

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

بررسی کارایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلیمر های هادی به عنوان
یک حسگر ولتامتری در اندازه گیری کادمیم به عنوان آلاینده زیست محیطی

دانشجو: حسین کوهستانی

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر فاطمه مصدر الامور

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیم بہ پدر

مادر

ہمسفر

و فرزند ان عزیزم

تشکر و قدردانی

منت خدای را عزوجل، که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش فرید نعمت.

اگر خزان را امید بهاری نبود، اگر درد را امید شفائی نبود، بی شک تلاش که مهم‌ترین عامل سازندگی و رشد انسان است در گرداب تنبلی هلاک می‌گشت. اما تقدیر این نبود، تا زندگی معنا یابد و آنان که می‌خواهند همیشه زنده بمانند به تلاشی بزرگ برای رسیدن به امیدی در دور دست وا داشته شوند.

این مجموعه، تلاش ناچیزی است برای رسیدن به امید.

خداوند را شکر می‌گویم که به من توفیق زیستن و اندیشیدن داد و اسبابی فراهم نمود تا با اندیشیدن معاشر شوم و عظمت الهی را بیش از پیش دریابم.

در انجام این پژوهش نیز لطف خداوندی شاملم گردید. چرا که از محضر اساتیدی برجسته فیض وصف‌ناپذیر بردم.

در ابتدا از پدر و مادر مهربانم که دعای خیرشان همیشه بدرقه راهم است و همسر و فرزندان عزیزم که سختی‌های زیادی را متحمل شدند کمال تشکر را دارم و از خدای منان سلامت و توفیق روزافزون ایشان را مسألت دارم.

صمیمانه‌ترین مراتب سپاس خود را از استاد برجسته و بی‌نظیر، جناب آقای دکتر منصور عرب چمن‌جنگلی تقدیم می‌نمایم.

و با تشکر فراوان از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر باقریان و جناب آقای دکتر گودرزی و سرکار خانم دکتر مصدرالامور که از محضر گرامیشان بهره برده‌ام.

همچنین از کلیه هم‌کلاسی‌ها و دوستانم به ویژه آقای ناظری و خانم حاجیان قدردانی می‌نمایم.

در نهایت از همه کسانی که در طول دوران تحصیل کلمه‌ای از آنها آموختم، کمال تشکر را دارم و برایشان سلامتی و موفقیت را از خداوند منان خواستارم.

چکیده

کارایی الکترودهای کربن شیشه ای پوشش داده شده با پلی (پیروکتکول بنفش)- نانولوله های کربنی چند جداره کامپوزیت با استفاده از ولتامتری برهنه سازی پالس تفاضلی آندی در تعیین هم- زمان یون های کادمیم و سرب در محلول بافر استات $M = 0.1$ با $pH = 5.0$ مورد بررسی قرار گرفت. حضور فیلم بیسموت حساسیت و تکرارپذیری الکترودها را بهبود می بخشد. این مطالعه نشان داد که الکترودها پوشش داده شده با پلی (پیروکتکول بنفش)- نانولوله های کربنی چند جداره عملکرد بهتری از الکترودهای کربن شیشه ای برهنه نشان می دهد. پارامترهای متعددی از قبیل pH ، پتانسیل ته نشینی، زمان ته نشینی، سرعت روبش و ارتفاع پالس مؤثر بر پاسخ جریان برهنه سازی بررسی و بهینه سازی شدند. تحت شرایط بهینه ، الکترودها یک پاسخ خطی خوب به کادمیم و سرب به ترتیب در محدوده غلظتی $1.0 - 300.0$ و $1.0 - 200.0$ میکروگرم بر لیتر نشان داد. حد تشخیص 0.09 میکروگرم بر لیتر برای کادمیم و 0.327 میکروگرم بر لیتر برای سرب بود. اثر تداخل یون ها مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که حسگر با توجه به هم کنش خاص و انتخابی ویژگی های اصلاح دارای حداقل تداخل یون های سرب و کادمیم با بسیاری از یون های مشترک می باشد. پاسخ الکترودها به اندازه گیری های پی در پی برای حداقل ۳ هفته ثابت باقی مانده است. روش پیشنهادی برای تعیین هم- زمان کادمیم و سرب در نمونه های آب واقعی به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی : ولتامتری برهنه سازی ، پیروکتکول بنفش ، نانولوله کربنی چند جداره ، فیلم

بیسموت ، کادمیم ، سرب

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش‌ها ارائه شده است:

1) Investigation on the performance of bismuth glassy carbon electrode modified with poly(pyrocatechol violet)/functionalized multi-walled carbon nanotubes as a voltametric sensor for lead determination as an environmental pollutant.

2) Investigation on the performance of bismuth glassy carbon electrode modified with poly(pyrocatechol violet)/functionalized multi-walled carbon nanotubes as a voltametric sensor for cadmium determination as an environmental pollutant.

* ششمین سمینار شیمی و محیط زیست ایران، دانشگاه تبریز، آبان ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

۲.....	1-1 کادمیم.....
۲.....	۱-۱-۱ تاریخچه کادمیم.....
۲.....	۲-۱-۱ کاربردهای کادمیم.....
۴.....	۳-۱-۱ تاثیرات کادمیم بر سلامتی انسانها.....
۵.....	۲-۱-۲ سرب.....
۵.....	۱-۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی سرب.....
۶.....	۲-۲-۱ کاربردهای سرب.....
۷.....	۳-۲-۱ اثرات سرب بر روی انسان.....
۷.....	۴-۲-۱ اثرات زیست محیطی سرب.....
۹.....	۳-۱-۳ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه گیری کادمیم و سرب.....
۲۱.....	۱-۲-۱ مقدمه.....
۲۴.....	۲-۲-۱ مبانی روش های اندازه گیری جریان با شیوه های کنترل شده پتانسیل.....
۲۵.....	۱-۲-۲ ولتامتری چرخه ای و تکنیک های روبش پتانسیل.....
۲۹.....	۲-۲-۲ تجزیه با ولتامتری برهنه سازی.....
۳۵.....	۳-۲-۳ ظروف آزمایشی الکتروشیمیایی.....
۳۷.....	۴-۲-۴ حذف اکسیژن.....
۳۸.....	۵-۲-۵ دستگاهوری.....

- ۳۹..... ۲-۶ الکتروود کار.....
- ۴۰..... ۲-۶-۱ الکتروودهای جیوه.....
- ۴۰..... ۲-۶-۲ الکتروودهای جامد.....
- ۴۴..... ۲-۶-۳ الکتروودهای اصلاح شده ی شیمیایی (CMES).....
- ۴۵..... ۲-۶-۴ معرف های اصلاح کننده.....
- ۵۴..... ۲-۶-۵ الکتروودهای اصلاح شده با نانولوله های کربنی.....
- ۵۴..... ۲-۶-۶ الکتروودهای اصلاح شده با پلیمر.....
- ۵۶..... ۲-۶-۷ الکتروودهای اصلاح شده با نانولوله و پلیمر.....
- ۵۹..... ۳-۱ دستگاه های مورد استفاده.....
- ۶۰..... ۳-۲ مواد و محلول های مورد نیاز.....
- ۶۲..... ۳-۳ روش تهیه الکتروودها.....
- ۶۲..... ۳-۳-۱ الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربنی.....
- ۶۳..... ۳-۳-۲ الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلی پیروکتکول بنفش.....
- ۶۴..... ۳-۳-۳ الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی پیروکتکول بنفش و بیسموت.....
- ۶۴..... ۳-۴ مقایسه الکتروودهای اصلاح شده.....
- ۶۵..... ۳-۵ انتخاب تکنیک اندازه گیری الکتروشیمیایی.....
- ۶۶..... ۳-۶ بررسی و بهینه سازی عوامل مؤثر بر حساسیت روش اندازه گیری کادمیم و سرب ..
- ۶۷..... ۳-۶-۱ بررسی غلظت نانولوله کربنی.....
- ۷۰..... ۳-۶-۲ بررسی حجم نانولوله کربنی.....

- ۳-۶-۳ بررسی غلظت پیروکتکول بنفش..... ۷۱
- ۳-۶-۴ بررسی اثر pH..... ۷۳
- ۳-۶-۵ بررسی نوع بافر..... ۷۵
- ۳-۶-۶ بررسی اثر حجم بافر..... ۷۷
- ۳-۶-۷ بررسی غلظت پتاسیم یدید..... ۷۹
- ۳-۶-۸ بررسی غلظت بیسموت(III)..... ۸۱
- ۳-۶-۹ بررسی پتانسیل تغلیظ..... ۸۳
- ۳-۶-۱۰ بررسی زمان تغلیظ..... ۸۵
- ۳-۶-۱۱ بررسی ارتفاع پالس..... ۸۷
- ۳-۶-۱۲ بررسی سرعت روبش..... ۸۹
- ۳-۷ شرایط بهینه..... ۹۱
- ۳-۸ رسم منحنی کالیبراسیون..... ۹۲
- ۳-۹ دقت و صحت روش..... ۱۰۰
- ۳-۱۰ حد تشخیص روش..... ۱۰۲
- ۳-۱۱ بررسی اثر مزاحمت یونها..... ۱۰۳
- ۳-۱۲ اندازه گیری سرب(II) و کادمیم(II) در نمونه های حقیقی..... ۱۰۵
- ۴-۱ اندازه گیری یونها کادمیم و سرب توسط الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده... ۱۰۸
- ۴-۱-۱ ارقام شایستگی روش..... ۱۰۸
- ۴-۱-۲ تجزیه نمونه های حقیقی..... ۱۰۹

۳-۱-۴ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روشها ۱۰۹

۴-۱-۴ نتیجه گیری ۱۱۱

۵-۱-۴ آینده نگری ۱۱۱

شکل ۱-۲: طرح یک ظرف آزمایشی برای اندازه گیری ولتامتری.	۳۶
شکل ۲-۲: فولورن	۴۷
شکل ۳-۲: فرم های کربن (کلاسیک)	۴۸
شکل ۴-۲: نحوه شکل گیری نانولوله کربنی	۵۰
شکل ۵-۲: انواع نانولوله های کربنی	۵۰
شکل ۶-۲: ساختار گسترده پیرو کتکول بنفش	۵۶
شکل ۱-۳: روش تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربنی	۶۲
شکل ۲-۳: ولتاموگرام پالس تفاضلی	۶۵
شکل ۳-۳: انتخاب تکنیک اندازه گیری الکتروشیمیایی	۶۶

- نمودار ۱-۲ : تغییرات پتانسیل اعمالی با زمان در ولتامتری چرخه ای ۲۶
- نمودار ۲-۲: ولتاموگرام روبش خطی نرمال شده در یک الکتروود صفحه ای ۲۸
- نمودار ۳-۲: ولتاموگرام چرخه ای برای یک سامانه برگشت پذیر ۲۸
- نمودار ۴-۲: ولتاموگرام با برهنه سازی برای آثار یدید در آب دریا. ۳۳
- نمودار ۵-۲: ولتامتری با برهنه سازی آندی ۳۵
- نمودار ۶-۲: نمودار طرح گونه یک پتانسیوستای سه الکترودی ۳۹
- نمودار ۷-۲: محدوده پتانسیل قابل دسترس برای الکترودهای پلاتین، جیوه و کربن ۴۰
- نمودار ۱-۳: ولتاموگرام چرخه ای متوالی پیروکتکول بنفش ۶۳
- نمودار ۲-۳: اثر غلظت نانولوله کربنی ۶۹
- نمودار ۳-۳: اثر حجم نانولوله کربنی ۷۰
- نمودار ۴-۳: اثر غلظت پیروکتکول بنفش ۷۳
- نمودار ۵-۳: بررسی اثر pH ۷۵
- نمودار ۶-۳: بررسی نوع بافر ۷۷
- نمودار ۷-۳: بررسی حجم بافر ۷۸
- نمودار ۸-۳: بررسی غلظت پتاسیم یدید ۸۰
- نمودار ۹-۳ : بررسی غلظت بیسموت (III) ۸۳
- نمودار ۱۰-۳: بررسی پتانسیل تغلیظ ۸۵
- نمودار ۱۱-۳: بررسی زمان تغلیظ ۸۷
- نمودار ۱۲-۳: بررسی ارتفاع پالس ۸۸
- نمودار ۱۳-۳: بررسی سرعت روبش ۹۰

نمودار ۳-۱۴: نمودار کالیبراسیون سرب و کادمیم در گستره غلظتی ۱ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر..... ۹۴

نمودار ۳-۱۵: نمودار کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر..... ۹۶

نمودار ۳-۱۶: نمودار کالیبراسیون سرب در گستره غلظتی ۱۰ تا ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر..... ۹۹

فهرست جدول ها

صفحه

عنوان

- جدول ۱-۱: ویژگی های فیزیکی و شیمیایی سرب ۶
- جدول ۱-۳: مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی ۶۱
- جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت نانولوله کربنی ۶۹
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی حجم نانولوله کربنی ۷۰
- جدول ۴-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت پیروکتکول بنفش ۷۲
- جدول ۵-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر pH ۷۴
- جدول ۶-۳: نتایج حاصل از بررسی نوع بافر ۷۶
- جدول ۷-۳: نتایج حاصل از بررسی حجم بافر ۷۸
- جدول ۸-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت پتاسیم یدید ۸۰
- جدول ۹-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت بیسموت ۸۲
- جدول ۱۰-۳: نتایج حاصل از بررسی پتانسیل تغلیظ ۸۴
- جدول ۱۱-۳: نتایج حاصل از بررسی زمان تغلیظ ۸۶
- جدول ۱۲-۳: نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس ۸۸
- جدول ۱۳-۳: نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش ۸۹
- جدول ۱۴-۳: اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون کادمیم و سرب ۹۳
- جدول ۱۵-۳: اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون کادمیم ۹۵
- جدول ۱۶-۳: اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون سرب ۹۸
- جدول ۱۷-۳: نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای سرب و کادمیم ۱۰۱
- جدول ۱۸-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های خارجی در اندازه گیری کادمیم (II) ۱۰۴
- جدول ۱۹-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر گونه های خارجی در اندازه گیری سرب (II) ۱۰۵

جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از اندازه گیری سرب و کادمیم در نمونه های حقیقی ۱۰۶

جدول ۴-۱: مقایسه روش پیشنهادی برای اندازه گیری سرب و کادمیم با روش های دیگر. ۱۱۰

فصل اول:

مقدمه

۱-۱ کادمیم

۱-۱-۱ تاریخچه کادمیم

کادمیم هم‌زمان به وسیله فردریک اشترومایر^۱ و کارل ساموئل هرمان^۲ در آلمان به صورت ناخالصی در کربنات روی (کالامین^۳) کشف شد و به مدت ۱۰۰ سال آلمان به عنوان تنها تولید کننده مهم این فلز در دنیا بود.

اشترومایر توانست فلز کادمیم را به وسیله حرارت دادن و کاهش سولفید آن تهیه کند.

پس از صنعتی شدن تولید کادمیم در سال های ۱۹۳۰ تا ۱۹۴۰ بیشترین کاربرد کادمیم در روکش کردن آهن و فولاد برای جلوگیری از خوردگی آنها خلاصه می‌شود [۱].

۲-۱-۱ کاربردهای کادمیم

در سال‌های اخیر الگوی مصرف کادمیم و کاربردهای مختلف آن به طور فزاینده‌ای از بازار رنگدانه‌ها، پایدارکننده‌ها و اندودکننده‌های کادمیم به سمت استفاده در باتری‌های نیکل-کادمیم (Ni-Cd) انتقال یافته است این الگوهای مصرف به طور خلاصه به شرح زیر است:

۱-۲-۱-۱ باتری‌های نیکل-کادمیم

کادمیم هیدروکسید به عنوان یکی از دو ماده اولیه اصلی الکتروود در باتری نیکل-کادمیم استفاده می‌شود که کاربردهای بسیار زیادی در صنایع هوایی، راه‌آهن، برق اضطراری، مصارف خانگی مانند وسایل بدون سیم، تلفن‌های همراه، دوربین‌ها، کامپیوترها، اسباب بازی‌ها و ... دارد.

1-Friedrich Stromeyer
2-Carl Samuel Leberecht Hermann
3-Calamine

باتری‌های نیکل-کادمیم برای استعمال در مواردی که توان بالا مورد نیاز است، بسیار مقرون به صرفه می‌باشند. این باتری‌ها دارای طول عمر و راندمان بالا نسبت به دیگر باتری‌های شیمیایی هستند [۲].

۱-۲-۲-۱ رنگدانه‌های کادمیم

کادمیم سولفید و کادمیم سولفوسلنید به عنوان رنگدانه‌های زرد و درخشان تا قرمز خونی در پلاستیک‌ها، سرامیک‌ها، شیشه‌ها، رنگ‌های هنری استفاده می‌شوند. این رنگدانه‌ها در دما و فشار بالا بدون گچی شدن یا بی‌رنگ شدن ثابت باقی می‌مانند [۲].

۱-۲-۳-۱ پایدارکننده‌های کادمیم

پایدارکننده‌های کادمیم نقش کندکنندگی تخریب پلی‌وینیل کلرید (PVC) را در برابر اشعه فرابنفش یا حرارت برعهده دارند. این پایدارکننده‌ها شامل نمک‌های آلی کادمیم به طور معمول کربوکسیلات‌ها مانند کادمیم لارات (Cadmium Laurate) یا کادمیم سترات که با PVC ترکیب می‌شوند و از واکنش تخریب در طول فراورش‌های بعدی جلوگیری می‌کنند و باعث طول عمر بالای پلی‌وینیل کلرید می‌شوند [۲].

۱-۲-۴-۱ روکش‌های کادمیم

روکش‌های کادمیم بر روی آلومینیم و فولاد و دیگر فلزات غیرآهنی و قسمت‌های متحرک برای مقاومت در برابر خوردگی و ایجاد مقاومت پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

۱-۲-۱-۵ آلیاژهای کادمیم

آلیاژهای کادمیم شامل:

(۱) آلیاژهایی که کادمیم به مقدار کمی در آنها وجود دارد تا خصوصیات فیزیکی، مکانیکی و الکتروشیمیایی آنها را بهبود ببخشد. این آلیاژها عبارتند از: مس، قلع، سرب و ...

(۲) آلیاژهایی با دمای پایین و آلیاژهای الحاقی با دمای ذوب بالا [۲].

۱-۲-۱-۶ ناخالصی کادمیم

ناخالصی کادمیم در محصولات گوناگون وجود دارد. برای مثال کادمیمی که در درون سیمان خام وجود دارد در حدود ۲ppm است. مقدار کادمیم در سوخت‌های فسیلی مابین ۰/۱ تا ۱/۵ppm متغیر است. اگرچه کودهای فسفات ممکن است شامل ۱۰ تا ۲۰۰ppm کادمیم باشند صخره‌های فسفاتی که کودهای فسفات از آنها مشتق می‌شوند شامل ۳ تا ۹۰ppm کادمیم هستند. کادمیم در آهن، فولاد و بیشتر فلزات غیرآهنی در حدود زیر ۰/۱٪ وجود دارد [۲].

۱-۳-۱ تاثیرات کادمیم بر سلامتی انسان‌ها

این فلز از طریق مواد غذایی و تنفس وارد ارگان‌ها می‌گردد و به دلیل سرعت پایین دفع آن با نیمه عمر زیستی (۱۰-۳۰ سال) در بدن تجمع می‌یابد و سبب نارسایی کلیه، فشار خون، تأثیر بر روی استخوان‌ها، سیستم تنفسی و عوارض مزمن دیگری بر روی بدن می‌گردد. بدین سبب از جمله اهداف مهم در استفاده از روش‌های تجزیه‌ای حساس و ویژه در سنجش کادمیم تعیین مقادیر آن در بافت انسانی، مایعات بدن، فضولات حیوانات و غیره است. حضور فلزات سنگین نظیر کادمیم، سرب، مس در مواد غذایی و آب سمی است؛ و مقدار آنها در روغن خوراکی و کره و شیر عامل مهمی در کیفیت آن است. حد مجاز کادمیم در آب آشامیدنی برای انسان براساس سازمان بهداشت جهانی ۰/۰۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است [۳].

فصل اول: مقدمه

مقادیر کم این فلزات سمی در پسماندها و خاکستر زباله‌های شهری از لحاظ بوم‌شناسی^۱ بسیار خطرناک است. انتقال یون فلز کادمیم از ماتریکس خاکستر زباله‌های شهری به آب‌های زیرزمینی سبب آلودگی آب‌های زیرزمینی و مواد بیولوژیکی است. در نمونه‌های بیولوژیکی نیز وجود این عناصر بسیار مهم است.

از جمله دیگر اهداف اندازه‌گیری این عنصر، جداسازی هم‌زمان آن از سایر عناصر می‌باشد. به عنوان مثال از اوایل قرن نوزدهم افزایش میزان کادمیم به واسطه دو منشأ ذوب کردن سنگ معدن و آّبکاری با کادمیم نیاز به اندازه‌گیری صحیح مقادیر کم این فلز را در صنایع پدید آورد.

۲-۱ سرب

سرب عنصری فلزی است که در جدول تناوبی با نشان Pb و عدد اتمی ۸۲ وجود دارد. نشان Pb برای سرب خلاصه نام لاتین آن پلوبوم^۲ است. سرب عنصری سنگین، سمی، چکش‌خوار و دارای رنگ خاکستری کدر می‌باشد. استفاده از سرب در جوامع مورد جدیدی نیست، بلکه این فلز به سبب چکش‌خواری و انعطاف‌پذیری‌اش هزاران سال است که مورد استفاده می‌باشد.

