

رسالة محمد



دانشگاه تبریز
دانشکده شیمی
گروه شیمی تجزیه

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی تجزیه

عنوان

آلومینیوم پالادیزه به عنوان الکتروود جامد جدیدی برای ولتامتری عاری سازی آندی:
کاربرد در تجزیه‌ی آثار مس و نقره

استاد راهنما

دکتر حسین داستانگو

استاد مشاور

دکتر میر رضا مجیدی

پژوهشگر

مریم کلانتر هرمزی

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی،

به پاس قلب های بزرگشان و زحمات و محبت های بی دریغ شان

و برادرم.

شکر و سپاس خداوند متعال را که مجالی داد تا در سایه سار الطاف بی‌کرانش پژوهش حاضر را به انجام برسانم.

بر خود لازم می‌دانم که از تمامی کسانی که اینجانب را در به‌ثمر رساندن پایان‌نامه حاضر یاری نمودند، شکر و قدردانی نمایم؛

از استاد راهنمای بزرگوaram جناب آقای دکتر داتاگوبه خاطر راهنمایی‌های ارزنده و دلسوزانه و حمایت‌های بی‌شائبه‌شان، بی‌نهایت

سپاسگزارم؛

از استاد مشاور ارجمند جناب آقای دکتر محمدی به خاطر مشاوره‌های مفیدشان، کمال امتنان را دارم؛

از جناب آقای دکتر امیدپور که زحمات داورى این پایان‌نامه را تقبل نمودند، بسیار متشکرم؛

از مدیریت محترم گروه شیمی تجزیه جناب آقای دکتر مجیدی کمال شکر را دارم؛

از تمامی اساتید گروه شیمی تجزیه و اساتید دوره کارشناسی ام‌کام که از محضرشان کسب علم نمودم، نهایت سپاس و قدردانی را دارم؛

از هم‌آزمایشگاهی خوبم خانم مینا رنجبرد آزمايشگاه تحقیقاتی الکتروشیمی تجزیه‌ای و تمامی هم‌کلاسی‌هایم و نیز دانشجویان دکتر خانم صدیقی و

آقای فداکار بسیار متشکرم.

مریم کلاتر حمزوی

شهریور ۹۲

نام خانوادگی دانشجو: کلانتر هرمزی	نام: مریم
عنوان پایان نامه: آلومینیوم پالادیزه به عنوان الکتروود جامد جدیدی برای ولتامتری عاری سازی آندی: کاربرد در تجزیه ی آثار مس و نقره	
استاد راهنما: دکتر حسین داستانگو استاد مشاور: دکتر میررضا مجیدی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: شیمی تجزیه دانشگاه: تبریز	
دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ماه ۱۳۹۲ تعداد صفحات: ۱۰۹	
واژه های کلیدی: تجزیه ی آثار، ولتامتری عاری سازی آندی پالس تفاضلی، الکتروود آلومینیوم پالادیزه، اندازه گیری مس، اندازه گیری نقره	
<p>چکیده:</p> <p>در این کار پژوهشی، از الکتروود آلومینیوم پالادیزه (Pd-Al) به عنوان یک الکتروود جامد جدید در اندازه گیری حساس و گزینش پذیر آثار مس و نقره، به شیوه ی ولتامتری عاری سازی آندی پالس تفاضلی استفاده گردیده است. الکتروود آلومینیوم پالادیزه، از ویژگی های الکتروتجزیه ای مطلوبی نظیر تهیه ی آسان، گستره ی آندی نسبتاً وسیع، قیمت ارزان، غیر سمیت برخوردار می باشد که آن را به یک الکتروود مناسب برای اندازه گیری های عاری سازی مس و نقره تبدیل ساخته است.</p> <p>امکان حصول پیش تغلیظ به دو شیوه ی غیرالکترولیزی (مدار باز) و الکترولیزی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی ها نشان دادند که در پیش تغلیظ غیرالکترولیزی، پاسخ های تکرار پذیر و محدوده ی خطی وسیعی بدست نمی آید. همچنین با این روش، جریان های عاری سازی کوچکی حاصل می شوند که انجام اندازه گیری ها در سطوح غلظتی میکرو مولار را غیر ممکن می سازد. از این رو، در تمامی اندازه گیری های عاری سازی از شیوه ی الکترولیزی جهت حصول پیش تغلیظ مؤثرتر استفاده گردید.</p> <p>از عاری سازی آثار مس با روبش پتانسیل در گستره ی پتانسیلی $V -0.3$ تا $V +0.4$ (نسبت به SCE)، دماغه ای در پتانسیل حدوداً صفر ولت و از عاری سازی آثار نقره با روبش پتانسیل در گستره ی پتانسیلی $V +0.1$ تا $V +0.6$ (نسبت به SCE) نیز، دماغه ای در پتانسیل $V +0.35$ ظاهر گردید.</p> <p>عوامل مؤثر در اندازه گیری عاری سازی آثار مس و نقره شامل: pH محلول الکترولیت زمینه، شرایط آماده سازی الکتروود (مدت زمان ترسیب فیلم پالادیمی)، نوع و غلظت الکترولیت زمینه، پتانسیل ترسیب، مدت زمان پیش تغلیظ، سرعت همزدن، دامنه ی پالس پتانسیل، سرعت روبش پتانسیل و دمای انجام آزمایش، مورد بهینه سازی قرار گرفتند. نمودار معیارگیری عاری سازی بدست آمده برای اندازه گیری آثار مس در شرایط بهینه، در محدوده ی غلظتی $1-60 \mu M$ با ضریب همبستگی $0.999 \approx$ خطی بوده و حد تشخیص $2/81 \mu M$ را بدست داد.</p>	

ادامه‌ی چکیده:

همچنین از بکارگیری روش مذکور، برای اندازه‌گیری آثار نقره در شرایط بهینه، با دو زمان پیش‌تغلیظ متفاوت ۶۰ S و ۳۰۰ S، به ترتیب پاسخ‌های خطی در محدوده‌های غلظتی $3-30 \mu\text{M}$ و $0.5-15 \mu\text{M}$ با ضرایب همبستگی به ترتیب 0.9989 و 0.9990 و حد تشخیص‌های $1/28 \mu\text{M}$ و $0.7 \mu\text{M}$ حاصل شدند.

