و الکترودهای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی با مقادیر ۰/۰۰۱ و ۰/۰۰۴	۵۷
شکل ۲-۳: ولتاموگرام‌های مربوط به الکترودهای طلا در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت	۵۸
شکل ۳-۳: ولتاموگرام‌های مربوط به الکترودهای کربن شیشه‌ای در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH}=7$ و سرعت روبش ۰/۱ ولت	۶۰
شکل ۴-۳: (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای GCE در محلول ۱۰۰ میکرومولار متیل‌پارابن در بافر فسفا (با $\text{pH}=7$)	۶۳
شکل ۵-۳: (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای GCE در محلول ۱۰۰ میکرومولار پروپیل-پارابن در بافر فسفات (با $\text{pH}=7$)	۶۴

- شکل ۳-۶: (A) کرنوکولوگرام‌های متیل‌پارابن در سطح الکتروود GCE در حضور بافر فسفات ۰/۱ مولار (با pH=۷)..... ۶۶
- شکل ۳-۷: (A) کرنوکولوگرام‌های پروپیل‌پارابن در سطح الکتروود GCE در حضور بافر فسفات ۰/۱ مولار (با pH=۷)..... ۶۷
- شکل ۳-۸: (A) ولتاموگرام‌های روبش خطی متیل‌پارابن در سطح الکتروود GCE در حضور بافر فسفات (با pH=۷)..... ۶۹
- شکل ۳-۹: (A) ولتاموگرام‌های روبش خطی پروپیل‌پارابن در سطح الکتروود GCE در حضور بافر فسفات (با pH=۷)..... ۷۰
- شکل ۳-۱۰: (A) ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی محلول ۴۰۰ میکرومولار متیل‌پارابن در سطح الکتروود اصلاح نشده (GCE) و در بافر فسفات با pHهای ۴ تا ۱۰..... ۷۲
- شکل ۳-۱۱: (A) ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی محلول ۴۰۰ میکرومولار پروپیل‌پارابن در سطح الکتروود اصلاح نشده (GCE) و در بافر فسفات با pHهای ۴ تا ۱۰..... ۷۳
- شکل ۳-۱۲: نمودار باقیمانده‌ها برای پاسخ Y..... ۷۶
- شکل ۳-۱۳: مقادیر بهینه‌ی حاصل در Minitb به صورت کد ۸۰
- شکل ۳-۱۴: نمودارهای سه بعدی A، B و C مربوط به منحنی‌های رویه برای مقادیر بهینه و نمودارهای دوبعدی D، E و F منحنی‌های کانتور برای مقادیر بهینه‌ی به دست آمده ۸۱
- شکل ۳-۱۵: ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی ۱۹ محلول شامل مخلوط متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن با غلظت‌های یکسان، در سطح الکتروود GCE و در حضور بافر فسفات (با pH=۷)..... ۸۴
- شکل ۳-۱۶: ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی ۶ محلول شامل مخلوط متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن با غلظت‌های متفاوت، در سطح الکتروود GCE و در حضور بافر فسفات (با pH=۷)..... ۸۴
- شکل ۳-۱۷: (A) نمودار غلظت‌های پیش‌بینی شده برای متیل‌پارابن بر اساس مدل با اعمال پیش‌پردازش تمرکز بر میانگین برحسب غلظت‌های واقعی موجود در محلول..... ۸۵

شکل ۳-۱۸: (A) نمودار غلظت‌های پیش‌بینی شده بر اساس PLS بر حسب غلظت‌های واقعی متیل‌پارابن موجود در ۵ محلول حاوی مخلوط دو ماده با غلظت مشخص... ۸۷.....

شکل ۳-۱۹: ولتاموگرام‌های ضربان تفاضلی نمونه‌های حقیقی حاوی کرم مرطوب‌کننده شامل مخلوط متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن به‌علاوه‌ی... ۸۹.....

شکل ۳-۲۰: (A) نمودار غلظت‌های پیش‌بینی شده بر اساس PCR بر حسب غلظت‌های واقعی متیل‌پارابن موجود در ۵ محلول حاوی مخلوط دو ماده با غلظت مشخص... ۹۱.....