۱-۲-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی سرب

سرب فلزی بسیار نرم، پایدار و براق که دارای رنگ خاکستری کدر می‌باشد. هنگامی که تازه تراشیده می‌شود، سفید مایل به آبی است اما در معرض هوا به رنگ خاکستری تیره تبدیل می‌شود. این عنصر فلزی انعطاف‌پذیر بوده و از خاصیت هدایت الکتریکی پایینی برخوردار است. این فلز به شدت در برابر پوسیدگی مقاومت می‌کند و به همین علت از آن برای نگهداری مایعات فرسایش‌گر (مثل اسیدسولفوریک) استفاده می‌شود. با افزودن مقدار خیلی کمی آنتیموان یا فلزات دیگر به سرب می‌توان آن را سخت نمود. جدول (۱-۱) خواص فیزیکی و شیمیایی سرب را نشان می‌دهد [۱].

1-Ecologie
2-Plumbum

فصل اول: مقدمه

جدول ۱-۱: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سرب

نشانه شیمیایی	Pb
شکل	فلزی نرم و سفید مایل به آبی
ویژگی‌ها	چکش خوار و انعطاف پذیر
نقطه ذوب	۳۲۷ درجه سانتیگراد
نقطه جوش	۱۷۴۰ درجه سانتیگراد
چگالی	۱/۵۱ کیلوگرم بر متر مکعب
عدد اتمی	۸۲
وزن اتمی	۲۰۷

۲-۲-۱ کاربردهای سرب

این فلز (در حالت عنصری) پس از آهن، آلومینیم، مس و روی بیش‌ترین کاربرد را دارد. برخی از کاربردهای سرب به صورت زیر می‌باشد:

- ۱- اصلی‌ترین کاربرد سرب در تهیه باتری‌های سربی برای وسایل نقلیه می‌باشد.
- ۲- در سازه‌های ساختمانی و همچنین در وسایل تزئینی، سقف‌ها، لوله‌ها و پنجره‌های ساختمانی به کار می‌رود.
- ۳- رنگدانه‌های مورد استفاده در لعاب سرامیک و لوله‌های انتقال آب حاوی این فلز هستند.
- ۴- به منظور بهبود توانایی موتور و بازده سوخت مقداری سرب به بنزین اضافه می‌کنند.
- ۵- در اجزای الکترونیکی، روکش کابل و مهمات نیز از این فلز استفاده می‌شود.
- ۶- در آلیاژها، اتصالات و همچنین در بام‌ها به عنوان درزگیر برای محافظت اتصالات در برابر باران مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱-۲-۳ اثرات سرب بر روی انسان

سرب حیات انسان را در معرض خطر قرار می‌دهد و بیش‌ترین سربی که وارد بدن انسان می‌شود در خون وجود دارد. نهایتاً مقدار آن به یک سطح ثابت رسیده و مقدار اضافی سرب در بافت‌های نرم به خصوص مغز استخوان وارد می‌شود و در مغز استخوان رسوب می‌کند. به علت مشابه بودن اندازه Pb^{2+} و Ca^{2+} ، یون سرب جانشین کلسیم می‌شود.

جذب سرب در بدن اشخاصی که کمبود کلسیم دارند، بیشتر بوده و در کودکان نیز جذب آن بیشتر از بزرگسالان است. سرب هم‌چنین از راه مداخله در کار آنزیم‌ها، مزاحم تولید هموگلوبین شده و با پایین آمدن سطح هموگلوبین باعث ایجاد کم‌خونی می‌شود. جنین و کودکان زیر هفت سال حتی در مقابل سطوح کم سرب هم آسیب‌پذیر هستند. این فلز از جفت جنین عبور کرده، وارد بدن جنین می‌شود و باعث سقط یا نارس به دنیا آمدن جنین می‌شود. هم‌چنین در کودکان از رشد عادی مغز جلوگیری کرده و روی رفتار، دقت و ضریب هوشی کودکان تأثیرات زیانباری دارد [۲].

به طور کلی سرب بر سلامتی انسان دو نوع تأثیر دارد، یکی اثر کوتاه مدت با مقدار سرب بالا و دیگری بلند مدت که با مقدار سرب پایین ظاهر می‌شود. امروزه عمده‌ترین تأثیر سرب بر سلامتی انسان اثر کوتاه مدت آن است. اثرات کوتاه مدت با مقدار سرب بالا شامل ضعف عضلانی، احساس دل‌درد، سردرد و تهوع می‌باشد. عوارض بلند مدت با مقدار کم سرب، آسیب به شبکه عصبی و مغز به خصوص در کودکان و بیماری‌های کلیوی می‌باشد [۴].

۱-۲-۴ اثرات زیست محیطی سرب

سرب فراوان‌ترین و پرمصرف‌ترین فلز سنگین می‌باشد. کار کردن با سرب به علت نقطه ذوب کم آسان بوده و به سادگی می‌توان آن را به اشکال گوناگون در آورد. کاربردهای بسیار این عنصر سبب پراکندگی مهار نشدنی آن شده است و غلظت زیست محیطی آن در بیشتر کشورها رو به

فصل اول: مقدمه

افزایش است. سرب تا زمانی که به صورت آزاد و غیر یونی باشد مشکل زیست محیطی به حساب نمی‌آید، بلکه سرب به صورت حل شده یا یونی آلاینده زیست محیطی به شمار می‌رود.

بخش اعظم سرب در محیط زیست ناشی از سرب انتشار یافته از وسایل نقلیه می‌باشد، منشاء تمام تتراآلکیل‌های سرب در فضا، تقریباً از تبخیر بنزین می‌باشد. این ترکیب‌ها در آب حل نمی‌شوند، ولی از راه پوست جذب می‌شوند. سرب اکسید معلق در هوا در نهایت روی زمین، آب، میوه‌ها یا سبزیجات می‌نشیند و از آن طریق وارد زنجیره غذایی می‌شود. امروزه در کشورهای صنعتی از بنزین سرب‌دار استفاده نمی‌شود، اما در بسیاری از کشورهای دنیا استفاده از بنزین سرب‌دار همچنان ادامه دارد [۲].

بنابر استاندارد سازمان جهانی بهداشت در سال ۱۹۹۶، غلظت سرب در آب آشامیدنی به ۰/۰۱ میلی‌گرم بر لیتر محدود شده است [۵] و طبق استاندارد آب آشامیدنی ایران، حد مجاز سرب در آب آشامیدنی ۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر است [۶]. همچنین سازمان غذا و داروی آمریکا مقادیر سرب قابل تحمل در غذای روزانه کودکان زیر ۶ سال، زنان باردار و سایر بالغین را به ترتیب ۶، ۲۵ و ۷۵ میکروگرم تعیین کرده است [۷].

این آمار نشان می‌دهد که سرب حتی در غلظت‌های پایین برای سلامتی انسان مضر است و بنابراین اندازه‌گیری سرب در غلظت‌های پایین حائز اهمیت است.

۳-۱ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری کادمیم و سرب

در سال ۱۹۹۱ فانگ^۱ و همکارانش طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای با پیش‌تغلیظ به وسیله تزریق جریان بر- خط استخراج جاذب را برای تعیین کادمیم، سرب و مس پیشنهاد کردند. برای جمع‌آوری کمپلکس دی‌اتیل آمونیوم دی‌اتیل دی‌تیوکاربامات از فلزات سنگین در نمونه‌های آبی سیلیکا متصل شده با گروه‌های تابع اکتادسیل بسته بندی شده در یک ستون میکرو با ظرفیت ۱۰۰ میکرولیتر مورد استفاده قرار گرفت. زمان بارگذاری نمونه ۲۰ ثانیه در سرعت جریان ۳/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه بود. تحت شرایط بهینه فاکتور غنی سازی ۲۵-۱۹ بدست آمد. حد تشخیص روش ۰/۳ و ۳ میکروگرم بر لیتر و دقت برای ۱۱ اندازه‌گیری تکراری ۱/۴ و ۱/۰ به ترتیب برای کادمیم و سرب بود. بازیافت کادمیم و سرب افزوده شده به آب دریا به ترتیب ۹۵ و ۱۰۲ درصد بود [۸].

در سال ۱۹۹۷ وانگ^۲ و همکارانش روش تزریق جریان بر- خط سیستم بارش- پیش‌تغلیظ^۳ با استفاده از مس (II) دی‌اتیل تیوکاربامات را به عنوان حامل برای تعیین طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای کادمیم، سرب و نیکل در نمونه‌های زیست محیطی پیشنهاد کردند. در یک دوره بارگیری ۳۰ ثانیه فاکتور بالا بردن ۲۶ و ۴۵ به ترتیب برای کادمیم و سرب بدست آمد. حد تشخیص روش ۰/۲۳ و ۳/۲ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای ۱۰ اندازه‌گیری تکراری ۱/۴٪ برای ۲۰ میکروگرم بر لیتر کادمیم و ۲/۰٪ برای ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر سرب است. این روش با موفقیت برای تعیین کادمیم و سرب در نمونه‌های مختلف آب و خاک مرجع استاندارد به کار رفت [۹].

در سال ۱۹۹۹ فیشر^۴ و همکارانش تعیین سرب و کادمیم با استفاده از یک الکتروود فیلم جیوه و تیوسیانات به روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی را ارائه کردند. بهینه‌سازی پتانسیل ته‌نشینی به طور

1-Fang

2-Wang

3- Flow injection on-line coprecipitation-preconcentration

4 - Fischer

فصل اول: مقدمه

غیرمنتظره نشان داد که حساسیت تا حد زیادی در پتانسیل $1/5V$ - بهبود یافته، باعث افزایش 10 برابری در حساسیت کادمیم و 3 برابری در حساسیت سرب است. تحت شرایط مطلوب حد تشخیص $5pM$ کادمیم و $8pM$ سرب (انحراف استاندارد $1/7\%$ و 2%) با زمان ته‌نشینی 5 دقیقه بدست آمد. این روش با موفقیت در تعیین سرب و کادمیم در آب دریاچه و آب دریا مورد استفاده قرار گرفت [۱۰].

در سال 2000 وان استیدین^۱ و همکارانش برای اندازه‌گیری سرب، کادمیم، روی و مس از روش ولتامتری برهنه‌سازی پالس تفاضلی در یک سیستم جریان با یک الکتروود کربن شیشه‌ای استفاده کردند. آنالیز کمی هم‌زمان برای این عناصر در غلظت کم آهن، هنگام استفاده از پیروفسفات به عنوان یک الکتروولیت حامی امکان‌پذیر است. حد تشخیص $9/6$ و $16/6$ میکروگرم بر لیتر برای کادمیم و سرب به دست آمد. روش پیشنهادی برای تعیین این عناصر در نمونه‌های آب گزارش شده است [۱۱].

در سال 2000 بافل^۲ و همکارانش تعیین هم‌زمان و گونه‌زایی روی، کادمیم، سرب و مس در آب طبیعی با حداقل جابجایی مواد و مصنوعات، با روش ولتامتری بر روی آرایه میکروالکتروود ژل یک پارچه را پیشنهاد کردند. مزایای استفاده از این روش این است که نمونه و مصنوعات ممکن است اتفاق بیفتد زمانی که تیتراژ شدن نمونه با فلزات، در ترکیبات بین فلزی ویژه و دیگر مشکلات، به طور مفصل جزئیات آن بحث میشود. این روش به عنوان یک ابزار منحصر به فرد برای بدست آوردن اطلاعات کمی بر روی گونه‌های فلزی در سطح نانومولار یا حتی زیر نانومولار، با دسترسی به تنها نمونه‌های کوچک به کار می‌رود [۱۲].

1-Van Staden
2-Buffle

فصل اول: مقدمه

در سال ۲۰۰۲ بانفیل^۱ و همکارانش تعیین غلظت نانومولار سرب و کادمیم را با روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی در الکتروود نقره پیشنهاد کردند. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۰۵ نانومولار برای سرب و ۱ نانومولار برای کادمیم پس از ۹۰ ثانیه الکتروته‌نشینی به دست آمد. این روش از پایداری و تکرارپذیری خوبی برخوردار است [۱۳].

در سال ۲۰۰۳ کانگ بینگ^۲ و همکارانش یک الکتروود اصلاح شده با نانولوله کربنی چند دیواره را برای تعیین هم‌زمان مقادیر کم کادمیم و سرب با روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی به کار بردند. تحت شرایط بهینه پاسخ خطی خوبی در محدوده $۱۰^{-۵} \times ۱/۰ - ۱۰^{-۸} \times ۲/۵$ مول بر لیتر برای کادمیم و $۱۰^{-۵} \times ۱/۰ - ۱۰^{-۸} \times ۲/۰$ مول بر لیتر برای سرب نشان داد. حد تشخیص ۶×۱۰^{-۹} و ۴×۱۰^{-۹} مول بر لیتر به ترتیب برای کادمیم و سرب به دست آمد. حساسیت بالا گزینش پذیری و پایداری الکتروود اصلاح شده برای تعیین سریع و مقرون به صرفه مقادیر کم کادمیم و سرب در نمونه‌های آب را نشان داده است [۱۴].

در سال ۲۰۰۳ کانگ بینگ^۲ و همکارانش اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم در یک الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با دی‌استیل دی‌اکسیم به روش ولتامتری برهنه‌سازی پالس تفاضلی را ارائه کردند. پیش‌تغلیظ الکتروود اصلاح شده برای تعیین سرب و کادمیم در پتانسیل ۱/۱۷- کاهش یافت. سپس محصول کاهش یافته اکسید شد. تحت شرایط بهینه نمودار کالیبراسیون در محدوده $۱۰^{-۵} \times ۱/۵ - ۱۰^{-۷} \times ۱/۰$ مول بر لیتر برای سرب و $۲/۵ \times ۱۰^{-۵} - ۲/۵ \times ۱۰^{-۷}$ مول بر لیتر برای کادمیم خطی بود. حد تشخیص $۱۰^{-۸} \times ۱/۰$ مول بر لیتر برای سرب و $۴/۰ \times ۱۰^{-۸}$ مول بر لیتر برای کادمیم بدست آمد. انحراف استاندارد نسبی آن برای شش بار اندازه‌گیری در الکتروودهای مختلف ۲/۹٪ و ۳/۲٪ به ترتیب برای سرب و کادمیم بود. از این روش برای اندازه‌گیری در نمونه‌های آب

1-Banfil

2-Kangbing Wu

استفاده شد [۱۵].

در سال ۲۰۰۴ اولیویرا^۱ و همکارانش برای اندازه‌گیری روی، مس، سرب و کادمیم در سوخت اتانول، روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای فیلم جیوه را پیشنهاد کردند. یک حد ماکزیمم (v/v) ۰.۲٪ اتانول در محلول آبی برای اندازه‌گیری ولتامتری بدون کاهش حساسیت برای گونه‌های فلزی بدست آمد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص به دست آمده با استفاده از DPV، LSV و SWV در حدود 10^{-8} - 10^{-9} مول بر لیتر برای این گونه‌های فلزی بود. روش پیشنهاد شده با روش تجزیه‌ای مرسوم طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین کمی این گونه‌های فلزی در نمونه سوخت اتانول تجاری مقایسه شد [۱۶].

سال ۲۰۰۴ آرودا^۲ و همکارانش از جاذب طبیعی سبوس برنج برای پیش‌تغلیظ سرب و کادمیم استفاده کردند. در این روش در شرایط بهینه برای کادمیم (۴ دقیقه پیش‌تغلیظ نمونه در سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و ۲۰۰ میکرولیتر از محلول شوینده اسید نیتریک ۱/۰ مولار) حد تشخیص ۱/۱۴ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۷۲/۴ و در شرایط بهینه برای سرب (۴ دقیقه پیش‌تغلیظ نمونه در سرعت جریان ۶/۰ میلی‌لیتر بر دقیقه و ۳۰۰ میکرولیتر از محلول شوینده اسید نیتریک ۱/۰ مولار) حد تشخیص ۱۴/۱ میکروگرم بر لیتر و فاکتور پیش‌تغلیظ ۴۶/۰ به دست آمده است. انحراف استاندارد نسبی تحت شرایط بهینه کمتر از ۶/۰٪ برای سیگنال تجزیه‌ای گزارش شده است. این روش برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم در نمونه‌های مختلف آب (آب معدنی و آب دریاچه) به کار گرفته شده است [۱۷].

در سال ۲۰۰۵ مامانی و همکارانش روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی تفاضلی با استفاده از الکتروود قطره جیوه آویزان را برای تعیین هم‌زمان کادمیم و سرب در گیاهان دارویی بکار بردند. پیش

1-Oliveira
2-Arruda

فصل اول: مقدمه

تغلیظ فلزات در ۰/۸ مول بر لیتر HCl در $V = 0.73$ - برای ۱۸۰ ثانیه انجام شد. آماده‌سازی نمونه با خاکستر شدن ۱/۰ گرم از نمونه‌های ریز ساییده به مدت ۲/۵ ساعت در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. حد تشخیص روش ۰/۱۲ و ۰/۰۱۰ میلی‌گرم در کیلوگرم برای سرب و کادمیم بود. روش پیشنهاد شده برای کنترل آلاینده‌ها در گیاهان دارویی مفید است [۱۸].

در سال ۲۰۰۶ مصطفی توزن^۱ و همکارانش با استفاده از دی‌بنزیل دی‌تیوکاربامات به عنوان عامل کیلیت‌دهنده و دوکس اپتیپور ۷-۴۹۳ به عنوان ماده جاذب پیش‌تغلیظ سرب و کادمیم و اندازه‌گیری بر-خط آن با FAAS را انجام داده‌اند. حد تشخیص روش برای کادمیم و سرب به ترتیب ۰/۴۳ و ۰/۶۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. انحراف استاندارد نسبی برای ۱۱ اندازه‌گیری تکراری و درصد بازیابی برای این روش به ترتیب کمتر از ۰/۵٪ و ۱۰۲٪-۹۵ می‌باشد. این روش با موفقیت در نمونه‌های محیطی به کار گرفته شده است [۱۹].

در سال ۲۰۰۷ شریگارا^۲ و همکارانش برای تعیین هم‌زمان سرب، کادمیم و مس بر روی فیلم جیوه در الکتروکد خیمیرکربن آغشته به موم روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی را به کار بردند. پارامترهای ته‌نشینی و فرایندهای برهنه‌سازی آنالیت با استفاده از محلول استاندارد یون‌های فلزی در غلظت‌ها و pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. روش پیشنهاد شده با موفقیت برای تعیین سرب و کادمیم در عضلات ماهی و نمونه‌های آب به کار رفت [۲۰].

در سال ۲۰۰۷ ماران‌هائو^۳ و همکارانش استخراج نقطه ابری را برای تعیین سرب و کادمیم در ادرار توسط دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی با بهینه‌سازی چند متغیره با استفاده از طراحی جعبه بنکن^۴ به کار بردند. در شرایط بهینه حد تشخیص ۴۰ و ۲ نانوگرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و

1-Mostafa Tuzen

2-Sherigara

3- Maranhão

4- Behnken

فصل اول: مقدمه

کادمیم و فاکتور غنی سازی ۱۶ برای هر دو بدست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت در نمونه‌های ادرار به کار رفت [۲۱].

در سال ۲۰۰۸ هوانگ^۱ و همکارانش برای اندازه‌گیری مقادیر کم فلزات از الکتروود نانولوله کربنی اصلاح شده با بیسموت به روش ولتامتری موج مربعی برهنه‌سازی آندی استفاده کردند. همه پارامترها در محلول بافر استات (PH= ۵) بهینه‌سازی شد. پاسخ جریان پیک با غلظت فلز در رنج ۱۰۰-۲ میکروگرم بر لیتر به طور خطی افزایش می‌یابد. حد تشخیص ۱/۳ و ۰/۷ میکروگرم بر لیتر برای کادمیم و سرب بود. این روش را با موفقیت به آنالیز مقادیر کم فلزات در محیط‌های واقعی به کار بردند [۲۲].

در سال ۲۰۰۸ کائو^۲ و همکارانش الکتروود خمیر کربن دوپه شده با زئولیت و اصلاح شده با بیسموت را برای تعیین همزمان کادمیم و سرب توسط روش ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی به کار بردند. تحت شرایط بهینه پاسخ خطی در محدوده غلظتی ۲۰-۱/۰ میکروگرم بر لیتر نشان داد. حد تشخیص ۰/۰۸ و ۰/۱ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای کادمیم و سرب با زمان پیش تغلیظ ۱۲۰ ثانیه به دست آمد. این روش با موفقیت در نمونه‌های واقعی به کار رفت [۲۳].

در سال ۲۰۰۹ شکراللهی و همکارانش روش استخراج نقطه ابری و طیف سنجی جذب اتمی شعله‌ای را برای اندازه‌گیری کادمیم، سرب و چند فلز دیگر پیشنهاد کردند. در این روش پدیده جداسازی فاز از سورفاکتانت غیر یونی در محلول آبی اتفاق می‌افتد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۱/۴ و ۲/۸ نانوگرم بر میلی‌لیتر برای کادمیم و سرب به دست آمد. فاکتور پیش تغلیظ ۳۰ و فاکتور غنی سازی ۴۸ و ۳۹ به ترتیب برای کادمیم و سرب به دست آمد. این روش با موفقیت برای تعیین یون‌های فلزی در نمونه‌های واقعی با ماتریکس پیچیده مانند ضایعات رادیولوژی، سبزی، خون و

1-Hwang
2-Cao

نمونه‌های ادرار به کار رفته است [۲۴].