تکرارپذیری روش در شرایط بهینه، مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که روش بکار گرفته شده و الکتروُد پیشنهادی از تکرارپذیری بالایی برخوردارند. برای ۵ بار اندازه‌گیری متوالی با الکتروُد تازه تهیه شده در محلول حاوی کاتیون مس به غلظت $10 \mu\text{M}$ و نیز ۳ بار اندازه‌گیری متوالی همین محلول بدون تجدید الکتروُد به ترتیب انحراف استانداردهای نسبی $1/95\%$ و $2/95\%$ بدست آمدند. همچنین برای ۷ بار اندازه‌گیری متوالی محلول حاوی کاتیون نقره به غلظت $10 \mu\text{M}$ و نیز ۵ بار اندازه‌گیری متوالی در غلظت $20 \mu\text{M}$ بدون تجدید الکتروُد به ترتیب انحراف استانداردهای نسبی $2/75\%$ و $1/65\%$ حاصل شدند.

تأثیر یون‌های مزاحم مختلف بررسی شد و مشخص شد که روش پیشنهادی عاری از مزاحمت‌های گونه‌های مورد بررسی می‌باشد. کارآیی روش و الکتروُد بکارگرفته شده نیز، با اندازه‌گیری موفقیت آمیز آثار مس و نقره به ترتیب در نمونه‌های قرص مولتی‌ویتامین و فیلم رادیولوژی به اثبات رسید.

فهرست مطالب

فصل اول: بررسی منابع

۱-۱- تجزیه‌ی عاری‌سازی	۱
۲-۱- انواع روش‌های تجزیه‌ی عاری‌سازی	۲
۱-۲-۱- ولتامتری عاری‌سازی آندی	۲
۲-۲-۱- ولتامتری عاری‌سازی کاتدی	۴
۳-۲-۱- ولتامتری عاری‌سازی جذبی	۵
۴-۲-۱- ولتامتری عاری‌سازی سایشی	۶
۵-۲-۱- تجزیه‌ی عاری‌سازی پتانسیومتری	۷
۳-۱- الکتروود کار در تجزیه‌ی عاری‌سازی	۸
۱-۳-۱- از الکترودهای جیوه‌ای تا الکترودهای جامد	۹
۲-۳-۱- الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی	۱۲
۴-۱- انواع الکترودهای جامد استفاده شده در ولتامتری عاری‌سازی	۱۵
۱-۴-۱- الکترودهای فلزی	۱۵
۱-۱-۴-۱- الکتروود نقره	۱۵
۲-۱-۴-۱- الکترودهای طلا و پلاتین	۱۶
۳-۱-۴-۱- الکتروود بیسموت	۱۸
۴-۱-۴-۱- سایر الکترودهای فلزی	۱۹
۲-۴-۱- الکترودهای کربنی	۲۰
۱-۲-۴-۱- الکتروود کربن شیشه‌ای	۲۱
۲-۲-۴-۱- الکتروود خمیر کربن	۲۳
۳-۲-۴-۱- الکتروود الماس	۲۴
۴-۲-۴-۱- الکتروود گرافیت	۲۶
۵-۲-۴-۱- الکتروود فیبر کربنی	۲۷
۵-۱- الکتروود آلومینیوم پالادیزه (Pd-Al)	۲۷
۶-۱- مس و اهمیت اندازه‌گیری آن	۲۸
۷-۱- نقره و اهمیت اندازه‌گیری آن	۳۲
۸-۱- اهداف طرح پژوهشی حاضر	۳۵

فصل دوم: مواد و روش‌ها

- ۱-۲- ترکیبات و مواد شیمیایی مورد استفاده ۳۷
- ۲-۲- وسایل و تجهیزات ۳۸
- ۱-۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ۳۸
- ۲-۲-۲- الکترودها ۳۸
- ۳-۲- تهیه‌ی محلول‌های مورد نیاز ۳۹
- ۱-۳-۲- تهیه‌ی محلول آمونیاکی پالادیم کلراید ۳۹
- ۲-۳-۲- تهیه‌ی محلول الکترولیت زمینه ۳۹
- ۳-۳-۲- تهیه‌ی محلول مادر مس (II) نیترات ۳۹
- ۴-۳-۲- تهیه‌ی محلول مادر نقره نیترات ۴۰
- ۴-۲- تهیه‌ی الکترودهای آلومینیوم پالادیزه ۴۰
- ۵-۲- تکنیک ولتامتری عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی ۴۱
- ۶-۲- آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی ۴۱
- ۱-۶-۲- آماده‌سازی نمونه‌ی قرص مولتی ویتامین ۴۱
- ۲-۶-۲- آماده‌سازی نمونه‌ی فیلم رادیولوژی ۴۲
- ۷-۲- روش بررسی مزاحمت‌ها ۴۳