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۲: جدول طراحی RCCD برای سه متغیر	۱۵
جدول ۱-۲: مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۳۶
جدول ۱-۳: سطوح در نظر گرفته شده برای پارامترهای موثر در طراحی آزمایش و کدهای مربوط	۷۴
جدول ۲-۳: طراحی آزمایش مرکزی مرکب	۷۷
جدول ۳-۳: آنالیز واریانس برای Y.....	۷۸
جدول ۳-۴: مقادیر بهینه‌ی حاصل از طراحی آزمایش کدها و غیرکدهای مربوطه	۸۰
جدول ۳-۵: درصد خطای غلظت‌های پیش‌بینی شده بر اساس مدل PLS، برای ۵ محلول حاوی مخلوط متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن با غلظت مشخص	۸۷
جدول ۳-۶: درصد‌های بازیابی حاصل از اعمال PLS با پیش‌پردازش تمرکز بر میانگین بر روی داده‌های حاصل از نمونه‌ی حقیقی	۸۹
جدول ۳-۷: درصد خطای غلظت‌های پیش‌بینی شده بر اساس مدل PCR-NIPALS، برای ۵ محلول حاوی مخلوط متیل‌پارابن و پروپیل‌پارابن با غلظت مشخص	۹۱
جدول ۳-۸: درصد‌های بازیابی حاصل از اعمال PCR-NPALS با پیش‌پردازش تمرکز بر میانگین بر روی داده‌های حاصل از نمونه‌ی حقیقی	۹۲

فهرست علايم اختصاري

Methyl paraben	MP
Propyl paraben	PP
Cyclic voltammetry	CV
Differential pulse voltammetry	DPV
Linear sweep voltammetry	LSV
Glassy carbon electrode	GCS
Partial least square	PLS
Principal component regression	PCR

۱-۱- مقدمه

کنترل کیفیت داروها، مواد بهداشتی و آرایشی و همچنین مواد غذایی به منظور کاهش عوارض جانبی آنها بر بدن اهمیت ویژه‌ای در علوم و صنایع گوناگون دارد. از جمله عواملی که باعث ایجاد عوارض جانبی می‌شود وجود نگهدارنده‌های شیمیایی در محصولات است. اخیراً دانشمندان یک دسته‌ی مهم و پرکاربرد این مواد را در تومورهای سرطانی بدن یافته‌اند، از این-رو اندازه‌گیری آنها مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری مقادیر جزئی نگهدارنده‌ها به کار رفته است اما در این میان روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل حساسیت بالا، سادگی و کم‌هزینه‌تر بودن همواره نسبت به روش‌های غیرالکتروشیمیایی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. از طرف دیگر، به‌هنگام اندازه‌گیری هم‌زمان برخی از گونه‌ها، پیک‌های الکتروشیمیایی آنها هم‌پوشانی شدیدی از خود نشان داده و در نتیجه اندازه‌گیری را با مشکل مواجه می‌سازند. در این‌گونه موارد استفاده از کمومتریک^۱ همراه با روش‌های الکتروشیمیایی اندازه‌گیری هم‌زمان و حساس گونه‌ها را امکان‌پذیر می‌سازد.

در این فصل، ابتدا توضیح مختصری در مورد روش‌های الکتروشیمیایی و همچنین الکتروشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش داده می‌شود. سپس به توانایی روش‌های کمومتریک

^۱ Chemometrics

در استفاده از طراحی آزمایش^۱ به منظور بهینه‌سازی هم‌زمان عوامل مختلف موثر در اندازه-گیری‌های الکتروشیمیایی و هم‌چنین اندازه‌گیری هم‌زمان ترکیبات با خواص بسیار مشابه و در نتیجه هم‌پوشانی شدید پیک‌های ولتامتری، اشاره می‌گردد. پس از آن، خواص ترکیبات مورد مطالعه و اهمیت اندازه‌گیری آن‌ها و مروری بر مطالعات انجام شده قبلی مطرح می‌شود.

۱-۲- روش‌های الکتروشیمی

الکتروشیمی، شاخه‌ای از علم شیمی است که به بررسی تاثیر متقابل جریان الکتریکی و فرآیندهای شیمیایی می‌پردازد و در واقع اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی، مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آن‌ها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شود. چنین استفاده‌ای از اندازه‌گیری‌های الکتریکی برای اهداف تجزیه‌ای، گستره وسیعی از کاربردها را به‌وجود می‌آورد که بررسی‌های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه‌های زیست پزشکی نمونه‌ای از آن می‌باشند. پیشرفت‌ها در فاصله‌ی سال‌های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰، شامل توسعه‌ی الکترودهای بسیار ریز، طراحی تک‌لایه‌های مولکولی، ابداع فنون ولتامتری برای مقادیر بسیار کم و غیره به افزایش قابل توجه در فراگیر شدن روش‌های الکتروشیمیایی و گسترش آن در قلمروهای جدید منجر شده است [۱]. روش‌های ولتامتری، دسته‌ای از روش‌های الکتروشیمیایی است که به-دلیل حدتشخیص بسیار خوب، سهولت اجرا، سرعت عمل بالا و نیاز به مقادیر کم نمونه جهت تجزیه، نسبت به سایر روش‌ها بیشتر مورد استفاده قرار گرفته است. اجرای روش‌های ولتامتری به‌شدت تحت تاثیر الکتروود کار قرار می‌گیرد. الکتروود کار، بایستی ویژگی‌هایی مانند نسبت پاسخ به نوفه^۲ بزرگ و نیز پاسخ تکرارپذیر^۳ را فراهم آورد. از این‌رو لازم است برای رسیدن به