در سال ۲۰۰۹ بورهام^۱ از اسفنج پلی اورتان اصلاح شده با ۲-آمینو استیل تیوفنول (AATP) به عنوان پرکننده مینی ستون برای جداسازی گزینشی، پیش تغلیظ و اندازه گیری بر-خط سرب و کادمیم با FAAS در نمونه‌های مختلف استفاده نمود. فاکتور پیش تغلیظ برای سرب و کادمیم به ترتیب ۱۶۷ و ۲۵۰ به دست آمده است. حد تشخیص ۰/۰۶۶ میکروگرم بر لیتر و انحراف استاندارد نسبی تحت شرایط بهینه برای ۵ اندازه گیری تکراری کمتر از ۱۰٪ گزارش شده است [۲۵].

در سال ۲۰۰۹ قاعدی^۲ و همکارانش از استخراج نقطه ابری و جذب اتمی شعله‌ای برای تعیین کادمیم و سرب در نمونه های زیست محیطی استفاده کردند. در این روش در شرایط بهینه حد تشخیص ۱/۴ و ۲/۸ نانوگرم بر میلی لیتر همراه با فاکتور پیش تغلیظ ۳۰ و ماکتور غنی سازی ۴۸ و ۳۹ به ترتیب برای کادمیم و سرب بدست آمد. استخراج نقطه ابری ارائه شده با موفقیت برای تعیین یون‌های فلزی در نمونه های واقعی با ماتریس پیچیده مانند ضایعات رادیولوژی، سبزی، خون و نمونه ادرار به کار رفت [۲۶].

در سال ۲۰۱۰ لوو^۳ و همکارانش با استفاده از الکترودهای اصلاح شده کربن- بیسموت- مونتوریلونیت به طور همزمان کادمیم و سرب را اندازه گیری کردند. تحت شرایط بهینه، الکتروده اصلاح شده پاسخ خطی خوبی در محدوده ۱ تا ۲۴ میکروگرم بر لیتر نشان داد. حد تشخیص ۰/۲ میکروگرم بر لیتر برای سرب و ۰/۳۵ میکروگرم بر لیتر برای کادمیم بدست آمد. این روش برای تعیین سرب و کادمیم در نمونه‌های واقعی آب مورد استفاده قرار گرفت [۲۷].

1-Burham
2- Ghaedi
3-Luo

فصل اول: مقدمه

در سال ۲۰۱۲ راگو^۱ و همکارانش الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده توسط کاهش شیمیایی ۲-هیدروکسی بنزوئیک اسید دی آزونیم تترا فلوئوربورات در حضور هیپوفسفری اسید به عنوان عامل کاهش شیمیایی را برای تعیین همزمان سرب و کادمیم به کار بردند. تحت شرایط بهینه این حسگر پاسخ خطی در محدوده ۱۰-۱ میکرومولار نشان داد و حد تشخیص ۰/۱۸ و ۰/۲۰ میکرومولار برای سرب و کادمیم به دست آمد. این روش برای تعیین سرب و کادمیم در نمونه‌های واقعی آب فاضلاب و پسماند باتری مورد استفاده قرار گرفت [۲۸].

در سال ۲۰۱۳ سهرابی و همکارانش روش استخراج فاز جامد با استفاده از یک چارچوب آلی فلزی برای تعیین سرب و کادمیم را به کمک اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای به کار بردند. تحت شرایط بهینه حد تشخیص ۰/۲ و ۱/۱ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای کادمیم و سرب، انحراف استاندارد نسبی ۴/۵٪ و فاکتور غنی سازی ۱۹۰ میلی گرم بر گرم برای هر دو یون بدست آمد. روش پیشنهادی با موفقیت برای تعیین سرب و کادمیم در نمونه‌های ماهی و آب به کار رفت [۲۹].

در سال ۲۰۱۳ دیموواسیلیس^۲ و همکارانش از فیلم کامپوزیت مبتنی بر زروژل- بیسموت دیسپرس شده برای تعیین مقادیر بسیار کم سرب و کادمیم به روش ولتامتری برهنه‌سازی استفاده کردند. تحت شرایط بهینه و زمان پیش تغلیظ ۴ دقیقه حد تشخیص ۱/۳ و ۰/۳۷ میکروگرم بر لیتر به ترتیب برای سرب و کادمیم بدست آمد، در حالی که تکرارپذیری روش ۴/۲٪ برای سرب و ۳/۹٪ برای کادمیم بود. این حسگر برای تعیین سرب و کادمیم در نمونه‌های آبی به کار گرفته شد [۳۰].

1-Raghu

2- Dimovasilis

فصل اول: مقدمه

در کار تحقیقاتی حاضر از الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با فیلم پلی(پیروکتکول بنفش)/نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله با استفاده از تکنیک ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی آندی، یون‌های سرب و کادمیم اندازه‌گیری شده است. تاکنون در هیچ یک از کارهای انجام شده، یون‌های کادمیم و سرب توسط تکنیک ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی آندی با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با فیلم پلی(پیروکتکول بنفش)/نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله اندازه‌گیری نشده است.

فصل دوم:

بخش تئوری

الکتروشیمی به شکل گسترده، به عنوان پدیده‌های انتقال الکترون شناخته می‌شود و به همین ترتیب محدوده وسیع و متفاوتی از پدیده‌های شیمیایی و فیزیکی را شامل می‌شود. این زمینه‌ها عبارتند از شیمی باتری، فتوسنتز، الکترودهای یون‌گازین، ولتامتری و کولومتری و بسیاری از فرایندهای بیوشیمیایی دیگر. الکتروشیمی فقط به این زمینه‌ها محدود نمی‌شود. در واقع، علم الکتروشیمی گستره وسیعی از فرایندهای مختلف (نظیر خوردگی)، ابزارهای متنوع (نظیر صفحات نمایش رنگی، حسگرهای الکتروشیمیایی، پیل‌ها و سلول‌های سوختی) و کاربردهای صنعتی (نظیر آبکاری فلزات و یا تولید انبوه فلز آلومینیوم، کلر و سود) را دربر می‌گیرد. الکتروشیمی کاربردهای بسیاری در اندازه‌گیری‌های شیمیایی پیدا کرده است. الکتروشیمی تجزیه‌ای شاخه‌ای از الکتروشیمی است که روابط بین پدیده‌های شیمیایی که شامل انتقال الکترون می‌شوند (مثل واکنش‌های رودوکس، جداسازی یون‌ها و غیره) و خواص الکتریکی همراه این پدیده‌ها را برای برخی اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای بکار می‌گیرد. این روابط بر اساس نوع اندازه‌گیری که انجام می‌شود، به شاخه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند.

در این سامانه‌ها، یک محرک به سامانه اعمال شده و پاسخ آن از طرف سامانه بررسی می‌شود. تفاوت عمده در سامانه‌های متنوع الکتروشیمیایی، نوع محرک و پاسخ سامانه است. در الکتروشیمی محرک معمولاً یک جریان الکتریکی است و کمیت‌های الکتریکی نظیر شدت جریان، پتانسیل و مقدار بار جابجا شده به منزله پاسخ سامانه اندازه‌گیری می‌شوند. در نهایت بین این کمیت‌ها با پارامترهای شیمیایی، ارتباط برقرار میشود.

سامانه‌ها از نظر الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار می‌گیرند تا اطلاعات ترمودینامیکی در مورد یک واکنش بدست آیند و یا سرعت فروپاشی و یا خواص طیف‌سنجی یک حد واسط ناپایدار ایجاد شده در

فصل دوم: بخش تئوری

سامانه، نظیر یک یون-رادیکال مشخص شوند. با تجزیه محلول، غلظت‌های جزئی یک یون فلزی و یا یک گونه آلی، بررسی می‌شوند. در تمام مثال‌های فوق، روش‌های الکتروشیمیایی همانند روش‌های طیف-سنجی به عنوان ابزاری در جهت مطالعه سامانه‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. ممکن است مطالعاتی انجام گیرد که در آن‌ها خواص الکتریکی خود سامانه نیز مورد نظر باشد: نظیر مطالعات انجام شده در الکتروفورز یک ترکیب و یا مطالعاتی که در طراحی یک منبع نیروی جدید انجام می‌گیرند [۳۱].

الکتروشیمی همچنین طیف وسیعی از علوم و فناوریها را به خدمت گرفته است. تحلیل ریاضی نتایج، ابزارهای الکتروشیمیایی را توانمندتر می‌کنند. نیاز به تجهیزات و وسایل ضروری برای اندازه‌گیری مواد باعث شده است که پیشرفت‌های زیادی در زمینه تکنولوژی ساخت ابزارها و وسایل اندازه‌گیری و جمع-آوری کمیت‌های تجزیه‌ای حاصل شود. با پیشرفت تکنولوژی، روش‌ها و ابزارهای الکتروشیمیایی کوچک-تر، سریع‌تر، دقیق‌تر و ارزان‌تر شده‌اند. در چند دهه اخیر تلاش‌های زیادی برای ابداع روش‌ها و وسایل مورد نیاز برای اندازه‌گیری گونه‌ها، در محیط‌های واقعی و بافت‌های پیچیده مثل بدن انسان انجام شده است. رفع مزاحمت گونه‌های مزاحم مهم‌ترین محور این گونه کارها است. بر خلاف بسیاری از اندازه‌گیری‌های شیمیایی، که در درون محلول‌های همگن انجام می‌گیرند، فرایندهای الکتروشیمیایی در حد فاصل الکتروُد- محلول رخ می‌دهند.

در شرحی اولیه می‌توان گفت الکتروُد فازی است که در آن بار توسط جابجایی الکترونی حمل می‌شود، در حالی که الکترولیت جابجایی بار به وسیله حرکت یون‌ها تأمین می‌شود. الکتروُد می‌تواند از جنس فلز یا نیم رسانا و جامد یا مایع باشد. الکترولیت می‌تواند یک محلول، نمک مذاب یا جامدی با هدایت یونی نظیر سدیم بتا آلومینا باشد.

روش‌های الکتروشیمیایی در طبقه‌بندی‌های مختلفی قرار گرفته‌اند. معمولاً نوع محرک بکار رفته

فصل دوم: بخش تئوری

در اندازه‌گیری‌های کمی تجزیه‌ای، عامل تمایز بین انواع مختلف فنون الکتروشیمیایی تجزیه است. بر این اساس دو نوع اصلی از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی، روش‌های پتانسیومتری و روش‌های پتانسیواستایی می‌باشند. روش‌های پتانسیومتری یا روش‌های جریان صفر بر روابط ترمودینامیکی استوار هستند. شاید اساسی‌ترین رابطه حاکم بر روش‌های پتانسیومتری رابطه مشهور نرنست^۱ باشد. برای عبور جریان، حداقل به دو الکتروود نیاز است. یک الکتروود، که الکتروود کار یا شناساگر^۲ نامیده می‌شود، به ماده مورد اندازه‌گیری پاسخ می‌دهد و الکتروود دیگر، که الکتروود شاهد یا مرجع^۳ نامیده می‌شود، دارای پتانسیل ثابتی است که مستقل از خواص محلول می‌باشد. الکتروودها در داخل محلول حاوی نمونه قرار می‌گیرند. بنابراین سطح الکتروود محل ارتباط یک رسانای یونی و یک رسانای الکترونی می‌باشد.

سامانه‌های با پتانسیل‌های کنترل شده از گزینش‌پذیری بالایی در مورد گونه‌های الکتروفعال برخوردارند و محدوده‌ی خطی وسیع و حساسیت مناسبی دارند. امروزه در روش‌های با پتانسیل کنترل شده از سامانه‌های کامپیوتری استفاده می‌کنند. این روش‌ها در عین حال، اندازه‌گیری در محیط‌های متحرک و سامانه‌های جداسازی نظیر انواع کروماتوگرافی و الکتروفورز را میسر می‌سازند.

از قابل توجه‌ترین ویژگی‌های این سامانه‌ها میتوان به حد تشخیص بسیار پایین (نانو مولار) که با حتی حجم‌های خیلی کوچک (۵ تا ۲۰ میکرولیتر) از نمونه بدست می‌آیند، اشاره کرد. بنابراین این روش‌ها معمولاً اندازه‌گیری مقادیر 10^{-15} - 10^{-13} مولار از ماده آزمایشی را بطور معمول میسر می‌سازد [۳۲].

1-Nernst
2-Indicator
3-Refrence

۲-۲ مبانی روش‌های اندازه‌گیری جریان با شیوه‌های کنترل شده پتانسیل

روش‌های الکترولیتی برعکس روش‌های پتانسیومتری که انرژی آزاد موجود در سامانه، سیگنال تجزیه‌ای را تولید می‌کند، حوزه‌ای از الکتروشیمی تجزیه‌ای است که در آن از منبع تغذیه خارجی برای شروع یک واکنش الکتروشیمیایی که بطور طبیعی قابل انجام نیست استفاده می‌شود. نیروی محرکه خارجی اعمال شده می‌تواند پتانسیل یا جریان باشد. وقتی پتانسیل اعمال می‌شود جریان حاصل، سیگنال تجزیه‌ای است و وقتی که جریان اعمال می‌شود، پتانسیل حاصل سیگنال تجزیه‌ای است. تکنیک‌هایی که پتانسیل را بعنوان محرک سامانه اعمال می‌کنند و جریان را ثبت می‌کنند، با عنوان روش‌های ولتامتریک شناخته می‌شوند. برای اندازه‌گیری کمی و گرفتن پاسخ جریانی مناسب، اشکال متنوعی از تحریکات پتانسیلی از جمله پتانسیل شیب‌دار، پله پتانسیل، پالس‌های متوالی، موج سینوسی و ترکیبات متنوعی از آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در نتیجه انواع گوناگونی از روش‌های ولتامتری وجود دارد که از آن جمله می‌توان به کروئوآمپرومتری، پلاروگرافی، پالس ولتامتری، ولتامتری با جریان متناوب، ولتامتری برهنه‌سازی و ولتامتری چرخه‌ای اشاره کرد.

ارتفاع دماغه در روش ولتامتری چرخه‌ای با غلظت گونه تناسب مستقیم دارد. به همین جهت این تکنیک از دیدگاه تئوری قادر به اندازه‌گیری غلظت گونه‌ها به طور مستقیم است. با این حال این تکنیک به دلایل متعددی، به ندرت به عنوان روش اندازه‌گیری مورد استفاده قرار گرفته است. ولتامتری چرخه‌ای متعارف به عنوان روش اندازه‌گیری، فاقد عمومیت و محدود به گونه‌هایی با رفتار الکتروشیمیایی ساده است. نویز نسبتاً بالا و جریان‌های زمینه بزرگ حساسیت این روش را محدود به غلظت‌های بیش از 10^{-6} کرده است. به علاوه سرعت‌های پایین و محدودیت‌های دستگاهی باعث جایگزینی روش‌های بهتر برای مقاصد اندازه‌گیری شده است. در ابتدا به تفصیل شیوه‌های ولتامتری چرخه‌ای و برهنه‌سازی می‌پردازیم.

تلفیق این دو روش و اصلاحات انجام شده در جهت به کارگیری این روش‌ها برای اندازه‌گیری مقادیر ناچیز کادمیم و سرب در بخش‌های بعدی ارائه شده‌اند.

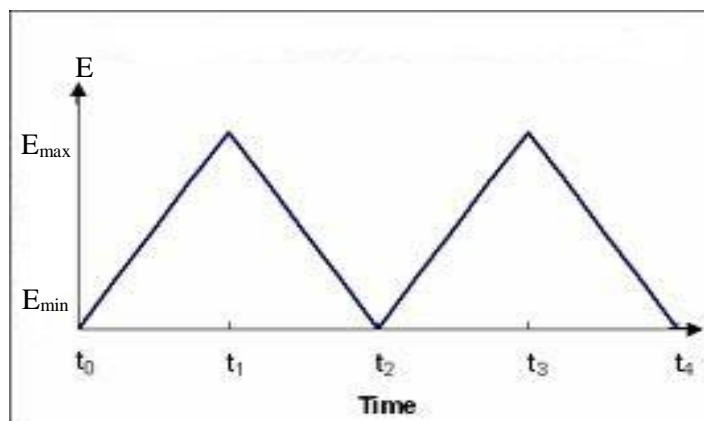
۱-۲-۲ ولتامتری چرخه‌ای و تکنیک‌های روبش پتانسیل

از تمام روش‌های موجود برای مطالعه فرایندهای الکترودی احتمالاً روش‌های روبش پتانسیل بیشترین استفاده را دارند، به خصوص برای غیر الکتروشیمیست‌ها. این روش‌ها شامل اعمال یک پتانسیل متغیر در زمان، به الکتروود کار هستند که منجر به واکنش‌های اکسایش یا کاهش گونه‌های الکترواکتیو در محلول (واکنش‌های فارادایی) می‌شوند، یا جذب سطحی گونه‌ها با توجه به پتانسیل و ایجاد یک جریان خازنی به واسطه شارژ لایه‌ی دوگانه را موجب می‌شوند. بنابراین جریان مشاهده شده متفاوت از آن است که در حالت پیوسته ($\partial C / \partial t = 0$) دیده می‌شود. تکنیک روبش پتانسیل به طور معمول در الکترودهای ساکن استفاده می‌شود اما در الکترودهای هیدرودینامیک نیز قابل استفاده است. استفاده عمده آن در تشخیص مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی، شناسایی گونه‌های موجود در محلول و برای آنالیز نیمه کمی سرعت واکنش‌ها است [۳۳-۳۵]. تا چندی پیش تشخیص صحیح پارامترهای سینتیکی، از نتایج تجربی آن‌ها کار مشکلی بود، اما اکنون روش‌های جدید برای آنالیز و شبیه‌سازی منحنی‌های ولتامتری اجازه‌ی دستیابی به صحت بالاتر در تعیین ثابت سرعت‌ها را داده است. برای متخصصین ولتامتری چرخه‌ای جزئیات زیادی در کاربرد ولتامتری چرخه‌ای، در سامانه‌های متفاوت الکتروشیمیایی وجود دارد [۳۶]. بعد از شرح چگونگی کنترل آزمایش‌های روبشی و دو شکل آن، یعنی ولتامتری روبش خطی (LSV) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) (که جهت روبش در یک پتانسیل مشخص معکوس می‌شود) شکل موج پتانسیل بدست آمده از واکنش‌های الکترودی کند و سریع، آنالیز می‌شود.

۱-۱-۲-۲ مراحل تجربی

طرح اصلی شامل کاربرد روبش پتانسیلی در الکتروود کار است. پارامترهای مختلف مورد نظر در نمودار (۱-۲) دیده می‌شود. در ولتامتری خطی روبش پتانسیل فقط در یک جهت صورت می‌گیرد و در مقدار مشخصی قطع می‌شود، E_f ، برای مثال $t=t_1$ در شکل (۱-۲). جهت روبش می‌تواند مثبت یا منفی باشد و اساساً سرعت روبش است که مهم می‌باشد.

در ولتامتری چرخه‌ای با رسیدن $t=t_1$ جهت روبش معکوس می‌شود و تا E_{min} ادامه می‌یابد و دوباره معکوس شده و تا E_{max} افزایش می‌یابد. پارامترهای مهم شامل پتانسیل اولیه، E_i ، جهت روبش اولیه، سرعت روبش، حداکثر پتانسیل، E_{max} ، حداقل پتانسیل، E_{min} و پتانسیل پایانی، E_f می‌باشند.



نمودار ۱-۲: تغییرات پتانسیل اعمالی با زمان در ولتامتری چرخه‌ای

مقادیر E_{min} و E_{max} می‌توانند بین مقادیر متوالی تغییر یابند گرچه این موارد خیلی مرسوم نیست. در ناحیه پتانسیل اعمالی و در جایی که واکنش الکتروودی رخ می‌دهد، جریانی فارادایی ثبت می‌شود. در طی روبش پتانسیل بار لایه دوگانه تغییر می‌کند. این سهم جریان با افزایش سرعت روبش فزونی می‌گیرد.

جریان کل:

$$I = I_C + I_f = C_d \frac{dE}{dt} + I_f = v C_d + I_f \quad (1-2)$$

بنابراین $I_c \propto v$ و $I_f \propto v^{1/2}$: این به معنای آن است که در سرعت‌های روبش بسیار بالا، برای به دست آوردن مقدار صحیح ثابت سرعت، جریان خازنی باید کسر شود. با افزایش سرعت روبش فرصت کمتری برای رسیدن به تعادل در سطح الکتروود وجود دارد. واکنش‌هایی که در سرعت روبش پایین برگشت‌پذیر هستند در سرعت بالا شبه برگشت‌پذیر می‌شوند.

۲-۱-۲-۲ ولتامتری چرخه‌ای در الکترودهای تخت

اولین شرح تئوریک این مسئله با تلاش‌های راندلز و سویک انجام شده است [۳۷]. اگر گونه‌های موجود اولیه در توده محلول R باشد و جهت روبش اولیه مثبت باشد، آن‌گاه [O] و [R] در ناحیه مرزی تغییر خواهد کرد.