فصل سوم: بحث و نتایج

- ۱-۳- اصلاح الکترودهای آلومینیوم با پالادیم فلزی به صورت غیرالکترولیزی ۴۴
- ۲-۳- رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای آلومینیوم پالادیزه (Pd-Al) ۴۵
- ۳-۳- بررسی امکان پیش‌تغلیظ مس به شیوه‌ی غیرالکترولیزی (شیمیایی) بر سطح الکترودهای آلومینیوم پالادیزه ۴۶
- ۴-۳- بررسی اثر تیمار الکتروشیمیایی سطح الکترودهای اصلاح‌شده‌ی آلومینیوم پالادیزه ۴۹
- ۵-۳- بررسی رفتار ولتامتری عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی کاتیون Cu^{2+} در سطح الکترودهای Pd-Al ۵۰
- ۶-۳- بهینه‌سازی متغیرهای تجربی مؤثر در اندازه‌گیری آثار مس با تکنیک DPASV ۵۱
- ۱-۶-۳- تأثیر pH ۵۱
- ۲-۶-۳- اثر پتانسیل ترسیب (تغلیظ) Cu^{2+} به صورت مس فلزی ۵۲
- ۳-۶-۳- تأثیر ضخامت فیلم پالادیمی ترسیب‌شده روی الکترودهای آلومینیوم ۵۴
- ۴-۶-۳- اثر نوع و غلظت الکترولیت زمینه ۵۵

- ۵۷-۳-۶-۵- تأثیر مدت زمان پیش‌تغلیظ.....
- ۵۸-۳-۶-۶- تأثیر سرعت همزدن (همرفت) در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ.....
- ۶۰-۳-۶-۷- تأثیر دامنه‌ی پالس و سرعت روبش پتانسیل مرحله‌ی عاری‌سازی.....
- ۶۳-۳-۶-۸- تأثیر دمای انجام آزمایش.....
- ۶۵-۳-۷- نمودار معیارگیری، محدوده‌ی خطی و تکرارپذیری.....
- ۶۸-۳-۸- تعیین حد تشخیص روش.....
- ۷۰-۳-۹- بررسی مزاحمت‌ها.....
- ۷۰-۳-۱۰- ارزیابی کارآیی تجزیه‌ای روش در اندازه‌گیری مس.....
- ۷۰-۳-۱۰-۱- اندازه‌گیری میزان مس موجود در نمونه‌ی قرص مولتی‌ویتامین.....
- ۷۲-۳-۱۰-۲- بررسی صحت روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری آثار مس موجود در قرص مولتی‌ویتامین.....
- ۷۴-۳-۱۱- بررسی رفتار ولتامتری عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی کاتیون نقره بر روی الکتروود اصلاح شده Pd-Al.....
- ۷۵-۳-۱۲- بهینه‌سازی متغیرهای تجربی مؤثر در اندازه‌گیری آثار نقره با تکنیک DPASV.....
- ۷۵-۳-۱۲-۱- تأثیر pH.....
- ۷۶-۳-۱۲-۲- تأثیر پتانسیل ترسیب (تغلیظ) Ag^+ به صورت نقره‌ی فلزی.....
- ۷۷-۳-۱۲-۳- تأثیر ضخامت فیلم پالادیمی ترسیب شده روی الکتروود آلومینیوم.....
- ۷۸-۳-۱۲-۴- تأثیر نوع و غلظت الکتروولیت زمینه.....
- ۸۰-۳-۱۲-۵- تأثیر مدت زمان پیش‌تغلیظ.....
- ۸۳-۳-۱۲-۶- تأثیر سرعت همزدن محلول در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ.....
- ۸۴-۳-۱۲-۷- تأثیر دامنه‌ی پالس و سرعت روبش پتانسیل مرحله‌ی عاری‌سازی.....
- ۸۶-۳-۱۳- نمودار معیارگیری، محدوده‌ی خطی و تکرارپذیری.....
- ۸۹-۳-۱۴- تعیین حد تشخیص روش.....
- ۹۱-۳-۱۵- بررسی مزاحمت‌ها.....
- ۹۳-۳-۱۶- ارزیابی کارآیی تجزیه‌ای روش در اندازه‌گیری نقره.....
- ۹۳-۳-۱۶-۱- اندازه‌گیری مقدار نقره‌ی موجود در نمونه‌ی فیلم رادیولوژی.....
- ۹۵-۳-۱۶-۲- بررسی صحت روش مورد استفاده برای اندازه‌گیری آثار نقره‌ی موجود در نمونه‌ی فیلم رادیولوژی.....
- ۹۷- نتیجه‌گیری.....
- ۹۹- پیشنهادهایی جهت ادامه‌ی این طرح پژوهشی.....

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- تعدادی از پژوهش‌های انجام شده جهت اندازه‌گیری عاری‌سازی آثار مس با استفاده از الکترودهای جامد..... ۳۱
- جدول ۱-۲- تعدادی از پژوهش‌های انجام شده جهت اندازه‌گیری عاری‌سازی آثار نقره با استفاده از الکترودهای جامد..... ۳۴
- جدول ۱-۲- مواد شیمیایی استفاده شده و کاربرد آنها..... ۳۶
- جدول ۱-۳- داده‌های جریان-غلظت حاصل از رسم نمودار معیارگیری ولتامتری عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی مس در شرایط بهینه جهت محاسبه‌ی حد تشخیص..... ۶۹
- جدول ۲-۳- نتایج اندازه‌گیری مقادیر مس موجود در قرص مولتی ویتامین با مارک تجاری Well-man..... ۷۳
- جدول ۳-۳- نتایج حاصل از اسپایک نمونه‌ی قرص مولتی ویتامین..... ۷۴
- جدول ۳-۴- ویژگی‌های تجزیه‌ای روش DPASV با بهره‌گیری از الکتروده Pd-Al اندازه‌گیری آثار نقره تحت شرایط بهینه با دو زمان پیش‌تغلیظ ۶۰s و ۳۰۰s..... ۸۹
- جدول ۳-۵- داده‌های جریان-غلظت حاصل از رسم نمودار معیارگیری ولتامتری عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی نقره در شرایط بهینه و با زمان پیش‌تغلیظ ۶۰s..... ۹۰
- جدول ۳-۶- داده‌های جریان- غلظت حاصل از رسم نمودار معیارگیری ولتامتری عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی نقره در شرایط بهینه و با زمان پیش‌تغلیظ ۳۰۰s..... ۹۱
- جدول ۳-۷- بررسی مزاحمت‌های محتمل برای اندازه‌گیری کاتیون نقره در نمونه‌ی حقیقی..... ۹۳
- جدول ۳-۸- نتایج اندازه‌گیری مقادیر نقره‌ی موجود در نمونه‌ی فیلم رادیولوژی..... ۹۴
- جدول ۳-۹- نتایج حاصل از اسپایک نمونه‌ی فیلم رادیولوژی..... ۹۶