¹ Experimental design

¹ Signal to noise

² Repeatability

حساسیت بالا و حدتشخیص مناسب از یک روش کارآمد و اصلاحگر مناسب، جهت اصلاح سطح الکترودها استفاده گردد. اما گاهی نیز اصلاح سطح الکترودها نه تنها باعث به دست آوردن نتیجه‌ی حساس‌تر و حد تشخیص کمتر نمی‌شود، بلکه تاثیر عکس در نتایج داشته و یا حتی باعث اختلال در اندازه‌گیری می‌شود، در این موارد برای به دست آوردن نتایج بهتر و هم‌چنین سهولت کار، الکترودها بدون اصلاحگر اولیه به کار می‌رود. در این پژوهش نیز با انجام آزمایش‌های متوالی با اصلاحگرهای مختلف دیده شد که الکترودها اصلاح شده جریان قله‌ی پیک را در روش ولتامتری چندان افزایش نداد، از این رو از الکترودها کربن شیشه‌ای برهنه استفاده شده است.

به‌طور کلی روش‌های الکتروشیمیایی را می‌توان به چند دسته تقسیم نمود [۲]:

۱. روش‌های روبش خطی پتانسیل

الف. ولتامتری جریان مستقیم

ب. ولتامتری نمونه‌برداری از جریان

ج. ولتامتری چرخه‌ای^۳

۲. روش‌های پله پتانسیل

الف. ولتامتری ضربان نرمال

ب. ولتامتری ضربان تفاضلی^۴

ج. کروئوکولومتری^۵

د. کروئوآمپرومتری^۱

^۳ Cyclic voltammetry

^۴ Differential pulse voltammetry (DPV)

^۵ Chronocoulometry

^۱ Chronoamperometry

^۲ Redox

۳. روش‌های هیدرودینامیک

الف. ولتامتری صفحه چرخان

ب. ولتامتری با الکترودهای شناور در محیط‌های روان

۴. روش‌های عاری سازی

الف. عاری‌سازی آندی

ب. عاری‌سازی کاتدی

۵. روش‌های امیدانس

الف. طیف‌بینی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی

در ادامه به توضیح مختصری در مورد روش‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

پرداخته می‌شود.

۱-۲-۱- ولتامتری چرخه‌ای

در میان روش‌های موجود برای مطالعه فرآیندهای الکترودی، روش ولتامتری چرخه‌ای بیشترین و گسترده‌ترین کاربرد را دارا می‌باشد. این روش به‌طور پیوسته پتانسیل متغیر با زمان را نسبت به الکتروود کار اعمال می‌کند که نتیجه آن انجام واکنش‌های اکسایش و یا کاهش گونه‌های الکتروفعال در محلول می‌باشد. قدرت ولتامتری چرخه‌ای از توانایی آن در تامین سریع اطلاعات چشم‌گیر درباره ترمودینامیک فرآیندهای اکسایش-کاهش^۲ و سینتیک واکنش-های انتقال الکترون ناهمگن و نیز در مورد واکنش‌های شیمیایی و فرآیندهای جذب سطحی همراه حاصل می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای اغلب اولین آزمایش انجام شده در یک بررسی

الکتروشیمی تجزیه‌ای می‌باشد. این روش به‌طور ویژه، تعیین محل سریع پتانسیل‌های اکسایش-کاهش گونه‌های الکتروفعال و ارزیابی مناسب تاثیر محیط بر فرآیند اکسایش-کاهش را ارایه می‌نماید. ولتامتری چرخه‌ای شامل روبش خطی پتانسیل با استفاده از یک برنامه مثلثی می‌باشد. در طول روبش پتانسیل، پتانسیواستا جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه-گیری می‌کند. نمودار شدت جریان بر حسب پتانسیل به‌دست آمده، یک ولتاموگرام چرخه‌ای نامیده می‌شود. با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای می‌توان به شناسایی گونه‌های موجود در محلول، تشخیص مکانیسم واکنش‌های الکترودی، تشخیص میزان برگشت‌پذیری واکنش‌ها و تعیین ضرایب سینتیکی واکنش‌های الکتروشیمیایی پرداخت [۷-۳].