۳-۱-۲-۲ سامانه‌های برگشت‌پذیر

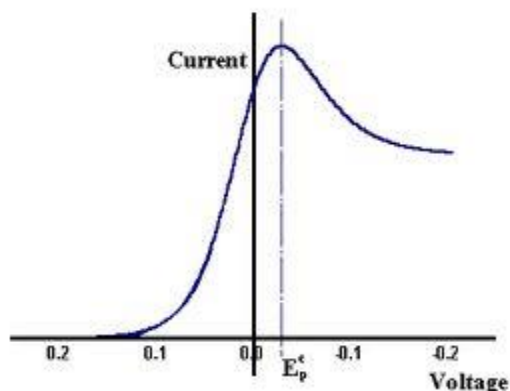
شرط مرزی نهایی برای یک سامانه برگشت‌پذیر معادله نرنست است:

$$[O] / [R] = \exp [nF (E - E^{\circ}) / RT] \quad (2-2)$$

نمودار (۲-۲) منحنی به دست آمده را نشان می‌دهد. این چنین مقادیری برای مقایسه‌ی نتایج

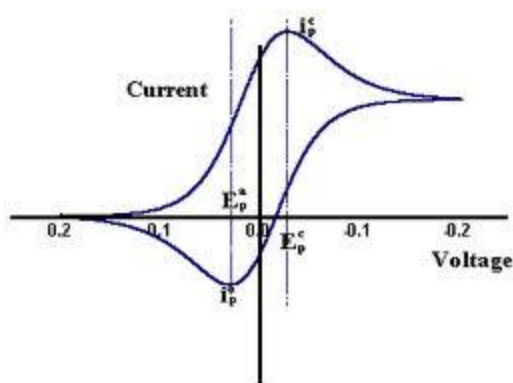
تجربی و منحنی‌های شبیه‌سازی شده قابل استفاده است [۳۸].

فصل دوم: بخش تئوری



نمودار ۲-۲: ولتاموگرام روبش خطی نرمال شده برای یک کاهش برگشت پذیر در یک الکتروود صفحه‌ای

شکل منحنی را می‌توان به صورت زیر تفسیر کرد: با رسیدن به پتانسیلی که واکنش الکتروودی شروع می‌شود، جریان به صورت یک ولتاموگرام حالت پیوسته افزایش می‌یابد. ایجاد یک گرادیان غلظت و مصرف گونه‌های الکترواکتیو به معنای آن است که روبش پتانسیل از مقداری مشخص در قبل از حداکثر جریان به مقدار معادل پیک جریان ادامه می‌یابد و رسیدن گونه‌های الکترواکتیو به سطح الکتروود کاهش پیدا می‌کند. به علت این کاهش جریان شروع به افت می‌کند.



نمودار ۲-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای برای یک سامانه برگشت پذیر

فصل دوم: بخش تئوری

فاکتور عملی دیگر مقاومت محلول بین الکترون‌های کار و مرجع است. این مقاومت منحصر به یک جابجایی پتانسیل $I_p R_a$ در الکتروود کار می‌شود که R_a مقاومت (جبران نشده) محلول می‌باشد. به علت پهن شدگی در پیک، جدایی بین E_{pa} و E_{pc} از مقدار پیش‌بینی بیشتر شده و جریان پیک کم‌تر می‌شود. از آن‌جا که این جریان دماغه با افزایش سرعت روبش پتانسیل زیاد می‌شود، این فاکتور برای مقادیر بیش‌تر V مهم‌تر می‌شود.

۲-۱-۲-۴ گونه‌های جذب سطحی شده

اگر که محصول با واکنش‌گر یک واکنش الکتروودی در سطح الکتروود به هر صورت جذب سطحی شود شکل موج ولتامتری تغییر می‌یابد [۳۹].

۲-۲-۲ تجزیه با ولتامتری برهنه‌سازی^۱

ولتامتری برهنه‌سازی روشی با حساسیت بسیار بالا برای اندازه‌گیری در معیارهای غلظتی پایین در حدود $M \cdot 10^{-10}$ می‌باشد. حساسیت خاص این روش به دلیل مرحله پیش‌تغلیظ گونه‌ی مورد نظر بر روی الکتروود کار می‌باشد. براین اساس حد تشخیص روش ۲ تا ۳ مرتبه در مقایسه با اندازه‌گیری‌های ولتامتری در فاز محلول کاهش می‌یابد. زیرا که گونه‌ی مورد اندازه‌گیری 10^2 تا 10^3 مرتبه بر روی الکتروود پیش‌تغلیظ می‌شود. به طور کلی روش ولتامتری برهنه‌سازی شامل دو مرحله می‌باشد. مرحله‌ی اول که شامل پیش‌تغلیظ می‌باشد، مرحله‌ای است که در طی آن جزء کوچکی از گونه‌ی مورد اندازه‌گیری بر اثر ترسیب^۲ الکترولیزی، بر روی الکتروود می‌نشیند. در مرحله‌ی بعد که برهنه‌سازی نام دارد، گونه‌ی پیش-تغلیظ شده سطح الکتروود را ترک کرده و دوباره وارد فاز محلول می‌شود، که در واقع در همین مرحله دوم می‌توان اندازه‌گیری را انجام داد.

1-Stripping Voltammetry

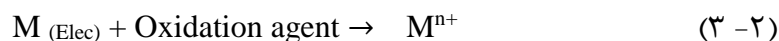
2-Deposition

فصل دوم: بخش تئوری

این روش، شیوه مناسبی برای اندازه‌گیری آثار فلزات است و با توجه به حساسیت بالای سامانه می‌توان چهار تا شش فلز را با محدوده‌های غلظتی پایین در بافت‌های مختلف بطور هم‌زمان اندازه‌گیری کرد، البته امکان اندازه‌گیری با حد تشخیص پایین به شدت تابع توانایی در تقلیل آلودگی‌ها می‌باشد [۴۰]. به دلیل تفاوت در ماهیت مراحل نشانیدن و برهنه‌سازی روش‌های متنوعی از تجزیه با برهنه‌سازی وجود دارد.

۱-۲-۲-۲ تجزیه با برهنه‌سازی پتانسیومتری^۱

تجزیه با برهنه‌سازی پتانسیومتری (PSA)، روش دیگری برای تجزیه با برهنه‌سازی می‌باشد. با این تفاوت که در این روش کنترل پتانسیوستایی پس از مرحله‌ی پیش‌تغلیظ متوقف شده و گونه‌ی ترسیب شده روی الکتروود توسط یک عامل اکسنده موجود در محلول اطراف الکتروود [مانند O₂ یا Hg(II)] و یا با عبور دادن یک جریان ثابت آندی، اکسید شده و دوباره به صورت محلول در می‌آید:



در طول مرحله برهنه‌سازی محلول هم‌زده می‌شود تا انتقال اکسید کننده سریع‌تر انجام شود. در این روش روند کاهش پتانسیل در طول پیش‌تغلیظ تا اتمام گونه در محلول ادامه خواهد داشت [۴۱]. وقتی پتانسیل اکسیداسیون فلز معینی فرا می‌رسد روند تغییر پتانسیل به دلیل مصرف شدن اکسید کننده برای برهنه‌سازی کاهش می‌یابد. سرانجام منحنی پتانسیوگرام پله‌ای خواهیم داشت که همراه با آزاد شدن هر فلز بر روی سطح الکتروود، پله پتانسیل خاصی ظاهر می‌شود و اندازه‌گیری کیفی میسر می‌شود. زمان اکسایش معیاری از غلظت فلز در نمونه می‌باشد. اگر t_M زمان مورد نیاز برای اکسید شدن، t_d زمان مورد نیاز برای ترسیب و C_{ox} غلظت اکسید کننده باشد، خواهیم داشت:

$$t_M \propto C_M^{n+} t_d / C_{Ox} \quad (۲-۴)$$

بنابراین طبق رابطه بالا با کاهش غلظت اکسید کننده، پاسخ اندازه‌گیری شده افزایش می‌یابد [۳۲].

۲-۲-۲ ولتامتری با برهنه‌سازی جذب سطحی^۱

ولتامتری با برهنه‌سازی جذب سطحی، برای اندازه‌گیری‌های برهنه‌سازی مقادیر کم عناصر متعددی به کار می‌رود. این شیوه نسبتاً جدید شامل تشکیل، جمع‌آوری بر اساس جذب سطحی و احیای یک کمپلکس فعال سطحی از فلز است. این روش، با روش روبش پتانسیل در جهت منفی می‌تواند برای اندازه‌گیری کمپلکس جذب سطحی شده به کار رود. در این روش اساس ایزوترم جذب سطحی پاسخ گونه‌های درگیر در سطح، مستقیماً به غلظت سطحی آن‌ها مربوط است که بین غلظت‌های سطحی و غلظت‌های درون محلول گونه جذب سطحی شده وابستگی وجود دارد. در این جا، نمودارهای معیارگیری انحراف از خطی بودن را در غلظت‌های بالا نشان می‌دهد. بیش‌ترین چگالی جذب سطحی به اندازه کمپلکس جذب سطحی شده و به غلظت سطحی آن وابسته است [۳۲].

زمان‌های جذب سطحی کوتاه (۱ تا ۵ دقیقه)، تجمع سطحی بسیار موثری را به وجود می‌آورند. مرحله‌ی احیا نیز بسیار کارآمد است، تا جایی که تمام کمپلکس تجمع یافته در سطح الکتروود احیا شود. بنابر این، چنین تلفیقی به حد تشخیص‌های بی‌نهایت پایین (10^{-11} - 10^{-10} مولار) برای فلزات مهم شامل کروم، اورانیوم، وانادیم، آهن، آلومینیم یا مولیبدن منجر می‌شود [۳۲].

ولتامتری با برهنه‌سازی جذب سطحی علاوه بر اندازه‌گیری مقادیر کم فلزات، برای اندازه‌گیری ترکیبات آلی (از جمله داروهای قلبی و ضد سرطان، اسیدهای نوکلئیک، ویتامین‌ها و حشره‌کش‌ها) نیز

فصل دوم: بخش تئوری

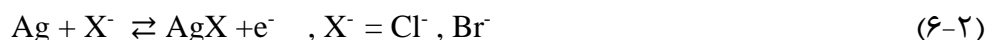
که خواص فعال سطحی از خود نشان می‌دهند بسیار مناسب است. بسته به فعالیت ردوکس آن‌ها، اندازه-گیری کمی ترکیبات آلی جذب سطحی شده ممکن است از طریق اکسیداسون یا احیا پیش رود [۳۲].

۲-۲-۳ ولتامتری با برهنه‌سازی کاتدی^۱

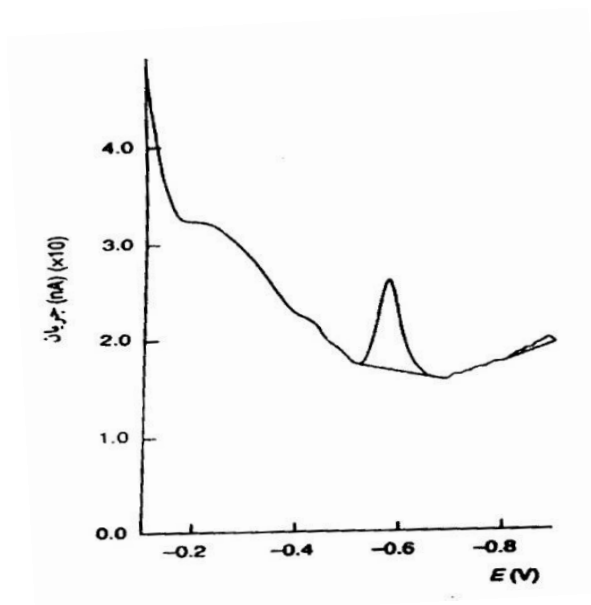
ولتامتری با برهنه‌سازی کاتدی (CSV)، تصویر آینه‌ای ASV است. این روش شامل ترسیب آندی ترکیب آزمایشی و به دنبال آن عاری‌سازی طی یک روبش پتانسیل در جهت منفی است که طی آن واکنش کاتدی زیر انجام می‌گیرد [۳۲]:



جریان دماغه احیای حاصل، اطلاعات کمی دلخواه را فراهم می‌سازد. ولتامتری با عاری‌سازی کاتدی برای اندازه‌گیری گستره وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی، که قادر به تشکیل نمک‌های کم‌محلول با جیوه هستند، به کار می‌رود. در میان این ترکیبات، تیول‌ها، پنی‌سیلین‌های مختلف و نیز یون‌های هالید، سیانید و سولفید قرار دارند. بنابر این، اندازه‌گیری‌های بسیار حساسی می‌تواند انجام گیرد. در نمودار (۲-۴) تعیین مقدار مستقیم یدید در آب دریا با غلظت کمتر از نانومولار، نشان داده شده است. آنیون‌ها (مثلاً هالیدها) که نمک‌های نقره‌ی نامحلول را تشکیل می‌دهند، نیز می‌توانند در یک الکتروود صفحه نقره‌ی چرخان اندازه‌گیری شوند. در این روش، مراحل ترسیب و برهنه‌سازی، شامل واکنش‌های زیر است [۳۲]:



الکترودهای از جنس مس نیز می‌تواند برای همین منظور بکار رود [۳۲].



نمودار ۲-۴: ولتاموگرام با برهنه‌سازی برای آثار یدید در آب دریا [۳۲].

۲-۲-۲-۴ ولتامتری با برهنه‌سازی آندی^۱

ولتامتری با برهنه‌سازی آندی از حساس‌ترین و متداول‌ترین روش‌های تجزیه‌ای برهنه‌سازی به شمار می‌آید. در این روش در مرحله پیش‌تغلیظ، فلزات با ترسیب الکتریکی کاتدی در پتانسیل و زمان کنترل شده (معمولاً حدود ۰/۳ تا ۰/۵ ولت منفی‌تر از E^0 فلز) بر روی الکتروود کار نشانده می‌شوند. یون‌های آنالیت در طی این فرآیند از طریق انتشار خود را به سطح الکتروود می‌رسانند. می‌توان از طریق همرفت تقویت شده (با هم‌زدن محلول یا چرخاندن الکتروود) زمان مورد نیاز برای ترسیب کمی فلز را کاهش داد. در نهایت در این مرحله آنالیت بر روی الکتروود احیاء و پیش‌تغلیظ می‌شود:

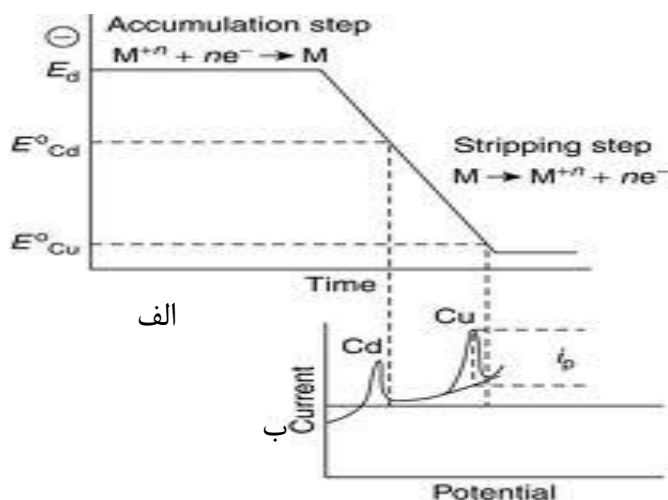


فصل دوم: بخش تئوری

مدت زمان مورد نیاز برای مرحله پیش تغلیظ کاملاً متناسب با غلظت یون فلزی مورد نظر می‌باشد. به عنوان مثال برای غلظت‌های حدود $M \cdot 10^{-7}$ کمتر از ۳۰ ثانیه و برای غلظت‌های رقیق‌تر در حدود $M \cdot 10^{-10}$ تا حدود ۲۰ دقیقه زمان مورد نیاز می‌باشد. در ادامه عملیات پیش تغلیظ در زمان مشخصی، همرفت تقویت شده متوقف می‌شود و پتانسیل در آند به طور خطی و یا با برنامه‌ی پتانسیل- زمان بسیار حساس (به صورت پالس) بر روی الکتروود اعمال می‌شود، نوع تحریک پتانسیلی (معمولاً به صورت پتانسیل شیب‌دار، موج مربعی یا پالس تفاضلی) به گونه‌ای است که جریان بارداری زمینه را حذف می‌کند. در اثر این روبش آندی، فلزات پیش تغلیظ شده در مرحله‌ی اول، مجدداً اکسید شده و فلزات مختلف با توجه به پتانسیل استاندارد هر فلز، الکتروود را برهنه می‌سازند و جریانی را در سامانه تولید می‌کنند [۳۲].



همان‌طور که در برنامه‌ی پتانسیل- زمان مورد استفاده در ASV به همراه ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی آن در نمودار (۲-۵) دیده می‌شود. دماغه‌ی ولتامتری، گرادیان غلظتی فلز را در طی روبش پتانسیل نسبت به زمان نشان می‌دهد و پتانسیل دماغه نیز می‌تواند به عنوان معیاری برای شناسایی فلزات در نمونه بکار رود [۳۲].



نمودار ۲-۵: ولتامتری با برهنه‌سازی آندی (الف) برنامه پتانسیل -
 زمان، (ب) ولتاموگرام ناشی از برهنه‌سازی [۳۲].

با توجه به دیگرام، جریان دماغه نیز می‌تواند معیاری برای اندازه‌گیری کمی فلزات مورد نظر باشد. جریان دماغه به ویژگی‌های یون فلزی و شکل هندسی الکتروود و همچنین پارامترهای مختلفی که در مراحل پیش‌تغلیظ و برهنه‌سازی مؤثرند، از جمله سرعت روبش پتانسیل بستگی دارد. برای یک الکتروود قطره‌ای جیوه‌ای آویزان (HME) معادله‌ی جریان دماغه به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$i_p = 2/2 * 10^5 n^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_{Hg} \quad (۹-۲)$$

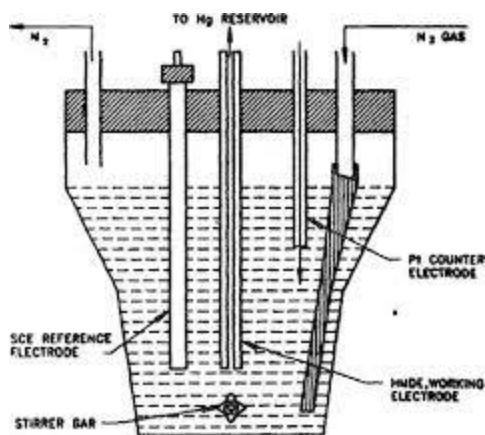
که در آن A مساحت سطح و v سرعت روبش پتانسیل در طول برهنه‌سازی می‌باشد [۳۲].

۳-۲ ظروف آزمایشی الکتروشیمیایی

برای آزمایش‌های پتانسیل کنترل شده معمولاً از ظروف آزمایشی با سیستم سه الکتروودی (همانند

فصل دوم: بخش تئوری

شکل ۱-۲) استفاده می‌شود. پیل معمولاً یک بشر درپوش‌دار با حجم ۵۰-۵ میلی‌لیتر است که حاوی سه الکتروود (کار، شاهد و کمکی) شناور در محلول نمونه می‌باشد. در حالیکه الکتروود کار الکتروودی است که واکنش مورد نظر در آن انجام می‌گیرد، الکتروود شاهد پتانسیل ثابتی دارد (مستقل از ترکیب نمونه) که پتانسیل الکتروود کار نسبت به آن سنجیده می‌شود. به عنوان الکتروود کمکی از یک ماده‌ی بی‌اثر رسانا مانند سیم پلاتین یا میله‌ی گرافیتی جهت انتقال جریان استفاده می‌شود. در موقعیت نسبی این الکتروودها و ارتباط خاص آنها با تجزیه‌کننده‌ی الکتروشیمیایی باید دقت شود. انواع ظروف بسیار کوچک با حجم‌های ۲۰-۵۰۰ میکرولیتر، در مواردی که حجم نمونه محدود است، می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند. ظرف‌های لایه نازک، که در آنها کل نمونه در داخل لایه نازکی (کمتر از ده میکرولیتر) در سطح الکتروود قرار می‌گیرد، به ویژه جالب هستند [۴۲]. شیشه معمولاً به عنوان ماده الکتروودی، به دلیل ارزانی، شفافیت، نداشتن اثر شیمیایی و غیرقابل نفوذ بودن آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. تفلون و کوارتز از مواد دیگری هستند که در تشکیل ظروف آزمایشی بکار می‌روند. درپوش ظرف می‌تواند از هر نوع ماده مناسب که بر نمونه اثر نداشته باشد ساخته شود. کنترل دقیق دما با شناور ساختن ظرف در یک حمام با دمای ثابت یا با استفاده از ظروف دوجداره حاصل می‌شود.



شکل ۱-۲: طرح یک ظرف آزمایشی برای اندازه‌گیری ولتامتری، الکتروودها در سوراخ‌های درپوش ظرف قرار گرفته‌اند.

۴-۲ حذف اکسیژن

احیای الکتروشیمیایی اکسیژن معمولاً در دو مرحله جداگانه‌ی دو الکترونی انجام می‌گیرد. اولین مرحله به تشکیل هیدروژن پراکسید مربوط است:



و دومین مرحله به احیای پراکسید مربوط می‌شود:



پتانسیل‌های نیم موج این مراحل تقریباً ۰/۱ و ۰/۹- ولت نسبت به الکتروود کالومل اشباع می‌باشند. استوکیومتری صحیح این مراحل تابع محیط می‌باشد. جریان زمینه‌ی وسیع حاصل از این مراحل احیای اکسیژن، مزاحم اندازه‌گیری‌های بسیاری از آنالیت‌های احیا شونده است. بعلاوه، محصولات احیای اکسیژن ممکن است در فرایندهای الکتروشیمیایی مورد بررسی اثر بگذارند. بنابراین در اندازه‌گیری‌های ولتامتری بایستی اکسیژن محلول خارج گردد.