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- ولتامتری عاری‌سازی آندی؛ برنامه‌ی پتانسیل- زمان و ولتاموگرام حاصله..... ۳
- شکل ۱-۲- مراحل ترسیب و عاری‌سازی در اندازه‌گیری‌های عاری‌سازی جذبی یک یون فلزی در حضور یک عامل تشکیل دهنده‌ی کمپلکس..... ۵
- شکل ۱-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکاتالیزور آلومینیوم پالادیزه..... ۴۵
- شکل ۲-۳- ولتاموگرام‌های عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی بدست آمده برای $10^{-5} \text{ M Cu}^{2+}$ با اعمال پیش‌تغلیظ شیمیایی در شرایط بهینه..... ۴۸
- شکل ۳-۳- ولتاموگرام‌های عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی بدست آمده در غیاب کاتیون‌های مس و در حضور $10 \mu\text{M Cu}^{2+}$ بدون اعمال پتانسیل پیش‌تغلیظ و با اعمال پتانسیل پیش‌تغلیظ..... ۵۱
- شکل ۳-۴- نمودار تغییرات شدت جریان DP- ولتامتری عاری‌سازی مس بر حسب pH..... ۵۲
- شکل ۳-۵- نمودار تغییرات شدت جریان DP- ولتامتری عاری‌سازی مس بر حسب پتانسیل ترسیب..... ۵۳
- شکل ۳-۶- نمودارهای معیارگیری حاصل از ثبت جریان‌های عاری‌سازی در پتانسیل‌های ترسیب (a) 0.4 V و (b) 0.5 V ۵۳
- شکل ۳-۷- نمودار تغییرات جریان‌های DP- ولتامتری عاری‌سازی آندی مس به عنوان تابعی از مدت زمان ترسیب فیلم پالادیم روی بستر الکتروکاتالیزور آلومینیوم..... ۵۴
- شکل ۳-۸- دماغه‌های DP- ولتامتری عاری‌سازی آندی مس در محلول Cu^{2+} به غلظت $30 \mu\text{M}$ در الکترولیت‌های پتاسیم نیترات و پتاسیم سولفات با غلظت‌های 0.5 M ۵۶
- شکل ۳-۹- نمودار تغییرات جریان DP- ولتامتری عاری‌سازی مس بر حسب غلظت الکترولیت زمینه..... ۵۷
- شکل ۳-۱۰- نمودار تغییرات شدت جریان‌های DP- ولتامتری عاری‌سازی مس بر حسب مدت زمان پیش‌تغلیظ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۱- نمودار تغییرات جریان عاری‌سازی مس بر حسب سرعت همرفت..... ۵۹
- شکل ۳-۱۲- نمودار تغییرات شدت جریان‌های دماغه‌ی DP- ولتامتری عاری‌سازی مس بر حسب سرعت روبش پتانسیل..... ۶۱
- شکل ۳-۱۳- نمودارهای معیارگیری حاصل از ثبت شدت جریان دماغه‌های DP- ولتامتری عاری‌سازی آندی مس بر حسب غلظت کاتیون Cu^{2+} در دماهای $20-30^\circ\text{C}$ ۶۴
- شکل ۳-۱۴- (الف) DP- ولتاموگرام‌های عاری‌سازی آندی مس، با بکارگیری الکتروکاتالیزور اصلاح شده‌ی Pd-Al در شرایط بهینه و (ب) نمودار معیارگیری حاصل از ولتاموگرام‌های شکل (الف)..... ۶۶
- شکل ۳-۱۵- (الف) DPAS- ولتاموگرام‌های بدست آمده برای اندازه‌گیری مس موجود در نمونه‌ی قرص مولتی‌ویتامین و (ب) نمودار معیارگیری حاصل از افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری مس موجود در نمونه‌ی قرص مولتی‌ویتامین..... ۷۱
- شکل ۳-۱۶- ولتاموگرام‌های عاری‌سازی آندی پالس تفاضلی بدست آمده از الکتروکاتالیزور Pd-Al شناور در محلول الکترولیت زمینه‌ی 0.5 M KNO_3 با $\text{pH}=3$ در غیاب کاتیون نقره و در حضور $10 \mu\text{M Ag}^+$ بدون اعمال پتانسیل پیش‌تغلیظ و با اعمال پتانسیل 0.2 V/SCE ۷۴