۱-۲-۲- ولتامتری ضربان تفاضلی

روش‌های ضربانی ولتامتری^۱ برای اولین بار در سال ۱۹۵۲ توسط بارکر و جنکین با هدف کاهش حدتشخیص اندازه‌گیری‌های ولتامتری ابداع گردید [۸]. در این روش‌ها، با افزایش اصولی نسبت موجود بین جریان‌های فاراده‌ای و غیر فاراده‌ای اندازه‌گیری‌های مناسب تا مرز غلظت پایین 10^{-9} - 10^{-8} M میسر می‌گردد. به‌دلیل کارایی کاملاً بهبود یافته این روش‌ها، روش‌های نوین ضربانی ولتامتری به‌طور گسترده جایگزین روش‌های پلاروگرافی کلاسیک گردیده‌اند. روش ولتامتری ضربان تفاضلی (DPV)، یکی از مهم‌ترین این روش‌ها بوده، به-طوری‌که یک روش بسیار مفید برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم گونه‌های آلی و معدنی به-شمار می‌رود. در این روش، ضربان‌هایی با اندازه ثابت سوار شده به یک پتانسیل خطی شیب‌دار، به الکتروود اعمال می‌شود. سپس جریان در دو نقطه، درست قبل از اعمال ضربان (مرحله ۱) و

^۱ Pulse voltammetry

بار دیگر در پایان عمر ضربان (مرحله ۲)، نمونه برداری می‌شود. آنگاه جریان این دو نقطه از یکدیگر کسر شده و این تفاضل جریان بر حسب پتانسیل اعمال شده رسم می‌شود. به این ترتیب ولتاموگرام‌های حاصل از این روش به شکل زنگوله‌ای (گوسین) بوده و جریان پیک ولتاموگرام‌ها متناسب با غلظت ترکیب آزمایشی خواهد بود. قابل ذکر است که نتیجه اجرای روش ولتامتری ضربان تفاضلی، اصلاح بسیار موثر جریان زمینه خازنی می‌باشد.

۱-۲-۳- کروئوآمپرومتری

مطالعه تغییرات جریان با زمان تحت کنترل پتانسیواستا، کروئوآمپرومتری (CA) نامیده می‌شود. در این روش پتانسیلی کمی بیشتر از مقدار لازم برای اکسایش یا کاهش گونه مورد نظر به یک الکتروود ساکن و در یک محلول آرام اعمال و هم‌زمان اندازه‌گیری مقدار جریان نسبت به زمان صورت می‌گیرد. نموداری که به این ترتیب به دست می‌آید کروئوآمپروگرام^۱ نامیده می‌شود. در این روش تغییرات جریان (I) بر حسب زمان (t) برای یک الکتروود مسطح، توسط رابطه‌ی کاترل (رابطه ۱-۱) بیان می‌گردد [۹].

$$I = nFAD^{1/2} C \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (1-1)$$

در این رابطه n تعداد الکترون، F ثابت فاراده‌ای، A سطح تماس الکتروود (cm²), D ضریب نفوذ گونه (cm² s⁻¹) و C غلظت گونه (mol cm⁻³) می‌باشد.

به این ترتیب پس از رسم نمودار جریان بر حسب زمان (کروئوآمپروگرام) به ازای غلظت‌های مختلف گونه الکتروفعال، با رسم نمودار جریان بر حسب t^{-1/2}، خط مستقیمی (به ازای هر

¹ Chronoamprogram

غلظت) حاصل می‌شود. سپس با رسم شیب هر یک از این خطوط ($nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2}$) برحسب غلظت، یک خط مستقیم دیگری به دست می‌آید که از روی شیب این خط ($nFAD^{1/2}\pi^{-1/2}$) می‌توان ضریب نفوذ گونه را محاسبه نمود.

۱-۲-۴- کروئوکولومتری

چنانچه به جای مطالعه تغییرات جریان با زمان (کروئوآمپرومتری)، از جریان انتگرال‌گیری کرده و تغییرات بار با زمان اندازه‌گیری گردد، روشی به دست می‌آید که به آن کروئوکولومتری و به منحنی حاصله کروئوکولوگرام^۱ گویند. بنابراین دو روش کروئوکولومتری و کروئوآمپرومتری تایید کننده یکدیگر می‌باشند. به این ترتیب با انتگرال‌گیری از رابطه کاترل، رابطه ۱-۲ به دست می‌آید که بیانگر تغییرات بار (Q) نسبت به زمان می‌باشد [۹].

$$Q = 2nFAD^{1/2} C \pi^{-1/2} t^{1/2} \quad (۲-۱)$$

بنابراین پس از رسم نمودار بار بر حسب زمان (کروئوکولوگرام) به ازای غلظت‌های مختلف گونه الکتروفعال، با رسم نمودار تغییرات بار بر حسب $t^{1/2}$ ، خط مستقیمی (به ازای هر غلظت) به دست می‌آید. با رسم شیب هر یک از این خطوط ($2nFAD^{1/2}C\pi^{-1/2}$) برحسب غلظت، یک خط مستقیم دیگری به دست می‌آید که از روی شیب این خط ($2nFAD^{1/2}\pi^{-1/2}$) می‌توان ضریب نفوذ گونه را محاسبه نمود.

^۱ Chronocoulogram