روش‌های زیادی برای حذف اکسیژن محلول به کار گرفته شده است [۴۳]. روش معمول برای حذف اکسیژن، دمیدن یک گاز بی‌اثر (معمولاً نیتروژن خالص) به مدت ۴-۸ دقیقه قبل از ثبت ولتاموگرام می‌باشد. ممکن است زمان بیشتری برای نمونه‌های با حجم بیشتر یا اندازه‌گیری‌های کمی لازم باشد. برای جلوگیری از ورود مجدد اکسیژن در هنگام ثبت ولتاموگرام، لازم است محتوی ظرف به وسیله گاز پوشیده شود. برای جلوگیری از تبخیر، گاز را از درون ظرف پیش اشباع حاوی آب عبور می‌دهند. مرحله-ی اکسیژن زدایی، با اینکه وقت گیر است، در تجزیه‌ی دسته‌ای کاملاً موثر و مناسب است. فقط در کار

کردن با نمونه‌های میکرو است که اکسیژن زدایی ممکن است منجر به خطاهای حاصل از تبخیر حلال یا از دست دادن ترکیبات فرار شود.

۲-۵ دستگاهوری

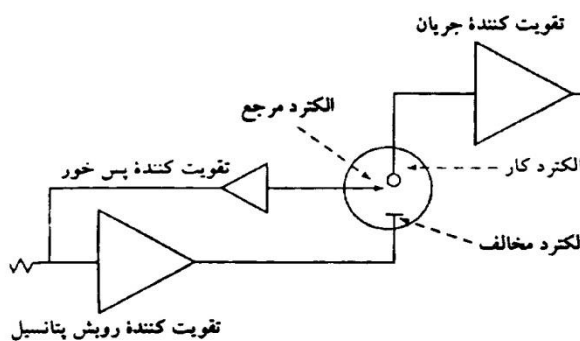
پیشرفت‌های وسیع در میکروالکترونیک، به ویژه مطرح شدن تقویت کننده‌های عملیاتی، باعث تغییرات عمده در دستگاهوری الکتروشیمی تجزیه شده است. دستگاه‌های الکتروشیمیایی از دو مدار تشکیل شده‌اند: مدار پلاریزه کننده که پتانسیل را به ظرف آزمایشی اعمال می‌کند و یک مدار اندازه‌گیری، که جریان عبور کننده از ظرف را اندازه می‌گیرد. ویژگی تجزیه کننده‌های ولتامتری، کنترل پتانسیوستایی الکتروود کار است که خطای حاصل از مقاومت را به حداقل می‌رساند.

کنترل پتانسیوستایی، با هدف جبران قسمت اعظم مقاومت ظرف آزمایشی، با یک سیستم سه الکتروودی و ترکیبی از تقویت کننده‌های عملیاتی و حلقه‌های پس‌خور انجام می‌گیرد (نمودار ۲-۶). در این مورد الکتروود شاهد تا حد امکان نزدیک الکتروود کار قرار می‌گیرد و به وسیله مداری با مقاومت بالا، که هیچ‌گونه جریانی از آن عبور نمی‌کند، به دستگاه وصل می‌شود. به دلیل عبور نکردن جریان از الکتروود شاهد، یک الکتروود کمکی حامل جریان به منظور تکمیل مسیر جریان در محلول قرار داده می‌شود. بنابر این، جریان بین الکتروود کار و کمکی از داخل محلول عبور می‌کند [۳۲].

تقارن در قرار دادن این الکتروودها مهم است زیرا باید جریان عبوری از تمام نقاط الکتروود کار یکسان باشد. به دلیل عبور نکردن جریان از الکتروود شاهد و همچنین به دلیل نزدیکی آن به الکتروود کار، افت پتانسیل ناشی از مقاومت ظرف آزمایشی (IR) به حداقل می‌رسد. اگر پتانسیل احساس شده توسط الکتروود شاهد کمتر از مقدار دلخواه باشد، حلقه کنترل تقویت کننده‌ی، پتانسیل تصحیحی را فراهم می‌کند. با افزودن یک تقویت کننده عملیاتی مبدل جریان به ولتاژ (که پی‌گیرنده جریان نامیده می‌شود) به

فصل دوم: بخش تئوری

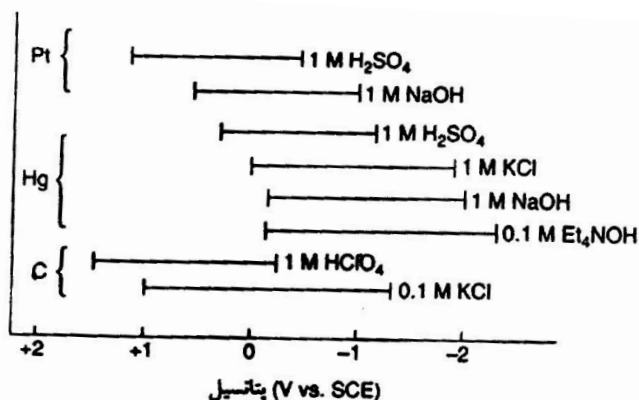
الکتروود کار، امکان اندازه‌گیری جریان بدون بهم خوردن پارامترهای کنترل شده وجود دارد. دستگاه هم-چنین شامل یک مولد ولتاژ شیب‌دار به منظور تولید شکل موج‌های مختلف با پتانسیل‌های با تغییرات منظم است [۳۲].



نمودار ۲-۶: نمودار طرح گونه یک پتانسیوستای سه الکتروودی [۳۲]

۲-۶ الکتروود کار

اجرای روش‌های ولتامتری به شدت تحت تأثیر جنس الکتروود کار قرار می‌گیرند. الکتروود کار باید ویژگی‌هایی مانند نسبت سیگنال به نویز بزرگ و نیز پاسخ تکرارپذیر را فراهم آورد. بنابر این، انتخاب آن به دو عامل بستگی دارد: رفتار ردوکس ماده آزمایشی مورد نظر و جریان زمینه در محدوده پتانسیل لازم برای اندازه‌گیری. سایر موارد قابل ملاحظه، شامل گستره پتانسیل، هدایت الکتریکی، تکرارپذیری سطح الکتروود، خواص مکانیکی، هزینه، دردسترس بودن و سمیت آن می‌باشد. در تجزیه الکتروشیمیایی، تعدادی از مواد به عنوان الکتروودهای کار، کاربرد پیدا کرده‌اند. مشهورترین آن‌ها، جیوه، کربن یا فلزات نجیب (به ویژه پلاتین و طلا) می‌باشند. نمودار (۲-۷) محدوده پتانسیل قابل دسترس برای این الکتروودها را در محلول‌های مختلف نشان می‌دهد. شکل هندسی این الکتروودها نیز باید در نظر گرفته



نمودار ۲-۷: محدوده پتانسیل قابل دسترس برای الکترودهای پلاتین، جیوه و کربن در الکترولیت‌های حامل مختلف [۳۲]

۲-۶-۱ الکترودهای جیوه

جیوه به دلیل داشتن فوق پتانسیل هیدروژنی بالا، که دامنه پتانسیل کاتدی را به مقدار زیادی وسعت می‌بخشد (در مقایسه با مواد الکترودی جامد)، داشتن تکرارپذیری بالا، صاف بودن و سطح تجدیدپذیر آن، کاربرد زیادی به عنوان یک ماده الکترودی دارد. معایب استفاده از جیوه، محدود بودن دامنه آندی (به دلیل اکسیداسیون جیوه) و سمیت آن می‌باشد [۳۲].

انواع زیادی از الکترودهای جیوه وجود دارند. از میان آنها، الکترود قطره جیوه چکنده (DME)، الکترود قطره جیوه آویزان (HMDE)، و الکترود فیلم جیوه‌ای (MFE) بیشترین کاربرد را دارند.

۲-۶-۲ الکترودهای جامد

محدود بودن میزان پتانسیل در قسمت آندی الکترودهای جیوه، بکارگیری آنها را برای کنترل ترکیبات اکسید شونده محدود می‌سازد. بدین جهت، الکترودهای جامد با گستره‌ی پتانسیل وسیع آندی در کارهای تجزیه‌ای قابل توجه بوده‌اند. از میان انواع متنوع مواد جامدی که می‌توانند به عنوان الکترود

فصل دوم: بخش تئوری

کار مورد استفاده قرار گیرند، غالباً کربن، پلاتین، طلا، نقره، نیکل و مس برای کاربردهای مخصوص مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۲].

یک عامل مهم در استفاده از الکترودهای جامد، وابستگی جواب به چگونگی آماده‌سازی^۱ سطح الکتروود است. بدین جهت، در استفاده از این الکترودها لازم است پیش‌تیمار دقیق الکتروود و صیقل دادن آن صورت گیرد تا جواب‌های تکرارپذیر بدست آید. صیقل دادن مکانیکی تا حد صاف شدن و چرخه‌زنی پتانسیلی به‌طور معمول برای الکترودهای فلزی به‌کار می‌روند. درحالی‌که روش‌های شیمیایی، الکتروشیمیایی و یا حرارتی سطح برای فعال کردن الکترودهای بر پایه کربن مورد استفاده قرار می‌گیرند. برخلاف الکترودهای جیوه‌ای، الکترودهای جامد در ارتباط با فعالیت الکتروشیمیایی، سطح ناهمگنی را نشان می‌دهند. این چنین ناهمگنی سطح، موجب انحراف از رفتار پیش‌بینی شده برای سطوح یکنواخت می‌شود [۳۲].

۲-۶-۲ الکترودهای فلزی

درحالی‌که انتخاب گسترده‌ای از فلزات نجیب امکان‌پذیر است، پلاتین و طلا در الکترودهای فلزی بیشترین کاربرد را دارند. این چنین الکترودهایی سینتیک انتقال الکترونی مناسب و محدوده‌ی پتانسیلی بزرگی را فراهم می‌آورند. برعکس، پایین بودن فوق پتانسیل هیدروژنی در این الکترودها، دامنه‌ی پتانسیل کاتدی را محدود می‌کند (بسته به PH در محدوده‌ی ۰/۲- تا ۰/۵- ولت). مشکل جدی‌تر، وجود جریان-های زمینه‌ی بالای مربوط به تشکیل اکسید سطحی یا لایه‌های هیدروژنی جذب سطحی شده می‌باشد. این چنین لایه‌هایی هم‌چنین می‌توانند شدیداً سینتیک واکنش الکتروودی را تغییر داده و منجر به داده‌های تکرارناپذیر شوند. این مشکلات از طریق اعمال یک چرخه پتانسیل (تمیز کردن / فعالسازی)، مرتفع

فصل دوم: بخش تئوری

می‌شوند. مشکلات لایه‌های سطحی در محیط‌های نا آبی، که اغلب فلزات نجیب در آن‌ها انتخاب ایده‌آلی می‌باشند، از شدت کمتری برخوردار است. در مقایسه با الکترودهای پلاتینی، الکترودهای طلا بیشتر بی-اثرند و در نتیجه نسبت به تشکیل لایه‌های نازک اکسیدهای پایدار یا آلودگی سطحی، آمادگی کمتری دارند. الکترودهای طلا نیز به طور گسترده به عنوان بستر برای تهیه‌ی تک لایه‌های ارگانوسولفوری خود-انباشته^۱ و یا برای اندازه‌گیری‌های برهنه‌سازی آثار فلزات بکار می‌روند [۳۲].

۲-۶-۲ الکترودهای کربن

امروزه الکترودها بر پایه کربن در سطح وسیعی جهت تجزیه الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این امر به دلیل دامن‌های وسیع پتانسیل آنها با جریان زمینه‌ای کمتر، ارزان قیمت بودن، سادگی تهیه، تجدیدپذیری آسان سطح، بی‌اثری شیمیایی و مناسب بودن آن‌ها برای کاربردهای حسی و تشخیصی می‌باشد. سرعت‌های انتقال الکترون مشاهده شده در سطوح کربنی [۴۴]، اغلب از سرعت‌های مشاهده شده در الکترودهای فلزی کمتر است. متداول‌ترین انواع الکترودهای کربنی شامل الیاف کربنی، الماس، خمیر کربن و کربن شیشه‌ای می‌باشند.

۲-۶-۲-۱ الکترودهای الیاف کربنی^۲

امروزه الیاف کربنی در تجزیه الکتروشیمیایی کاربرد وسیعی دارد. عمده‌ترین کاربرد آن‌ها در ساخت میکروالکترودها است [۴۵ و ۴۷]. موادی با این چنین استحکام بالا از طریق تجزیه حرارتی منسوجات پلیمری در دمای بالا از طریق لایه نشانی کاتالیزی بخار شیمیایی تهیه می‌شوند. این نوع الیاف از طریق فرایندهای ساخت متفاوتی تهیه شده و در اندازه‌های کوچک، متوسط و بزرگ کاربرد دارند [۴۷]. الکترودهای الیاف کربنی از یک سری دسته‌های موازی رشته‌ای گرافیت ساخته شده‌اند. مزیت اصلی

1-Self-assembled

2-Fiber Carbon Electrodes

فصل دوم: بخش تئوری

الکترودهای الیاف کربنی اندازه کوچک آنها می‌باشد (قطر ۵ تا ۳۰ میکرومتر برای الیاف کربنی تجاری) که در انواع محیط‌های با حجم کوچک، مانند تشخیص آزاد شدن انتقال دهنده‌های عصبی در فضای بیرون سلول مغز مورد توجه قرار گرفته است [۴۸].

۲-۶-۲-۲ الکترودهای خمیر کربن^۱

الکترودهای خمیر کربن، در سال ۱۹۵۸ توسط آدامز^۲ ارائه شد [۴۹]. در حد فاصل سال‌های ۱۹۵۹ تا ۱۹۶۳ کاربرد الکترودهای خمیر کربن توسط آدامز پیگیری شد. گروه تحقیقاتی آدامز در فاصله این سال‌ها ویژگی‌های الکترودهای خمیر کربن را شناسایی و نحوه ساخت و استفاده از آن را بررسی کردند [۵۰].

از مزایای این الکترودها میتوان به سادگی تهیه، قیمت پایین، پایداری بالا، حساسیت زیاد، حدتشخیص پایین، محدوده خطی وسیع منحنی کالیبراسیون، آسیب پذیری پایین، تجدید پذیری ساده سطح الکترودها، قابلیت اصلاح و تنظیم ساختار به شکل دلخواه را نام برد. از معایب این الکترودها، محدودیت استفاده از آنها در محیط‌های آبی می‌باشد. از آنجا که اجزای الکترودها در محیط‌های غیرآبی (با حلال آلی) به راحتی آسیب‌پذیراند و متلاشی می‌شوند [۵۱]. مایع نگهدارنده در حلال آلی انحلال می‌یابد. پایداری حرارتی و مکانیکی این الکترودها پایین می‌باشد. اما در مجموع مزایای این الکترودها از معایب آنها بیش‌تر بوده و به همین دلیل کاربرد آنها افزایش روز افزون داشته است.

۲-۶-۲-۳ الکترودهای کربن شیشه‌ای

الکترودهای کربن شیشه‌ای، الکترودهای بسیار محکم بوده و نسبت به گازها نفوذناپذیر می‌باشد. تکرارپذیری در خواص فیزیکی و شیمیایی این نوع الکترودها که به روش‌های مختلف ساخته شده‌اند،

1-Carbon Paste Electrodes

2-Adams

فصل دوم: بخش تئوری

متفاوت می‌باشد. بنابراین باید شرایط ساخت این گونه الکترودها را کنترل کرد تا الکترودهایی با ساختار و فشردگی متفاوت حاصل شوند. این نوع الکترودهای جامد خواص مکانیکی و الکترونیکی خوبی دارند، از نظر شیمیایی بی‌اثر می‌باشند و در روش‌های تجزیه‌ای، نسبتاً پاسخ‌های تکرارپذیری را ارائه می‌کنند [۵۲]. ساختمان کربن شیشه‌ای، شامل نوارهای ظریف درهم پیچیده متشکل از صفحات شبه گرافیتی با اتصال عرضی می‌باشد. پیش‌تیمار سطحی را برای افزایش کارایی تجزیه‌ای و نیز تکرارپذیری آن‌ها انجام می‌دهند. معمولاً پیش‌تیمار از طریق صیقل دادن با استفاده از ذرات پودر آلومینا به دست می‌آید [۵۳ و ۵۴]. در این حالت الکتروود باید با آب مقطر شسته و خشک شود و سپس مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۶-۳ الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۱ (CMEs)

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستم‌های الکترودی است. این الکترودها به قرار دادن یک معرف بر روی سطح با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح اصلاح شده مربوط می‌شوند. بنابر این، این چنین تعویض عمده سطوح الکترودی، می‌تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه‌ای را از بین ببرد و پایه‌ای را برای کاربردهای جدید تجزیه‌ای و وسایل حسی مختلف فراهم سازد. الکترودهای اصلاح شده می‌توانند کاربردهای مفید تجزیه‌ای داشته باشند که تسریع واکنش‌های انتقال الکترون، پیش‌تغلیظ و یا نفوذپذیری انتخابی از آن جمله می‌باشند. چنین مراحل می‌توانند برگزیدگی و حساسیت بالا و پایداری در ابزارهای الکتروشیمیایی را به وجود آورند. این نوع کاربردهای تجزیه‌ای و پیشرفت‌های انجام گرفته، بطور گسترده در مراجع مورد بررسی و مرور قرار گرفته‌اند [۵۷-۵۵]. کاربردهای مهم و زیاد دیگری از جمله وسایل نمایش الکتروکرومی، آزاد شدن کنترل شده داروها، الکتروسنسور و محافظت از خوردگی نیز از طراحی منطقی سطوح الکترودی بهره می‌گیرند.

1-Chemically Modified Electrodes

2-Controlled Drug Release

فصل دوم: بخش تئوری

ترکیبات تثبیت شده بر سطح الکتروود، معمولاً از میان موادی با ویژگی‌های زیر انتخاب می‌شوند [۵۸]:

- ۱- خواص کاتالیزوری جهت تسریع واکنش‌های مبادله الکترون مربوط به سوبستراهای مختلف
- ۲- خواص کمپلکس‌کنندگی برای پیش‌تغلیظ
- ۳- خواص نوری (مرکز کایرال)
- ۴- خواص مهارکنندگی خوردگی
- ۵- خواص نیمه‌رسانایی

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی می‌توانند پاسخ‌های آمپرومتری و پتانسیومتری ایجاد نمایند که معمولاً پاسخ‌های آمپرومتری آنها مدنظر قرار گرفته، بطوری که یک واکنش فارادی (انتقال بار) موجود، اساس مطالعه و اندازه‌گیری آزمایشگاهی را تشکیل می‌دهد.

۴-۶-۲ معرفی‌های اصلاح‌کننده

از برخی ترکیبات آلی و معدنی می‌توان جهت اصلاح سطوح الکتروودها استفاده کرد، که در اغلب موارد این ترکیبات الکتروفعال می‌باشند. البته الکتروفعال بودن شرط لازم برای انتخاب یک معرف اصلاح‌کننده نیست و در مواردی نیز می‌توان از ترکیبات غیر الکتروفعال به عنوان اصلاح‌کننده بهره گرفت. مشخص شده است که طبیعت شیمیایی ماده متصل شونده و میزان تمایل آن به الکتروود، در ایجاد اتصال بین معرف اصلاح‌کننده و سطح الکتروود عامل مهمی است [۵۹].

معرف‌های اصلاح‌کننده شامل نانولوله‌های کربنی [۶۰ و ۶۱]، فیلم‌های معدنی [۳۱] و فیلم‌های پلیمری [۶۲] می‌باشند. الکترودهای اصلاح شده، معمولاً فعالیت الکتروشیمیایی خود را به سادگی با

فصل دوم: بخش تئوری

ناپایدار بودن مواد اصلاح کننده از دست می دهند که منجر به اندازه گیری های غیر قابل اعتماد می شود. در حالی که، الکترودهای اصلاح شده با فیلم های پلیمری به دلیل توزیع سه بعدی ماده اصلاح کننده، ثبات الکترودی مناسب و دارا بودن پنجره های پتانسیلی گسترده، مزایای بیشتری نشان می دهند [۶۳].

۲-۶-۴-۱ نانولوله های کربنی

۲-۶-۴-۱-۱ تاریخچه کربن و نانولوله های کربنی

کربن یکی از فراوان ترین عناصر تشکیل دهنده محیط زیست است. تاریخ دقیق کشف کربن را نمی توان معین کرد ولی تعیین زمانی که کربن به عنوان یک ماده ساده شناخته شد، مشکل نیست. اگر توجه خود را به جدول اجسام ساده که توسط لاوازیه تدوین و در سال ۱۷۸۹ منتشر شد، معطوف کنیم، پی خواهیم برد که کربن در این جدول به صورت یک ماده ساده عنوان شده است. انسان حتی قبل از اینکه آتش را به وجود آورد با کربن تماس داشت. کربن حاصل از سوختن چوب در اثر صاعقه، قرن ها قبل از کشف آتش وجود داشت. پس از اینکه انسان موفق به تهیه آتش گردید، کربن هم نشین دائمی وی شد. در طبیعت کربن به دو صورت الماس و گرافیت برای سالیان دراز توسط بشر شناخته شده بود. در گذشته تصور می شد که الماس و گرافیت دو ماده کاملاً متفاوت می باشند. لاوازیه پس از آزمایش سوختن الماس و گرافیت، نتیجه گرفت که احتراق هر دو ماده یاد شده منجر به تشکیل دی اکسید کربن می شود. این تجربه روشن ساخت که این دو ماده یک منشاء دارند. نام کربن اولین بار در کتاب "روش نام گذاری شیمیایی" ^۱ توسط لاوازیه، گیتون دوموروو^۲، کلود برتوله^۳ و آنتون فوراکروا^۴ در سال ۱۷۸۷ عنوان شد.