- شکل ۳-۱۷- نمودار تغییرات شدت جریان DP- ولتامتری عاری سازی نقره بر حسب pH..... ۷۵
- شکل ۳-۱۸- نمودار تغییرات جریان دماغه‌ی DP- ولتاموگرام عاری سازی نقره بر حسب پتانسیل..... ۷۷
- شکل ۳-۱۹- نمودار تغییرات شدت جریان‌های DP- ولتاموگرام‌های عاری سازی نقره بر حسب مدت زمان ترسیب فیلم پالادیم روی بستر آلومینیوم..... ۷۸
- شکل ۳-۲۰- تغییرات شدت جریان‌های دماغه‌ی عاری سازی نقره به عنوان تابعی از نوع الکترولیت حامل (با غلظت ۰/۵ M)..... ۷۹
- شکل ۳-۲۱- نمودار تغییرات شدت جریان عاری سازی نقره بر حسب غلظت الکترولیت زمینه KNO_3 ۸۰
- شکل ۳-۲۲- نمودار تغییرات شدت جریان DP- ولتاموگرام‌های عاری سازی نقره بر حسب مدت زمان پیش‌تغلیظ در محلول الکترولیت زمینه $0/5 M KNO_3$ با $pH=3$ حاوی Ag^+ به غلظت‌های (a) $3 \mu M$ و (b) $10 \mu M$ و (c) $20 \mu M$ ۸۱
- شکل ۳-۲۳- نمودار تغییرات شدت جریان‌های DP- ولتاموگرام‌های عاری سازی نقره بر حسب مدت زمان پیش‌تغلیظ در محلول الکترولیت زمینه $0/5 M KNO_3$ با $pH=3$ حاوی کاتیون نقره به غلظت‌های (a) $5 \times 10^{-7} M$ و (b) $1 \times 10^{-6} M$ و (c) $5 \times 10^{-6} M$ ۸۲
- شکل ۳-۲۴- نمودار تغییرات جریان‌های عاری سازی نقره بر حسب سرعت همزدن محلول..... ۸۳
- شکل ۳-۲۵- DP- ولتاموگرام‌های عاری سازی آندی نقره در سرعت‌های روبش پتانسیل مختلف..... ۸۵
- شکل ۳-۲۶- الف) ولتاموگرام‌های عاری سازی آندی پالس تفاضلی الکتروکود Pd-Al برای محلول‌های حاوی کاتیون نقره تحت شرایط بهینه و با زمان پیش‌تغلیظ ۶۰s و ب) نمودار معیارگیری حاصل از شکل (الف)..... ۸۷
- شکل ۳-۲۷- الف) ولتاموگرام‌های عاری سازی آندی پالس تفاضلی الکتروکود Pd-Al برای محلول‌های حاوی کاتیون نقره تحت شرایط بهینه و با زمان پیش‌تغلیظ ۳۰s و ب) نمودار معیارگیری حاصل از شکل (الف)..... ۸۸
- شکل ۳-۲۸- الف) DPAS- ولتاموگرام‌های بدست آمده برای اندازه‌گیری نقره‌ی موجود در نمونه‌ی فیلم رادیولوژی و ب) نمودار معیارگیری حاصل از افزایش استاندارد برای اندازه‌گیری نقره‌ی موجود در نمونه‌ی فیلم رادیولوژی.... ۹۴

فصل اول

بررسی منابع

۱-۱- تجزیه‌ی عاری‌سازی

تجزیه‌ی عاری‌سازی به طور وسیعی در الکتروشیمی تجزیه‌ای، به منظور ایجاد حساسیت و گزینش‌پذیری بالا، به ویژه برای تشخیص آثار یون‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به علت توانایی در پیش‌تغلیظ آنالیت‌ها روی سطح الکتروود و امکان‌پذیر کردن اندازه‌گیری‌های در محل اتوماتیک (و بنابراین ارزان قیمت)، بدون هیچ گونه تغییر نمونه و یا با تغییر حداقل نمونه، آنالیزهای عاری‌سازی به‌عنوان یکی از حساس‌ترین تکنیک‌ها در آنالیز آثار فلزات سنگین شناخته می‌شوند [۱ و ۲].

به علاوه، روش‌های عاری‌سازی از مزایایی همچون محدوده‌ی خطی وسیع، حد تشخیص پایین، دقت و صحت خوب، توانایی آنالیز چند عنصری، سادگی، ارزانی و اندازه‌ی نسبتاً کوچک دستگاه‌ها، نیاز به توان الکتریکی کم و توانایی حمل راحت‌تر ابزارهای مورد استفاده نسبت به سایر روش‌های آنالیز فلزات سنگین مثل AAS^1 یا $ICP-MS^2$ ، برخوردار می‌باشند [۳].

عاری‌سازی الکتروشیمیایی به معنای انتقال اکسایشی یا احیایی اتم‌ها، یون‌ها یا ترکیبات از سطح الکتروود یا از درون جسم الکتروودی (در مورد الکترودهای جیوه) می‌باشد. به طور کلی ولتاژتری عاری‌سازی یک روش دو مرحله‌ای است:

مرحله‌ی اول شامل پیش‌تغلیظ آنالیت موردنظر از حجم نسبتاً بزرگی از محلول آزمایشی به سطح کوچکی از یک الکتروود (یا به درون آن) می‌باشد که بسته به ماهیت آنالیت، با ترسیب الکتروشیمیایی یا جذب فیزیکی انجام می‌شود. مرحله‌ی پیش‌تغلیظ به بهبود معنی‌دار حدتشخیص در مقایسه با الکتروآنالیز مستقیم فاز محلول منجر می‌شود. به طوری که در شرایط مناسب، اندازه‌گیری تا غلظت 10^{-10} M و حتی پایین‌تر ممکن می‌شود. مرحله‌ی دوم (عاری‌سازی)، مرحله‌ی اندازه‌گیری و تشخیص سیگنال آنالیت است که شامل انحلال ماده‌ی ترسیب یافته در محلول الکتروولیت به صورت

¹ Atomic absorption spectrometry

² Inductively coupled plasma mass spectrometry

الکتروشیمیایی، با استفاده از یک روش ولتامتری، پتانسیومتری یا کولومتری می‌باشد. در این مرحله، سیگنالی متناسب با غلظت آنالیت در نمونه حاصل می‌شود [۸-۱۴].

۱-۲- انواع روش‌های تجزیه‌ی عاری‌سازی

بسته به مراحل پیش‌تخلیظ و اندازه‌گیری، شیوه‌های متفاوتی از تجزیه‌ی عاری‌سازی می‌توانند به کار روند:

۱-۲-۱- ولتامتری عاری‌سازی آندی^۱ (ASV)

ولتامتری عاری‌سازی آندی، متداولترین تکنیک به کار رفته از تجزیه با عاری‌سازی است که به طور وسیعی برای اندازه‌گیری یون‌های فلزات (به ویژه فلزات سنگین) در ماتریکس‌های آلی و معدنی گوناگون به کار می‌رود [۹ و ۱۰]. در این روش، در مرحله‌ی اول که مرحله‌ی پیش‌تخلیظ است با اعمال یک پتانسیل منفی مناسب به الکتروود در یک زمان کنترل شده، آنالیت روی سطح الکتروود احیا شده و ایجاد یک لایه‌ی جذبی روی سطح الکتروود جامد و یا ملغمه در الکتروود جیوه می‌نماید. معمولاً پتانسیل ترسیب، $0/3-0/5$ ولت منفی‌تر از پتانسیل دماغه‌ی ولتامتری یون فلزی آزمایشی سخت احیا شونده می‌باشد. یون‌های فلزی از طریق انتشار و همرفت خود را به سطح الکتروود می‌رسانند که انتقال همرفتی آنالیت با چرخاندن الکتروود و یا بهمزدن محلول تأمین می‌شود. معمولاً تکرارپذیرترین نوع همزدن با الکتروودهای دیسک چرخان حاصل می‌شود. طول مدت مرحله‌ی پیش‌تخلیظ بسته به غلظت یون‌های فلزی موردنظر و بسته به حساسیت لازم، ممکن است از چند ثانیه تا ۲۰ دقیقه تغییر کند [۹ و ۱۱ و ۱۲].

به طور سنتی، ASV با بکارگیری الکتروودهای جیوه‌ای انجام می‌شود که احیای یون فلزی منجر به تشکیل ملغمه می‌گردد. تئوری ASV نیز با استفاده از الکتروودهای فیلم نازک جیوه و قطره جیوه گسترش یافته است [۱۳]. در الکتروودهای جیوه‌ای، غلظت فلز در ملغمه (C_{Hg})، با قانون فاراده مشخص می‌شود:

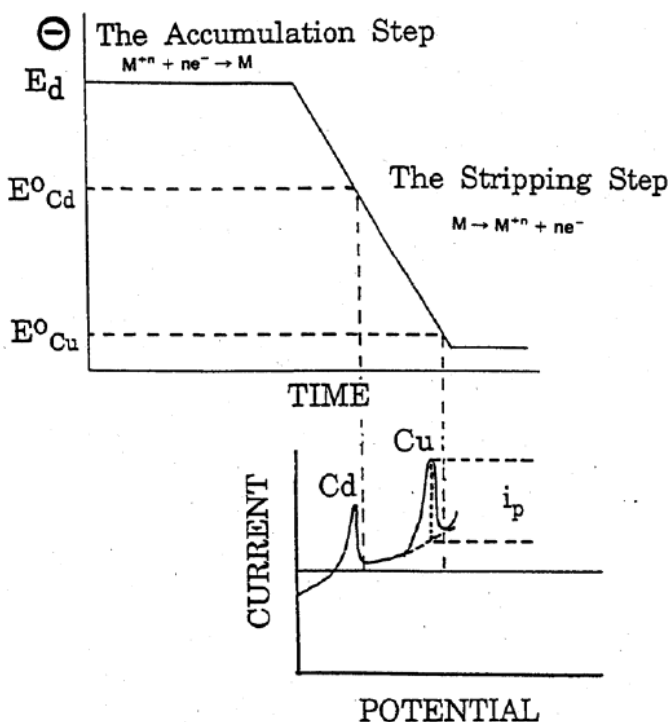
^۱ Anodic stripping voltammetry

$$C_{Hg} = \frac{i_l t_d}{nFV_{Hg}} \quad (1-1)$$

که در آن، i_l جریان حد برای ترسیب فلز، t_d مدت زمان ترسیب و V_{Hg} حجم جیوهی الکتروده می‌باشد. جریان ترسیب، به شار یون فلزی در سطح الکتروده وابسته است.

مقدار کل فلز ترسیب یافته بر سطح الکتروده (یا به درون آن)، بخشی کوچک از فلز موجود در محلول را نشان می‌دهد و بهره‌ی مناسب مرحله‌ی پیش‌تغلیظ سبب کاهش حد تشخیص روش ASV می‌شود [۹].

پس از پایان یافتن مرحله‌ی پیش‌تغلیظ، معمولاً همرفت تقویت شده متوقف شده و به محلول اجازه داده می‌شود تا ساکن شود. سپس مرحله‌ی عاری‌سازی آغاز می‌گردد که در آن الکتروده تحت روبش مثبت پتانسیل قرار می‌گیرد تا گونه‌ی احیاء شده در مرحله‌ی قبل، اکسید شده و از سطح الکتروده طرد شود. این اکسیداسیون باعث ایجاد یک دماغه‌ی آندی مختص نمونه می‌شود که موقعیت



(پتانسیل) دماغه، نشان دهنده‌ی ماهیت نمونه‌ی مورد اندازه‌گیری و مساحت یا ارتفاع دماغه نیز، منعکس‌کننده‌ی غلظت نمونه‌ی مورد نظر می‌باشد (شکل ۱-۱) [۱۰، ۱۲ و ۱۴].

جریان دماغه، تابع پارامترهای گوناگون مراحل ترسیب و عاری‌سازی، ویژگی‌های یون فلزی مورد آزمایش و شکل هندسی الکتروده می‌باشد [۹].

شکل ۱-۱- ولتامتری عاری‌سازی آندی: (بالا) برنامه‌ی پتانسیل-زمان، (پایین) ولتاموگرام حاصله. از مرجع [۹]

برای یک الکتروود قطره جیوهی آویزان، هنگام به کارگیری سرعت‌های روبش خیلی بزرگ، i_p با $v^{1/2}$ متناسب خواهد بود. معمولاً در الکترودهای قطره جیوهی آویزان مورد استفاده در اندازه‌گیری‌های عاری‌سازی، چنین شرایطی برقرار است. اما برای سرعت‌های روبش خیلی کوچک که ضخامت لایه‌ی انتشار بزرگتر از قطر قطره‌ی جیوه (r_0) می‌شود، i_p با v متناسب است. در یک الکتروود فیلم نازک جیوه نیز، برای مقادیر v و l بزرگ، i_p با $v^{1/2}$ متناسب است، اما برای مقادیر v و l کوچک، رفتار حالت لایه نازک برجسته می‌شود و می‌توان از انتشار به درون لایه‌ی نازک صرف نظر کرد، در این حالت i_p با v متناسب خواهد بود.