1-Methods of Chemical Nomenclature

2-Guyton de Morveau

3-Berthollet

4-Fourcroy

فصل دوم: بخش تئوری

نام لاتین این عنصر که ریشه در زبان سانسکریت دارد، کرا^۱ به معنی جوشیدن می‌باشد [۶۴].

تا سال ۱۹۸۵ تنها الماس و گرافیت آلوتروپ‌های کربن را تشکیل می‌دادند. در سال ۱۹۸۵ ساختار جدیدی از کربن به نام کمینستر فولورن توسط ریچارد اسمالی و همکارانش از دانشگاه رایس در هوستون گزارش شد. به دلیل شباهت با گنبد معمار معروف باک مینستر فولورن^۲ به این نام نامیده شد [۶۵]. هم‌چنین به نام‌های دیگر یعنی باکی‌بال^۳ و فولورن^۴ C₆₀ (شکل ۲-۲) نیز نام‌گذاری شده است. بیش از سی شکل فولورن وجود دارند که به صورت قفس‌های کربنی می‌باشند.



شکل ۲-۲: فولورن

ادامه تحقیقات بر روی روش‌های مختلف سنتز فولورن‌ها منجر به کشف نانولوله‌ها توسط سومیو ایجیما^۵ (هنگام مطالعه الکترودهای گرافیتی مورد استفاده در قوس الکتریکی) در شرکت NEC در سال ۱۹۹۱ شد [۶۶و۶۷].

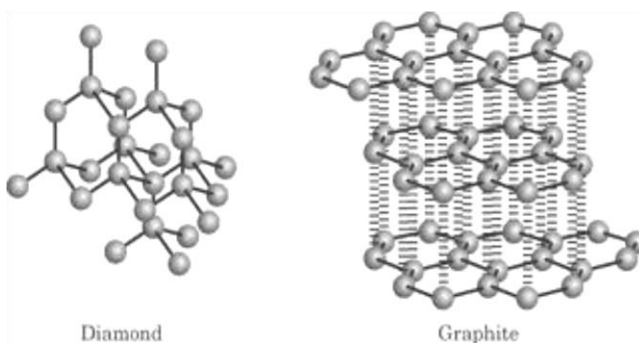
برای فهم ساختار و خواص نانولوله‌های کربنی، باید نخست ساختار و خواص اتم‌های کربن بررسی شود. یک اتم کربن دارای شش الکترون می‌باشد. دو الکترون در اوربیتال 1s و چهار الکترون باقی مانده

-
- 1-Cra
 - 2-Buckminsterfullerene
 - 3-Bucky Ball
 - 4-Fullerene
 - 5-Sumio Iigima

فصل دوم: بخش تئوری

در ساختار الماس اوربیتال هیبریدی SP^3 و در گرافیت، فولورن و نانولوله‌های کربنی اوربیتال هیبریدی SP^2 را پر می‌کنند [۶۸].

در الماس (شکل ۲-۳) چهار الکترون ظرفیت هر کربن اوربیتال SP^3 را پر می‌کنند و منجر به چهار پیوند کووالانسی هم‌ارز می‌گردند تا به چهار اتم دیگر در چهار جهت یک چهار وجهی متصل شوند. این ساختار هم‌بندی^۱ سه‌بعدی، الماس را سخت‌ترین ماده شناخته شده می‌سازد. از آنجا که الکترون‌ها در الماس از پیوندهای σ کووالانسی هستند و نه π غیر مستقر، لذا الماس به لحاظ الکتریکی عایق می‌باشد. الکترون‌های موجود در الماس به شدت درون پیوندهای بین اتم‌های کربن نگه داشته می‌شوند. این الکترون‌ها در ناحیه UV نور را جذب می‌کنند ولی در نواحی مرئی و IR چنین نیستند. بنابراین الماس خالص به چشم انسان کاملاً تمیز و شفاف به نظر می‌رسد. الماس درجه بالایی از انکسار^۲ را داراست که همین امر تک کریستال‌های بزرگ الماس را به جواهرات بدل کرده است.



شکل ۲-۳: فرم‌های کربن (کلاسیک)

در گرافیت (شکل ۲-۳) چهار الکترون لایه خارجی هر اتم کربن اوربیتال هیبریدی SP^2 مسطح را

1-Interlocking
2-Refraction

فصل دوم: بخش تئوری

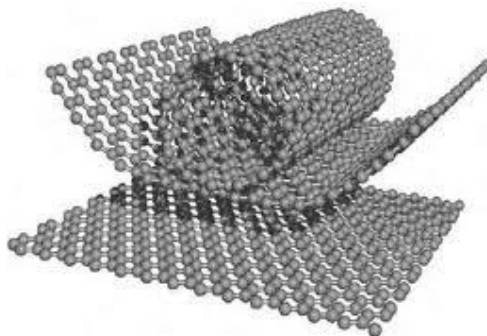
اشغال کرده و سه پیوند σ داخل صفحه و یک اوربیتال π خارج از صفحه را شکل می‌دهند. این امر باعث ایجاد یک شبکه شش گوش مسطح می‌گردد. نیروی واندروالسی، صفحات این شبکه هگزاگونالی موازی هم را در فاصلع 0.34 نانومتر از یکدیگر نگه می‌دارد. پیوند σ در اوربیتال SP^2 ، 0.14 نانومتر طول و 420 کیلوکالری بر مول قدرت دارد. در حالی که در صورتبندی SP^3 الماس مقادیر مذکور به ترتیب 0.15 نانومتر و 360 کیلوکالری بر مول می‌باشند. از این رو گرافیت در درون یک صفحه از الماس قویتر است. الکترون (اوربیتال) π خارج از صفحه بر روی یک صفحه گرافیت توزیع شده و گرافیت را به لحاظ الکتریکی و گرمایی رساناتر می‌نماید. برهم‌کنش این الکترون π ضعیف با نور منجر می‌شود که گرافیت سیاه به نظر برسد. برهم‌کنش ضعیف واندروالس ورقه‌های گرافیت، آن را نرم کرده است و مانع چسبیدن این ورقه‌ها به یکدیگر می‌شود. هم‌چنین به آن‌ها اجازه می‌دهد تا به آسانی بر روی یکدیگر بلغزند. به همین دلیل گرافیت سخت نمی‌باشد و از آن به عنوان روان‌کننده استفاده می‌کنند.

یک نانولوله کربنی^۱ (CNT) را می‌توان به صورت استوانه‌ای توخالی با ساختاری شبیه شانه عسل در نظر گرفت [۷۰ و ۶۹] که از رل شدن ورقه‌های گرافیتی شکل گرفته است (شکل ۲-۴). تشکیل پیوند در نانولوله‌ها لزوماً SP^2 است. با این حال وجود انحنا حلقوی منجر به هیبریداسیون مجدد $\sigma-\pi$ می‌گردد که در آن سه پیوند σ اندکی خارج از صفحه قرار می‌گیرند. برای جبران این امر اوربیتال π بیشتر در خارج نانولوله نامستقر است [۷۱]. این باعث می‌شود که نانولوله به لحاظ مکانیکی مقاومتر و از لحاظ الکتریکی و گرمایی رساناتر باشد [۷۲]. این پیوندهای تغییر شکل یافته اجازه می‌دهند تا نواقص توپولوژیکی نظیر پنج وجهی^۲ و هفت وجهی^۳ در شبکه شش وجهی نانولوله جای گرفته و نانولوله‌های

1-Carbon Nanotube
2-Pentagon
3-Heptagon

فصل دوم: بخش تئوری

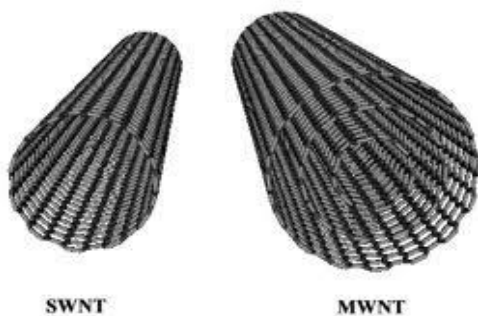
سرپوشیده^۱، خم شده، مارپیچی و استوانه‌ای را تشکیل دهند. بنا به قرارداد نانولوله‌ای را عاری از نقص^۲ می‌نامیم که فقط از شبکه شش گوش تشکیل شده باشد و چنانچه نانولوله دارای نواقص توپولوژیکی چون پنج وجهی، هفت وجهی و سایر نواقص ساختاری و شیمیایی باشد، آن را ناقص می‌نامیم [۷۳ و ۷۴].



شکل ۲-۴: نحوه شکل‌گیری نانولوله کربنی

۲-۱-۴-۶-۲ انواع نانولوله‌های کربنی

یک نانولوله ممکن است شامل یک لوله گرافیت باشد که نانولوله تک‌دیواره^۳ (SWCNT) (شکل ۲-۵ الف) نامیده می‌شود و یا از تعدادی لوله‌های متحدالمرکز تشکیل شده باشد که نانولوله چنددیواره^۴ (MWCNT) (شکل ۲-۵ ب) نامیده خواهد شد [۷۵].



SWNT

MWNT

الف:

ب:

شکل ۲-۵: انواع نانولوله‌های کربنی

- 1-Capped
- 2-Defect free
- 3-Single Walled Nanotube
- 4-Multi Walled Nanotube

فصل دوم: بخش تئوری

قطر نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در حدود 0.7 تا 2 نانومتر می‌باشد (اندازه‌های بیشتر نیز گزارش شده است)، طول آنها به طور معمول صدها برابر قطرشان است. فاصله بین استوانه‌های گرافیتی هم‌محور در نانولوله‌های چنددیواره برابر 0.34 نانومتر (همان فاصله بین لایه‌های گرافیت) است. قطر داخلی نانولوله‌های چنددیواره به طور معمول 1 تا 8 نانومتر و قطر خارجی آنها 2 تا 50 نانومتر است [۶۶]. هرچه قطر نانولوله کربنی زیادتر باشد، شباهت رفتاری آن به گرافیت بیشتر خواهد شد [۷۵].

۲-۶-۴-۱-۳ خصوصیات نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای خصوصیات منحصر به فردی هستند، از جمله این خصوصیات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- نانولوله‌ها دارای مقاومت بالا و وزن کم می‌باشند. صد برابر فولاد مقاومت دارند، در حالی که وزن آنها یک ششم فولاد است. همچنین نانولوله‌ها بسیار انعطاف پذیر می‌باشند که این ویژگی به طول زیاد آنها مربوط می‌شود [۷۶].

۲- نانولوله‌ها هدایت گرمایی و الکتریکی بالایی دارند. هدایت الکتریکی آنها بالاستیک است، یعنی بدون هدر رفتن ذره‌ای از انرژی انتقال می‌یابد. از این رو در وسایل الکترونیکی استفاده می‌شوند [۶۶ و ۷۷].

۳- نانولوله‌ها در اکثر محیط‌ها از پایداری شیمیایی خوبی برخوردار هستند. همچنین این مواد قابل اصلاح شیمیایی می‌باشند [۷۸]. به عنوان مثال به دلیل نیروهای ضعیف واندروالسی، نانولوله‌ها به راحتی به مواد دیگر نمی‌چسبند. این مشکل با اصلاح شیمیایی نانولوله‌ها حل می‌شود.

۴-۶-۴-۱ کاربرد نانولوله‌های کربنی

از جمله کاربردهای نانولوله‌های کربنی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- ذخیره انرژی در نانولوله‌ها به صورت ذخیره هیدروژن، ذخیره الکتروشیمیایی لیتیم و خازن‌های الکتروشیمیایی می‌باشد [۷۹ و ۸۰].
- ۲- در الکترونیک به عنوان ترانزیستورها و ابزارهای منتشرکننده میدان به کار گرفته می‌شوند [۷۹ و ۸۱].
- ۳- به عنوان جاذبی برای حذف آلودگی‌های آب، مورد توجه می‌باشند. مشخص گردیده است که بازده جذب برای سرب، ۲۱ دی‌کلروبنزن، فلوراید و دی‌اکسین‌ها در مورد نانولوله‌های کربنی بسیار بیشتر از کربن فعال است [۸۲].
- ۴- نانولوله‌ها در ابزارهای AFM و STM به عنوان پروب مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸۳].
- ۵- آن‌ها را به عنوان ماشین‌های مکانیکی به کار می‌گیرند. نانولوله‌هایی که با ساختارهای مختلف جانشین شده‌اند، می‌توانند به عنوان محور در ماشین‌ها عمل کنند. ممکن است نانولوله‌های مختلف با یکدیگر چرخ دنده بسازند تا حرکت‌های چرخشی مختلفی را انتقال داده یا جهت چرخش حرکتی را تغییر دهند [۷۵].
- ۶- نانولوله‌ها برای ساخت آسانسورها یا بالابرها فضای مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساخت هواپیما یا سفینه‌های فضایی کوچک‌تر و سبک‌تر که هوا یا فضا را تحمل می‌کنند، با مصرف کمتر انرژی و در نهایت هزینه کمتر بسیار حائز اهمیت می‌باشد. همچنین نانولوله‌ها به دلیل تحمل درجه حرارت‌های بالا برای حفاظت گرمایی فضاپیماها به کار گرفته خواهند شد [۷۵].

فصل دوم: بخش تئوری

۷- در FED^۱ها (به عنوان مثال صفحات نمایشگر مسطح) به کار برده می‌شوند. نانولوله‌های کربنی چون قادرند تحت میدان اندک از خود الکترون منتشر کنند، موجب امیدواری زیادی در FED ها شده‌اند. ممکن است الکترون‌ها بتوانند از نانولوله‌ها به عنوان یک کابل بهره گیرند. برخی دانشمندان با انجام این خاصیت پی بردند که این لوله‌ها مانند ابررساناها رفتار می‌کنند و الکتریسیته در آن‌ها بدون مقاومت عبور می‌کند. نظریه‌های جاری حاکی از آن است که نانولوله‌ها به عنوان ابررسانا و نیمه‌رسانا رفتار خواهند کرد که به طول لوله و اینکه چه ماده‌ای غیر از کربن در ماتریس لوله وارد می‌شود، بستگی دارد [۸۴].

۸- از آنجا که نانولوله‌ها استحکام بسیار بالایی دارند، لذا برای تقویت کامپوزیت‌ها مناسب می‌باشند.

۹- برای اصلاح الکترودها در الکتروشیمی می‌توان از نانولوله‌ها استفاده نمود.

۲-۶-۴ روش ساخت نانولوله‌های کربنی

تولید و ساخت نانولوله‌ها هنوز هم دوران طفولیت خود را طی می‌کند و حتی پیچیده‌ترین کارخانه‌ها فقط در هر هفته میزان بسیار اندکی از آن‌ها را تولید می‌کنند، در نتیجه دستیابی به نانولوله‌ها دشوار و پرهزینه می‌باشد [۸۴].

به طور کلی نانولوله‌های کربنی با استفاده از سه تکنیک عمده تخلیه قوس الکتریکی^۲، تابش لیزر^۳ و رسوب‌گذاری بخار شیمیایی^۴ (CVD) تولید می‌شوند [۸۶-۸۸و۶۶]. با این حال دانشمندان همچنان به دنبال راه‌هایی برای تولید اقتصادی‌تر نانولوله‌ها هستند.

-
- 1-Field Emission Devices
 - 2-Arc Discharge
 - 3-Laser Ablation
 - 4-Chemical Vapor Deposition

۲-۶-۵ الکترودهای اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی (CNT)، گروهی از نانو مواد با اهمیت فزاینده را ارائه می‌کنند که از آرایش هندسی، خواص مکانیکی، الکترونیکی و شیمیایی منحصر به فردی برخوردارند. خواص منحصر به فرد CNT، مواد بی‌نهایت جالبی از آن‌ها برای اهداف اصلاح سطح الکترودها و تشخیص‌های الکتروشیمیایی بوجود می‌آورد. مطالعات بسیار جدید نشان داده است که الکترودهای اصلاح شده با CNT می‌توانند فعالیت الکتروشیمیایی آنالیت‌های مهمی را افزایش داده و مقاومت در برابر آلودگی سطح را بهبود بخشند. [۳۲].

نانولوله‌های کربنی چند دیواره عاملدار شده با گروه کربوکسیلیک اسید (نانولوله-COOH) به علت خوب دیسپرس شدن، فعالیت‌های لازم برای تشخیص مولکول و فعالیت ردوکس گروه‌های کربوکسیلیک اسید بر سطح نانولوله‌ها را دارند. لذا در این کار تحقیقاتی از آنها برای اصلاح سطح الکترودها استفاده گردید [۸۹].

۲-۶-۶ الکترودهای اصلاح شده با پلیمر

یکی از راه‌های عمومی برای وارد کردن یک اصلاح کننده در سطح، پوشش دادن آن با یک فیلم پلیمری مناسب می‌باشد. الکترودهای اصلاح شده‌ی پلیمری اغلب از نشاندن پلیمر حل شده در محلول، روی سطح و سپس تبخیر حلال، ایجاد روکش با فرورودن یا چرخاندن الکترودها در درون محلول پلیمری، و یا از طریق الکتروپلیمریزاسیون در حضور مونومر حل شده، حاصل می‌شوند. روش اخیر کنترل دقیق ضخامت فیلم (و اغلب شکل سطحی) را ممکن ساخته است [۳۲].

پلیمرها به چهار دسته تقسیم می‌شوند که شامل:

۲-۶-۶-۱ پلیمرهای ردوکس

در این پلیمرها مراکز الکتروفعال می‌تواند به عنوان بخشی از پیکره زنجیره پلیمری باشد و یا اینکه با پلیمرهای عامل دار شده قبل و یا بعد از ترسیب بر سطح الکتروود جفت شود. این نوع پلیمرها دارای مراکز ردوکس با حالت‌های الکترونی غیر مستقر می‌باشند، بطوری که الکترون‌ها در مجرای هدایت الکتریکی میان مراکز اکسیدی و احیایی بطور خودبخودی مبادله شده و هدایت الکتریکی را بوجود می‌آورند. علاوه بر پلیمرهای ایجاد شده از کمپلکس‌های فلزی، تعداد زیادی از پلیمرهای واجد مراکز ردوکس آلی وجود دارند که بصورت لایه نازکی بر سطح الکتروودها نشسته و مورد استفاده قرار می‌گیرند. این زوج‌های ردوکس آلی نظیر کینون‌ها، دوپامین، نیتروفنیل، پورفیرین‌ها، آزوبنزن و پیروول می‌باشند [۹۰].

۲-۶-۶-۲ پلیمرهای کئوردینه کننده

پلیمرهای کئوردینه کننده یا پلیمرهای دارای لیگاند، دارای گروه‌هایی هستند که قابلیت کئوردینه کردن یون‌های فلزی را دارا هستند. بدین ترتیب با کمک این پلیمرها می‌توان یون‌های فلزی را کئوردینه کرده و آن‌ها را وارد ساختار پلیمر نمود. به عنوان نمونه پلی (۴-وینیل پیریدین) از این دسته است [۳۱] و [۹۱].

۲-۶-۶-۳ پلیمرهای تعویض یون

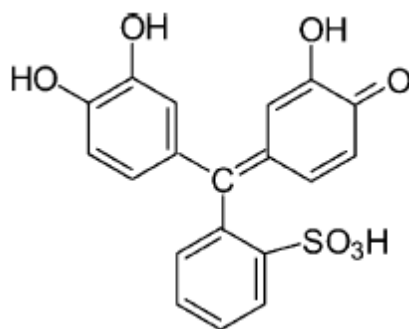
این دسته از پلیمرها به صورت الکتروفعال تهیه شده و قادر به تعویض تعدادی از یون‌های مخالف جبران کننده بار خود با گونه‌های الکتروفعال موجود در درون محلول هستند. این امر باعث شده تا از این نوع پلیمرها بتوان به منظور پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری انتخابی استفاده نمود. نافیون، پلی‌استایرن و

پلی(۴-وینیل پیریدین) از این دسته‌اند [۹۴-۹۱].

۲-۶-۶-۴ پلیمرهای هادی الکترونی

در این نوع پلیمرها هدایت الکتریکی به مراتب بهتری از مجرای نامستقر پلیمرهای ردوکس صورت می‌گیرد. بر همین اساس برای این نوع پلیمرها ساختمان‌هایی شبیه نوار رسانایی یا هدایتی فلزات هادی در نظر گرفته‌اند. از جمله این پلیمرها می‌توان به پلی‌آنیلین [۹۵ و ۹۶]، پلی‌تiazول و پلی‌فنیلین [۹۷] اشاره نمود. امروزه از این دسته پلیمرها که به آسانی از طریق الکتروپلیمریزاسیون قابل تهیه هستند برای به تله انداختن الکتروکاتالیست‌هایی نظیر آنزیم‌ها به طور گسترده استفاده می‌شود [۱۰۰-۹۸].

در این کار تحقیقاتی از الکتروپلیمریزاسیون پیروکتکول بنفش شکل (۲-۶)، پلیمر مورد نظر تهیه گردید.



شکل ۲-۶: ساختار گسترده پیروکتکول بنفش [۸۹]

۲-۶-۷ الکترودهای اصلاح شده با نانولوله و پلیمر

اخیراً الکترودهای اصلاح شده با نانولوله / الکتروپلیمر به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند زیرا اختلاط نانولوله‌های کربنی در پلیمرهای هادی می‌تواند به مواد کامپوزیت جدید دارای خواص هر یک از اجزا کامپوزیت با یک اثر هم‌افزایی، منجر شود که توانایی الکتروکاتالیتیکی عالی آن برای برخی از مولکول‌های بیولوژیکی نشان داده شده است [۸۹].

فصل دوم: بخش تئوری

در کار تحقیقاتی حاضر از الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) اصلاح شده با فیلم پلی(پیروکتکول بنفش)/نانولوله های کربنی چند جداره کربوکسیله برای اندازه‌گیری یون‌های سرب و کادمیم استفاده شده است.

فصل سوم:

بخش تجربی

قسمت تجربی

اندازه‌گیری مقادیر کم سرب (II) و کادمیم (II) به روش ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی آندی با الکتروود اصلاح شده با پلی(پیروکتکول بنفش)/نانولوله های کربنی با توجه به اهمیت و کاربردهای سرب (II) و کادمیم (II) که در فصل اول به آن اشاره گردید، اندازه‌گیری دقیق و صحیح آنها در نمونه‌های مختلف محیطی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این کار تحقیقاتی یک روش بسیار حساس برای اندازه‌گیری سرب (II) و کادمیم (II) بر اساس ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی آندی ارائه شده است.

۱-۳ دستگاه‌های مورد استفاده

تمام مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پلاروگراف مترآهم^۱ مدل (746 VA trace analyzer) انجام شد. همچنین از pH متر مترآهم مدل ۷۸۰ مجهز به یک الکتروود مرکب شیشه- کالومل و ترازوی تجزیه‌ای سارتوریوس^۲ مدل A200S استفاده شد.

در تمام اندازه‌گیری‌های ولتامتری، از سیستم سه الکتروودی شامل الکتروود کربن شیشه‌ای به عنوان الکتروود کار، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود مرجع (Ag/AgCl, KCl 3/0M) استفاده شد. پیش از اصلاح الکتروود، الکتروود کربن شیشه‌ای روی پارچه‌ی آغشته به دوغاب ذرات آلومینا با قطر کمتر از ۰/۰۵ میکرو تا رسیدن به سطح آینه‌ای صیقل داده شد.

1-Metrohm
2-Sartorius Analytic

۲-۳ مواد و محلول‌های مورد نیاز

نام مواد، فرمول شیمیایی و شرکت تهیه آن‌ها در جدول (۳-۱) آورده شده است. در تهیه تمام محلول‌ها آب دو بار تقطیر شده و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای مورد استفاده قرار گرفته است.

محلول پیروکتکول بنفش ۱/۰ میلی‌مولار، از انحلال ۰/۰۱۹ گرم از معرف پیروکتکول بنفش در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار با $\text{pH} = 9/2$ تهیه شد.

محلول مادر کادمیم (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۲۷۴۴ گرم از کادمیم نترات ۴ آبه در بالون حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول مادر سرب (II) با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۱۵۹۸ گرم از سرب (II) نترات در بالون حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول پتاسیم یدید با غلظت $M = 0/2$ ، از انحلال ۱/۶۶ گرم از پتاسیم یدید در بالون حجمی ۵۰/۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول بیسموت (III) با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، از انحلال ۰/۰۱۱۶ گرم از بیسموت نترات ۵ آبه در بالون حجمی ۵۰/۰ میلی‌لیتری تهیه شد.

محلول بافر فسفاتی ۰/۰۶۶ مولار با $\text{pH} = 9/2$ از اختلاط محلول‌های سدیم هیدروژن فسفات و پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات با غلظت‌های ۰/۰۶۶ مولار و تنظیم pH محلول با دستگاه pH -متر انجام شد.

محلول بافر استاتی $\text{pH} = 4/5$ از اختلاط ۷/۳۴ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ مولار استیک اسید و ۵/۰ میلی‌لیتر محلول ۱/۰ مولار سدیم هیدروکسید و به حجم رساندن با آب مقطر در یک بالون ۵۰/۰ میلی

لیتری و تنظیم pH محلول به کمک دستگاه pH- متر تهیه شد.

جدول ۳-۱: مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی

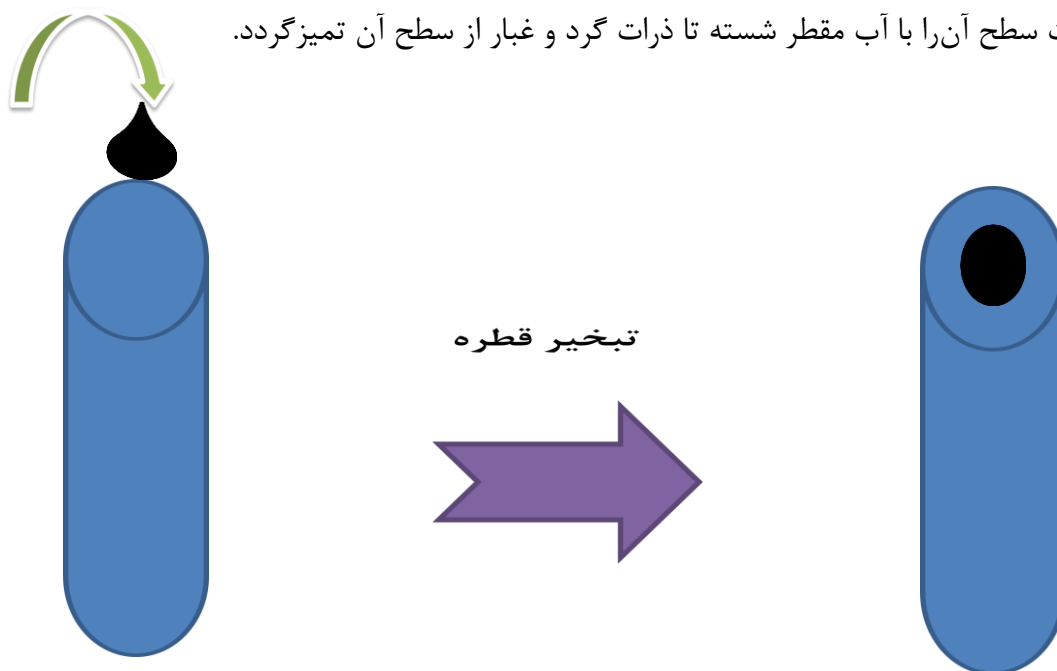
شرکت	فرمول	ماده
Merck	MWCNT-COOH	نانولوله کربنی چند دیواره عاملدار
Merck	C ₃ H ₇ NO	دی متیل فرمامید
Merck	C ₁₉ H ₁₄ O ₇ S	پیروکتکول بنفش
Merck	Na ₂ HPO ₄	سدیم هیدروژن فسفات
Merck	KH ₂ PO ₄	پتاسیم دی هیدروژن فسفات
Merck	NaOH	سدیم هیدروکسید
Merck	CH ₃ COOH	استیک اسید
Merck	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	کادمیم نیترات ۴ آبه
Merck	Pb(NO ₃) ₂	سرب (II) نیترات
Merck	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	بیسموت نیترات ۵ آبه
Merck	KI	پتاسیم یدید

۳-۳ روش تهیه الکترودها

ابتدا الکترودهای کربن شیشه‌ای را به خوبی پولیش داده، با آب مقطر شسته و به ترتیب در اسید نیتریک، استون و آب مقطر هر یک به مدت ۵ دقیقه قرار داده تا سطح الکترودها از ذرات آلومینای باقیمانده تمیز گردد. سپس به مدت ۵ دقیقه در آن در دمای 70°C قرار داده شد تا سطح الکترودها کاملاً خشک گردد.

۳-۳-۱ الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی^۱

۱/۲ میلی‌گرم نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیل در ۴/۰ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید به مدت ۶۰ دقیقه در اولتراسونیک دیسپرس شد، تا یک سوسپانسیون سیاه ۰/۳ میلی-گرم بر میلی‌لیتر بدست آید. ۱۰/۰ میکرولیتر از آن به کمک میکروپیپت برداشته شده و بر روی سطح الکترودها قطره‌گذاری شد. سپس ۲۰ دقیقه زیر لامپ 100W با فاصله ۵ سانتی‌متر قرار گرفته تا خشک شود. در نهایت سطح آن را با آب مقطر شسته تا ذرات گرد و غبار از سطح آن تمیز گردد.

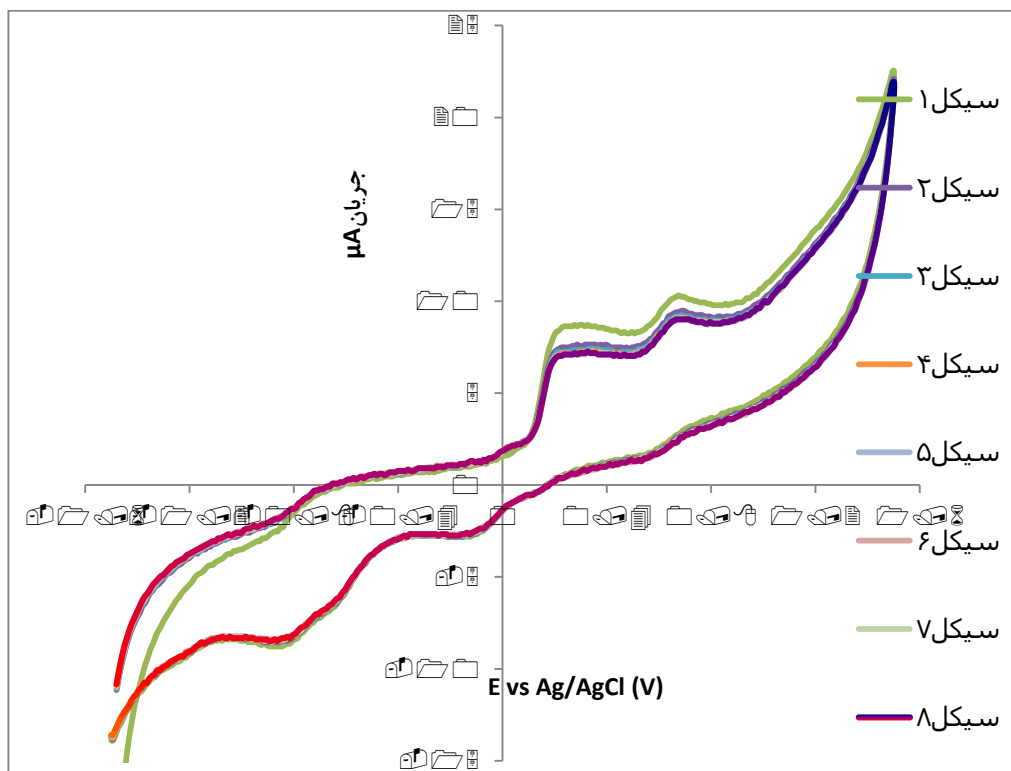


شکل ۳-۱: روش تهیه الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی

فصل سوم: بخش تجربی

۲-۳-۳ الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلی‌پیروکتکول بنفش^۱

۰/۰۱۹ گرم پیروکتکول بنفش را در ۵۰/۰ ml محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 9/2$ حل کرده تا محلول ۱/۰ میلی‌مولار آن به دست آید. به منظور اصلاح سطح الکتروُد به روش الکتروپلیمریزاسیون، الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی را در محلول پیروکتکول تهیه شده قرار داده و به کمک ولتامتری چرخه‌ای تعداد ۱۶ سیکل در دامنه‌ی ۱۵۰۰- تا ۱۵۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروُد مرجع Ag/AgCl) و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه از آن گرفته تا الکتروُد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلی‌پیروکتکول بنفش به روش الکتروپلیمریزاسیون تهیه شود (شکل ۳-۱). سپس الکتروُد را با آب مقطر شسته شده و به مدت ۳۰ دقیقه در محیط قرار داده تا خشک شود.



نمودار ۳-۱: ولتاموگرام چرخه‌ای متوالی پیروکتکول بنفش در دامنه‌ی ۱۵۰۰- تا ۱۵۰۰ میلی‌ولت و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در محلول بافر فسفاتی $\text{pH} = 9/2$

۱- MWCNT/poly(PCV)/GCE

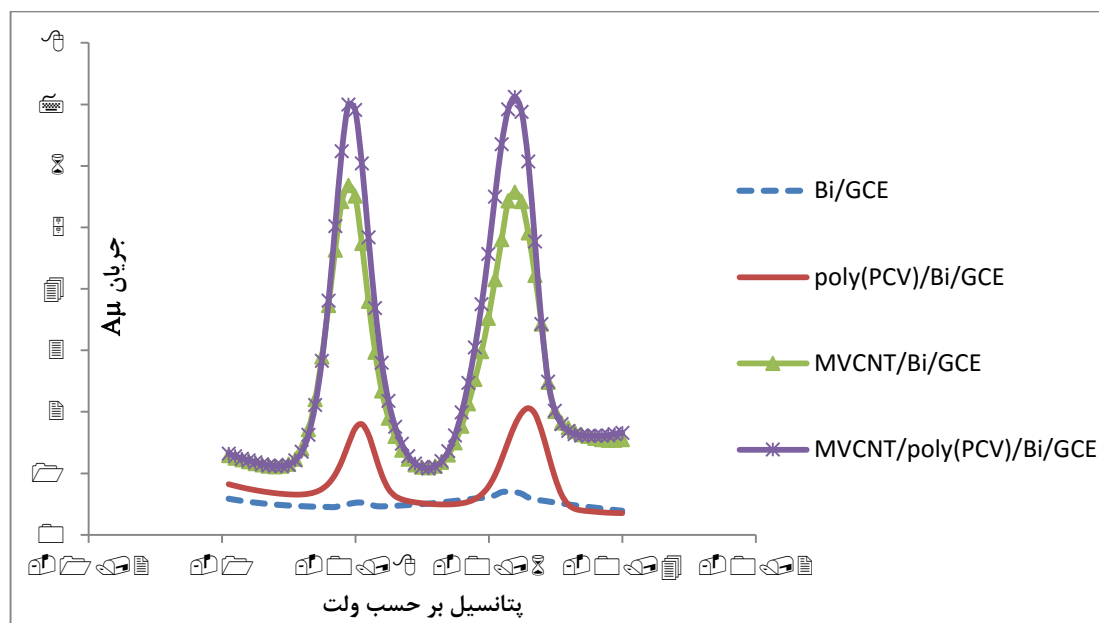
۳-۳-۳ الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی‌پیروکتکول بنفش و

بیسموت^۱

الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلی‌پیروکتکول بنفش در محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 4/5$ که محتوی $200/0$ میکروگرم بر لیتر Bi^{3+} است قرار داده شد. سپس به کمک روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی تفاضلی به مدت 120 ثانیه پتانسیل $1/2$ - ولت را اعمال کرده تا بیسموت کاهش یافته و بر روی سطح الکتروود بنشیند.

۳-۴ مقایسه الکتروودهای اصلاح شده

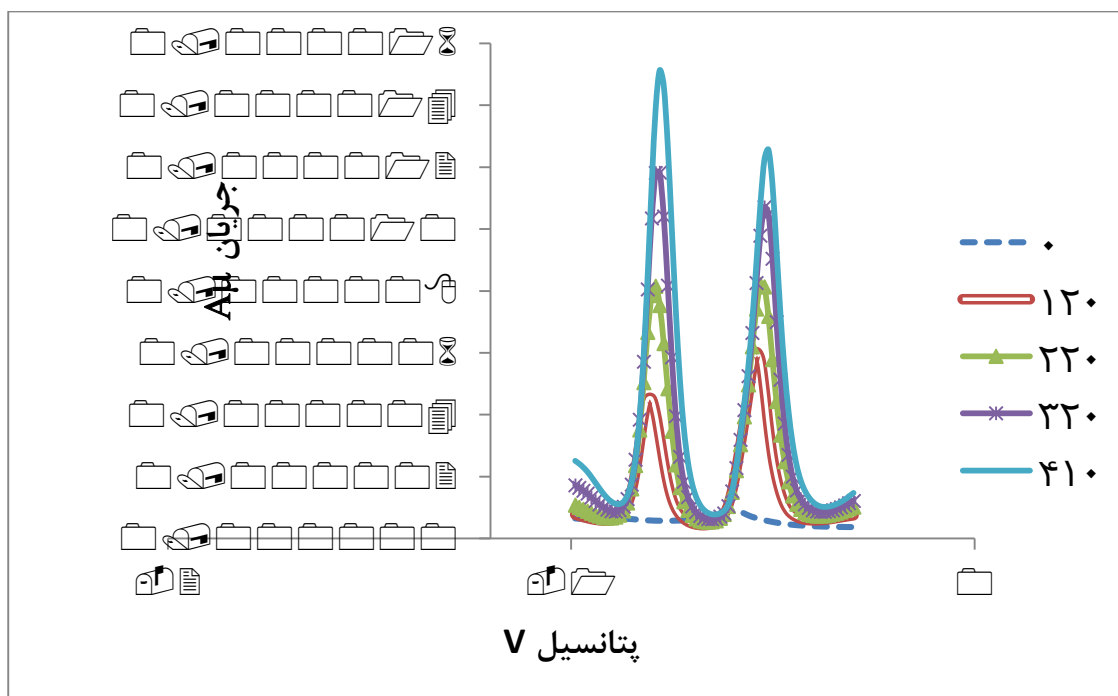
الکتروودهای اصلاح شده را در محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 5/0$ حاوی یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت $50/0$ میکروگرم بر لیتر، پتاسیم یدید 0.02 M و بیسموت (III) $200/0$ میکروگرم بر لیتر قرار داده، سپس به کمک روش ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی آندی با اعمال پتانسیل تغلیظ 1000 - میلی‌ولت، زمان تغلیظ 120 ثانیه، سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس 70 میلی‌ولت سیگنال‌های تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد. از مقایسه الکتروودهای اصلاح شده (شکل ۳-۲) می‌توان مشاهده کرد که بیشترین سیگنال تجزیه‌ای مربوط به الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله-کربنی، پلی‌پیروکتکول بنفش و بیسموت می‌باشد. بنابراین از این الکتروود برای اندازه‌گیری کادمیم و سرب در مراحل بعدی استفاده گردید.



شکل ۳-۲: ولتاموگرام پالس تفاضلی برای محلول حاوی یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۲ M، بافر استاتی با pH = ۵، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۵-۳ انتخاب تکنیک اندازه‌گیری الکتروشیمیایی

الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی‌پیروکتکول بنفش و بیسموت در محلول بافر استاتی با pH = ۵/۰ حاوی یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰/۰ میکروگرم بر لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۲ M و بیسموت (III) ۲۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر قرار داده شد. سپس به کمک روش ولتامتری برهنه سازی تفاضلی آندی با اعمال پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl)، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت در زمان‌های تغلیظ مختلف سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شد. با توجه به شکل (۳-۳) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تغلیظ سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. بنابراین روش ولتامتری برهنه سازی تفاضلی آندی مؤثر است و برای اندازه‌گیری یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) انتخاب شد.



شکل ۳-۳: انتخاب تکنیک اندازه‌گیری الکتروشیمیایی شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) ۵۰ میکروگرم بر لیتر، پتاسیم یدید ۰/۰۲ M، بیسموت (III) ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر در بافر استاتی با pH = ۵، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت

۳-۶ بررسی و بهینه‌سازی عوامل مؤثر بر حساسیت روش اندازه‌گیری کادمیم و

سرب

به منظور رسیدن به بهترین حساسیت و تکرارپذیری لازم است که اثر عوامل مختلف بر حساسیت روش بررسی گردد. برای این منظور از روش یک متغیر در یک زمان^۱ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شود و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده می‌شود. برای بهینه‌سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

به سل الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با pH = ۵/۰، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I)

1-One at a time

فصل سوم: بخش تجربی

۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی پیروکتکول بنفش و بیسموت در محلول فوق و گاززدایی با نیتروژن در مدت ۲ دقیقه، به کمک روش ولتامتری برهنه سازی تفاضلی آندی با اعمال پتانسیل ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) در مدت زمان ۱۲۰ ثانیه نمونه تغلیظ شد. پس از ۵ ثانیه ساکن نگه داشتن محلول، در ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی‌ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد همانند روش فوق عمل شد، با این تفاوت که به محلول شاهد کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت سیگنال در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفت.