تداخل‌های مهمی که ممکن است در شیوه‌ی ولتامتری عاری‌سازی آندی رخ دهند عبارتند از: همپوشانی دماغه‌های عاری‌سازی به دلیل یکسان بودن پتانسیل‌های اکسیداسیون بعضی از آنالیت‌ها (مثل پتانسیل یون‌های Pb ، Tl ، Cd و Sn یا Cu ، Bi و Sb)، حضور ترکیبات آلی فعال سطحی که با جذب بر سطح الکتروود، از ترسیب فلز جلوگیری می‌کنند، واکنش فلزات با مواد الکتروودی (مثل Pt یا Au) یا با جیوه (مثل $Ni-Hg$) و تشکیل ترکیبات بین فلزی بین دو فلز ترسیب یافته بر الکتروود (مثل $Zn-Cu$ ، $Cu-Cd$ یا $Cu-Ni$) که روی اندازه و موقعیت دماغه مؤثرند [۹۱۴ و ۹۱۳].

۱-۲-۲- ولتامتری عاری‌سازی کاتدی^۱ (CSV)

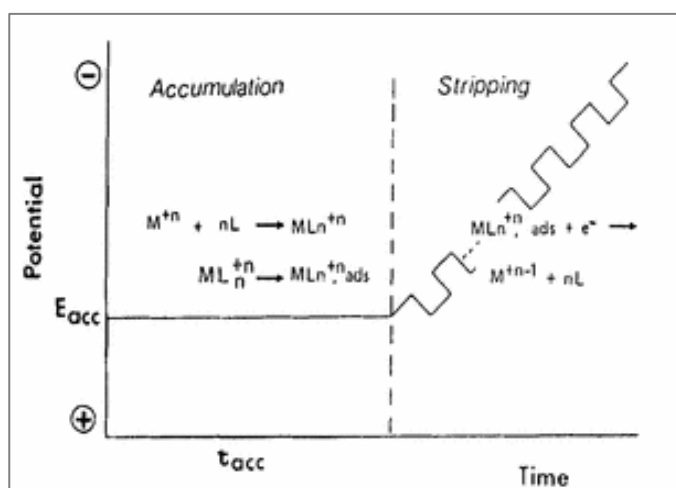
ولتامتری عاری‌سازی کاتدی، تصویر آینه‌ای ASV است. در این روش، مرحله‌ی پیش‌تغلیظ شامل ترسیب آندی آنالیت است و مرحله‌ی عاری‌سازی با روبش پتانسیل در جهت منفی (روبش کاتدی) انجام می‌گیرد. جریان دماغه‌ی احیای حاصل، اطلاعات کمی موردنظر را در اختیار می‌گذارد. این تکنیک می‌تواند برای آنالیز گونه‌هایی که با پیش‌تغلیظ آندی ترسیب می‌یابند (معمولاً آنیون‌ها) و گستره‌ی وسیعی از ترکیبات آلی و آنیون‌هایی که قادر به تشکیل نمک‌های نامحلول با جیوه یا سایر مواد الکتروودی هستند، به کار رود. از میان ترکیبات قابل اندازه‌گیری با این روش می‌توان به تیول‌ها و

^۱ Cathodic stripping voltammetry

پنی سیلین‌های مختلف و نیز یون‌های هالید، سیانید و سولفید اشاره کرد. آنیون‌هایی مانند هالیدها که با نقره، نمک‌های نامحلول تشکیل می‌دهند، می‌توانند با الکتروود صفحه نقره‌ی چرخان اندازه‌گیری شوند [۹ و ۱۴ و ۱۵].

۱-۲-۳- ولتامتری عاری‌سازی جذبی (AdSV)

در تکنیک‌های ولتامتری عاری‌سازی آندی و ولتامتری عاری‌سازی کاتدی، پیش‌تغلیظ طی فرآیند احیا یا اکسیداسیون انجام می‌شود. به عبارتی، ترسیب الکترولیتی گونه‌ها روی الکتروود کار (یا درون آن) مهمترین مرحله در این دو روش می‌باشد که به افزایش معنی‌داری در حساسیت منجر می‌شود. اما به جز این فرآیندهای الکتروشیمیایی به کار گرفته شده در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ، اصول دیگری نیز می‌توانند برای ترسیب مواد مورد اندازه‌گیری استفاده شوند. یکی از آنها جذب سطحی است. این پدیده، اساس ولتامتری عاری‌سازی جذبی (AdSV) می‌باشد که گونه‌ی مورد اندازه‌گیری با جذب به سطح الکتروود ترسیب می‌یابد [۱۶]. در مرحله‌ی پیش‌تغلیظ در AdSV هیچ باری منتقل



نمی‌شود و فرآیند تغلیظ از طریق تمایل ذاتی بعضی از مواد برای جذب به سطح الکتروود (بدون مرحله‌ی پیش‌الکترولیز) صورت می‌گیرد (شکل ۱-۲). (با وجود این باید توجه داشت که به علت وابستگی مرحله‌ی پیش‌تغلیظ به پتانسیل الکتروود، بهینه‌سازی پتانسیل پیش‌تغلیظ به طور تجربی ضروری است) [۱۷ و ۱۴].

شکل ۱-۲- مراحل ترسیب و عاری‌سازی در اندازه‌گیری‌های عاری‌سازی جذبی یک یون فلزی در حضور یک عامل تشکیل دهنده‌ی کمپلکس. از مرجع [۹]

^۱ Adsorptive stripping voltammetry

از تعریف AdSV آشکار است که این روش با فرآیندهای ترسیب با ماهیت غیر الکترولیزی توصیف می‌شود که جذب سطحی، نقش مهمی را در آن ایفا می‌کند. اما جذب سطحی تنها راه ترسیب آنالیت در روش AdSV نیست. واکنش یون فلزی با واکنشگر جذب شده روی سطح الکتروود نیز راه ترسیب دیگری برای اندازه‌گیری فلزات می‌باشد.

AdSV علاوه بر اندازه‌گیری آثار فلزات می‌تواند برای تجزیه‌ی آثار گسترده‌ی وسیعی از ترکیبات آلی که ویژگی‌های فعال سطحی نشان می‌دهند نیز به کار گرفته شود [۱۶]. در اندازه‌گیری ترکیبات آلی قابل احیا به شیوه‌ی ولتامتری عاری‌سازی جذبی، ماده‌ی ترسیب یافته با روبش پتانسیل کاتدی (مشابه CSV) عاری‌سازی می‌گردد. از این رو به اشتباه در برخی منابع علمی از این روش تحت عنوان CSV نام برده می‌شود. در این زمینه، تشخیص اینکه مرحله‌ی پیش‌تغلیظ، الکترولیزی یا غیرالکترولیزی است حائز اهمیت است. در CSV، فرآیند ترسیب، ماهیت الکترولیزی دارد، در حالیکه در AdSV، فرآیند ترسیب به صورت غیر الکترولیزی (جذب روی سطح الکتروود) صورت می‌گیرد [۱۶ و ۱۷].

هنگامیکه ترکیب مورد اندازه‌گیری حاوی یک گروه ردوکس باشد جریان دماغه پس از اتمام دوره‌ی ترسیب (در مرحله‌ی عاری‌سازی) ثبت می‌شود که ارتفاع آن، مقدار کل گونه‌های الکتروفعال جذب شده را نشان می‌دهد. بر خلاف ترسیب الکترولیزی (در ASV و CSV) مقدار I_p به دست آمده برای ترسیب جذبی، مستقیماً با سرعت روبش متناسب است [۱۶].

۱-۲-۴- ولتامتری عاری‌سازی سایشی

ولتامتری عاری‌سازی سایشی که توسط گروه Scholtz مطرح شد، روشی برای تجزیه‌ی کمی و کیفی مواد جامد فراهم می‌نماید. اساس این روش، انتقال مکانیکی (به کمک ساییدن) بخشی از میکروذرات جامد به سطح یک الکتروود بی‌اثر (معمولاً الکتروود گرافیت آغشته به پارافین) و سپس عاری‌سازی سطح الکتروود از مواد تجمع یافته و ثبت پاسخ ولتامتری می‌باشد. پس از اندازه‌گیری

ولتامتری، سطح را با ساییدن روی یک کاغذ صافی نرم پاکسازی می‌کنند. این طرح برای آنالیز فلزات، آلیاژها، مواد معدنی، رنگ‌ها و حشره‌کش‌ها، سولفونمک‌های طبیعی و سنتزی، سولفیدها و مواد سرامیکی مفید می‌باشد [۹ و ۱۸].

۱-۲-۵- تجزیه‌ی عاری‌سازی پتانسیومتری^۱ (PSA)

تکنیک تجزیه‌ی عاری‌سازی پتانسیومتری، اولین بار توسط Jagner و Graneli گزارش شد که چون در آن، عاری‌سازی بر پایه‌ی اکسیداسیون شیمیایی گونه‌های ترسیب یافته روی سطح الکتروود بود، تا مدت‌ها توسط آیوپاک جزو تکنیک‌های الکتروتجزیه‌ای، پذیرفته نشده بود اما به هر حال با استدلال این دو محقق، توسط اتحادیه‌ی آیوپاک مقرر شد که این تکنیک باید با نام صحیح‌تر تجزیه‌ی عاری‌سازی کرونیوپتانسیومتری بیان گردد.

این تکنیک از شیوه‌ی ولتامتری عاری‌سازی آندی نشأت گرفته است و در هر دو روش، فلزات در نمونه به صورت الکتروشیمیایی روی الکتروود ترسیب می‌یابند. اما در شیوه‌ی اجرای مرحله‌ی عاری‌سازی و نوع سیگنال تجزیه‌ای مربوطه با یکدیگر تفاوت دارند. برخلاف ASV، در PSA کنترل پتانسیوستایی، پس از مرحله‌ی پیش‌تغلیظ قطع می‌شود و طی مرحله‌ی عاری‌سازی هیچ کنترلی روی پتانسیل الکتروود کار صورت نمی‌گیرد. طی این مرحله، فلزات ترسیب یافته به کمک یک عامل اکسنده‌ی شیمیایی موجود در محلول، معمولاً Hg(II) یا O₂ (اکسیژن محلول) اکسید می‌شوند. شرایط کاری نیز به صورتی تنظیم می‌شود که سرعت اکسیداسیون فلزات ترسیب یافته در طول فرآیندهای عاری‌سازی ثابت باقی بماند [۱۹]. بنابراین محلول در طول مرحله‌ی عاری‌سازی بهمزده می‌شود که این کار، انتقال اکسنده را نیز تسهیل می‌کند. همچنین اکسیداسیون می‌تواند با عبور دادن جریان آندی ثابت از الکتروود هم انجام شود. در طول مرحله‌ی اکسیداسیون، سیگنال تجزیه‌ای با کنترل پتانسیل الکتروود کار به صورت تابعی از زمان ثبت می‌گردد. هنگامیکه پتانسیل اکسیداسیون فلز معینی فرا می‌رسد، روند تغییر پتانسیل به دلیل مصرف شدن اکسنده کند می‌شود و پله پتانسیل

^۱ Potentiometric Stripping Analysis