۳-۶-۱ بررسی غلظت نانولوله کربنی

برای بررسی اثر غلظت نانولوله کربنی بر شدت جریان، غلظت‌های ۰/۵- تا ۰/۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر مورد استفاده قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

۱۰/۰ میکرولیتر نانولوله کربنی دیسپرس شده با غلظت‌های ۰/۵- تا ۰/۱ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای قطره‌گذاری شد. پس از خشک شدن قطره به مدت ۲۰ دقیقه زیر لامپ ۱۰۰ وات با فاصله‌ی ۵ سانتی‌متر، سطح الکتروود را با آب مقطر شسته و در محلول ۱/۰ میلی‌مولار پیروکتکول بنفش قرار داده و به کمک ولتامتری چرخه‌ای، الکتروپلیمریزاسیون را طی ۱۶ سیکل در محدوده ۱۵۰۰- تا ۱۵۰۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بافر فسفاتی با $\text{pH} = 9/2$ انجام داده تا پلیمر پلی پیروکتکول بنفش بر سطح الکتروود تشکیل شود. سطح الکتروود را با آب مقطر

فصل سوم: بخش تجربی

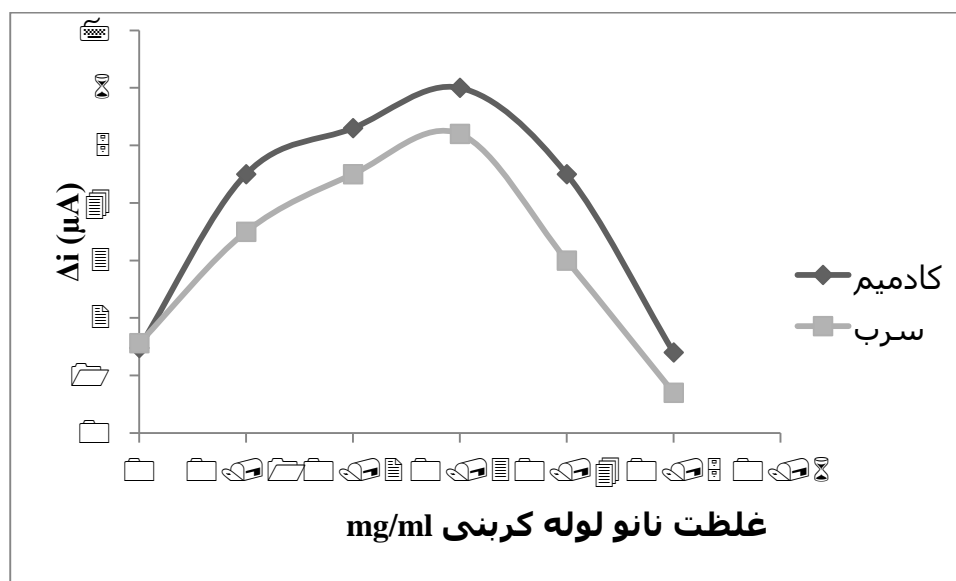
شسته و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط قرار داده تا خشک شود. سپس الکتروود در محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 4/5$ که محتوی ۲۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر Bi^{3+} است قرار داده شد. به کمک روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی تفاضلی به مدت ۱۲۰ ثانیه پتانسیل تغلیظ ۱/۲- ولت را اعمال کرده تا بیسموت کاهش یافته و بر روی سطح الکتروود بنشیند.

برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) به سل الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5/0$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود اصلاح شده در محلول فوق و گازدایی با نیتروژن در مدت ۲ دقیقه، به کمک روش ولتامتری برهنه‌سازی تفاضلی آندی با اعمال پتانسیل ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) در مدت زمان ۱۲۰ ثانیه نمونه تغلیظ شد. پس از ۵ ثانیه ساکن نگه داشتن محلول، در ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی‌ولت به سمت پتانسیل‌های مثبت روبش شده و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد همانند روش فوق عمل شد، با این تفاوت که به محلول شاهد کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت سیگنال در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. مشاهده شد از غلظت ۰/۱ تا ۰/۳ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نانولوله کربنی جریان زمینه ثابت و شدت جریان نمونه افزایش می‌یابد. بنابر این، سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. ولی در غلظت‌های بالاتر، جریان زمینه افزایش یافته، در نتیجه، سیگنال تجزیه‌ای کاهش پیدا می‌کند، زیرا تا غلظت ۰/۳ mg/ml سطح افزایش می‌یابد ولی پس از آن جریان زمینه افزایش یافته و سطح ناهموارتر می‌شود [۱۰۱]. لذا غلظت ۰/۳ mg/ml برای بررسی‌های بعدی به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۳) و

نمودار (۲-۳) آمده است.

جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت نانولوله کربنی

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	جریان زمینه کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	جریان زمینه سرب (μA)	غلظت نانولوله کربنی (mg/ml)
۱/۵	۰/۵	۱/۶	۰/۶	۰/۰
۴/۵	۰/۵	۳/۵	۰/۶	۰/۱
۵/۳	۰/۵	۴/۵	۰/۶	۰/۲
۶/۰	۰/۵	۵/۱	۰/۶	۰/۳
۴/۵	۶/۵	۳/۰	۵/۰	۰/۴
۱/۴	۱۲/۵	۰/۷	۱۱/۵	۰/۵



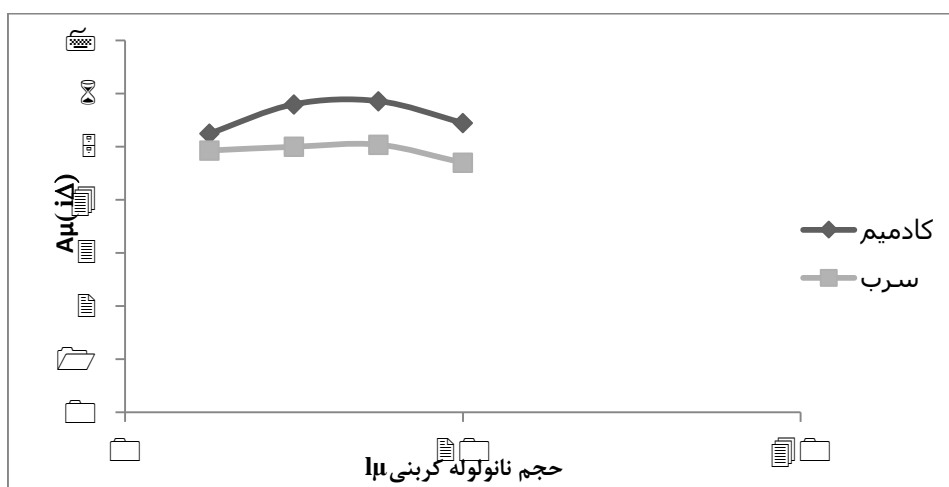
نمودار ۲-۳ اثر غلظت نانولوله کربنی. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی ۵/۰ pH، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۲-۶-۳ بررسی حجم نانولوله کربنی

برای بررسی اثر حجم نانولوله کربنی بر شدت جریان، حجم‌های ۵ تا ۲۰ μl از نانولوله کربنی 0.3 mg/ml مطابق روش ۱-۶-۳، در بهینه‌سازی اثر حجم نانولوله کربنی مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که تا حجم ۱۰ μl شدت جریان افزایش و سپس کاهش می‌یابد. بنابراین، حجم ۱۰ μl به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) و نمودار (۳-۳) آمده است.

جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی حجم نانولوله کربنی

حجم نانولوله کربنی (μLit)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)
۵/۰	۴/۹	۵/۲
۱۰/۰	۵/۰	۵/۹
۱۵/۰	۴/۹	۵/۸
۲۰/۰	۴/۷	۵/۵



نمودار ۳-۳: اثر حجم نانولوله کربنی. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی 0.3 mg/ml ، پیروکتکول بنفش 1 mM ، پتاسیم یدید 0.2 M ، بیسموت (III) $200 \mu\text{g/lit}$ ، بافر استاتی $5.0 = \text{pH}$ ، پتانسیل تغلیظ 1000 میلی‌ولت، زمان تغلیظ 120 ثانیه، سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس 70 میلی‌ولت

۳-۶-۳ بررسی غلظت پیروکتکول بنفش

برای بررسی اثر غلظت پیروکتکول بنفش بر شدت جریان، غلظت‌های ۰/۰ تا ۲/۰ میلی‌مولار مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی درون محلول پیروکتکول بنفش با غلظت‌های صفر تا ۲/۰ میلی‌مولار قرار گرفته و به کمک ولتامتری چرخه‌ای تعداد ۱۶ سیکل در دامنه‌ی ۱۵۰۰- تا ۱۵۰۰ میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$) و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه از آن گرفته تا الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلی‌پیروکتکول بنفش به روش الکتروپولیمریزاسیون تهیه شود. سپس الکتروود در محلول بافر استاتی با $pH = 4/5$ که محتوی ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر Bi^{3+} است قرار داده شد و به کمک روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی تفاضلی به مدت ۱۲۰ ثانیه پتانسیل ۱/۲- ولت را اعمال کرده تا بیسموت کاهش یافته و بر روی سطح الکتروود بنشیند.

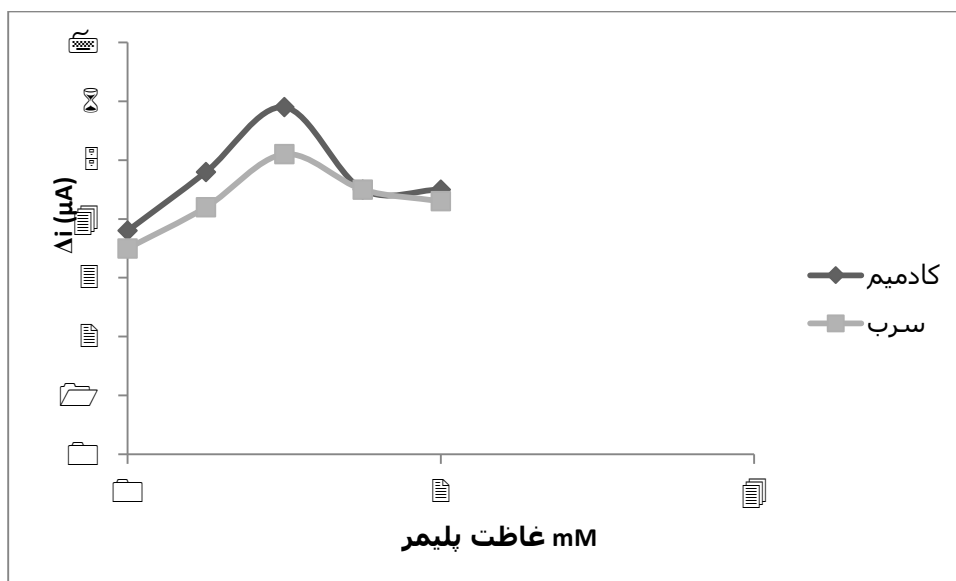
به سل الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH = 5/0$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود اصلاح شده درون محلول، به مدت ۲ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد. تغلیظ نمونه به مدت ۱۲۰ ثانیه در پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده انجام شد و پس از ۵ ثانیه ساکن ماندن محلول، در ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی‌ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای

فصل سوم: بخش تجربی

در نظر گرفته شد. همانطور که مشاهده می‌شود تا غلظت ۱ میلی‌مولار سیگنال تجزیه‌ای افزایش و سپس کاهش می‌یابد، زیرا پوشش سطح با افزایش غلظت پیروکتکول بنفش تا ۱/۰ میلی‌مولار افزایش یافته است و در غلظت‌های بالاتر از ۱/۰ میلی‌مولار، سطح الکتروود شروع به کاهش می‌کند [۱۰۲]. بنابراین، غلظت ۱/۰ میلی‌مولار به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۴) و نمودار (۳-۴) آمده است.

جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی غلظت پیروکتکول بنفش

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	غلظت پلیمر (mM)
۳/۸	۳/۵	۰/۰
۴/۸	۴/۲	۰/۵
۵/۹	۵/۱	۱/۰
۴/۵	۴/۵	۱/۵
۴/۵	$\frac{3}{4}$	۲/۰



نمودار ۳-۴: اثر غلظت پیروکتکول بنفش. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۳ mg/ml، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی pH = ۵/۰، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۳-۶-۴ بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH محیط بر شدت جریان، محلول‌های بافر استاتی در محدوده pH ۲/۰ تا ۷/۰ مورد استفاده قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

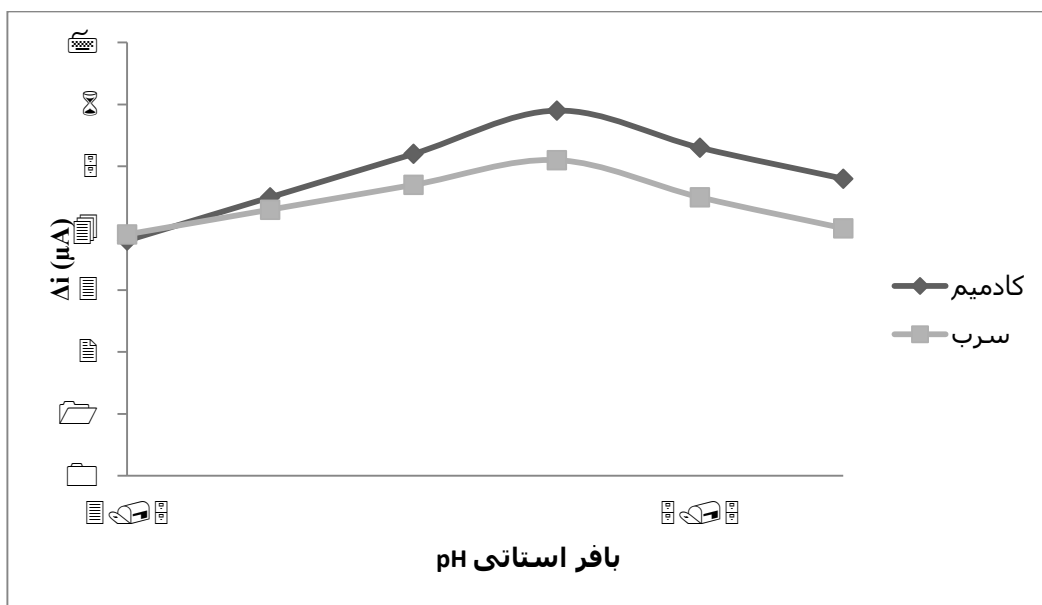
به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) ۰/۲۰ مولار و ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر استاتی در دامنه pH ۳/۰ تا ۶/۰ با غلظت ۰/۰۶۶ مولار اضافه شده و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی‌پیروکتکول بنفش و بیسموت درون محلول به مدت ۲ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد و در ادامه تغلیظ نمونه در پتانسیل ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl) به مدت ۱۲۰ ثانیه بر روی الکتروده کربن

فصل سوم: بخش تجربی

شیشه‌ای اصلاح شده انجام شد و بعد از ۵ ثانیه ساکن ماندن محلول در ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی‌ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد کادمیم (II) و سرب (II) اضافه نشد. مشاهده شد که سیگنال تجزیه‌ای با افزایش pH از ۲/۰ تا ۵/۰ افزایش می‌یابد، در حالی که در pH بالاتر از ۵/۰ کاهش پیدا می‌کند. زیرا با افزایش pH از ۲/۰ تا ۵/۰ انباشتگی بیشتری صورت گرفته و سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. در حالی که در pHهای بالاتر از ۵/۰ و pHهای بازی، با توجه به تشکیل کمپلکس‌های هیدروکسید سرب و کادمیم که مانع از انباشتگی (تجمع) بیشتر سرب و کادمیم در مرحله پیش تغلیظ می‌شوند، سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد [۲۸]. لذا با در نظر گرفتن حساسیت روش، محلول بافری با $pH = 5.0$ برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول و نمودار (۳-۵) نشان داده شده است.

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی اثر pH

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	pH بافر استاتی
۲/۴	۲/۸	۲/۰
۳/۳	۳/۴	۳/۰
۳/۸	۳/۹	۳/۵
۴/۵	۴/۳	۴/۰
۵/۲	۴/۷	۴/۵
۵/۹	۵/۱	۵/۰
۵/۳	۴/۵	۵/۵
۴/۸	۴/۰	۶/۰
۴/۰	۳/۲	۷/۰



نمودار ۳-۵: بررسی اثر pH. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله-کربنی ۳ mg/ml، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۳-۶-۵ بررسی نوع بافر

برای بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان، بافرهای مختلف استاتی، فسفاتی و سیتراتی با $\text{pH} = 5.0$ مورد آزمایش قرار گرفتند. روش کار به صورت زیر بود:

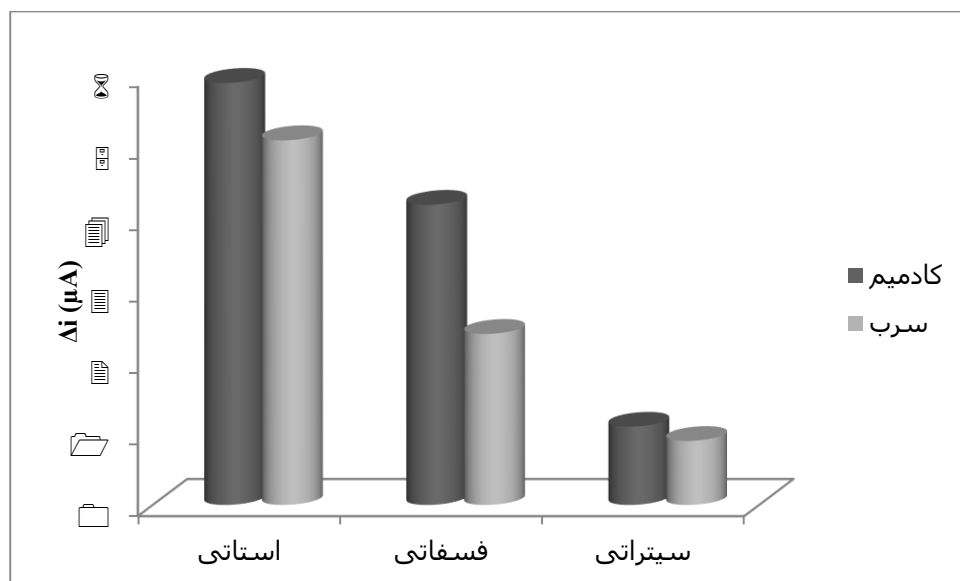
به سل الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی، فسفاتی یا سیتراتی با $\text{pH} = 5.0$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی‌پیروکتکول بنفش و بیسموت درون محلول، به مدت ۲ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد. تغلیظ نمونه به مدت ۱۲۰ ثانیه در پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده انجام

فصل سوم: بخش تجربی

شد و پس از ۵ ثانیه ساکن ماندن محلول، در ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت برای محلول های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد. همانطور که مشاهده می شود، کمترین سیگنال تجزیه ای در بافر سیتراتی به دست آمده است که احتمالاً به خاطر توانایی سیترات در ماسک کردن سرب و کادمیم می باشد. بیشترین سیگنال تجزیه ای تولید شده مربوط به بافر استاتی می باشد. بنابراین بافر استاتی برای آزمایش های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۶) و نمودار (۳-۶) آمده است.

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی نوع بافر

سیگنال تجزیه ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه ای سرب (μA)	نوع بافر
۵/۹	۵/۱	استاتی
۴/۲	۲/۴	فسفاتی
۱/۱	۰/۹	سیتراتی



نمودار ۳-۶: بررسی نوع بافر. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله-کربنی ۳ mg/ml، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی pH = ۵/۰، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

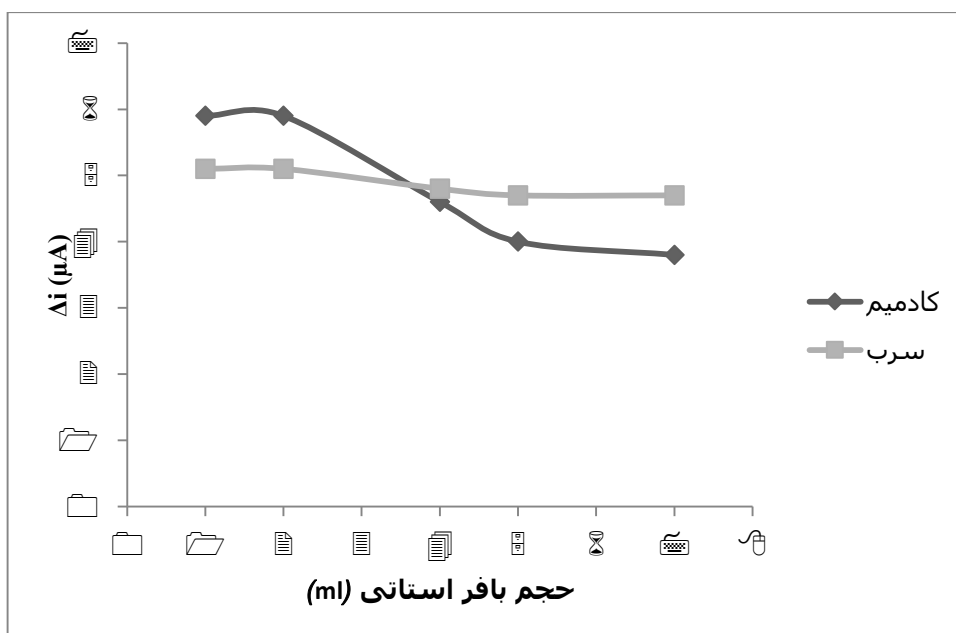
۳-۶-۶ بررسی اثر حجم بافر

اثر حجم‌های ۷/۰ - ۱/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با pH = ۵/۰ مطابق روش ۳-۶-۵ بر شدت جریان مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۷) و نمودار (۳-۷) آمده است.

با توجه به نتایج به دست آمده با افزایش حجم بافر تا حجم ۲/۰ میلی‌لیتر، سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت است. اما بعد از آن با افزایش حجم بافر سیگنال تجزیه‌ای کاهش می‌یابد و میزان کاهش برای کادمیم بیشتر از سرب است. لذا در ادامه کار حجم ۲/۰ میلی‌لیتر از بافر استاتی به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی حجم بافر

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	حجم بافر (ml)
۵/۹	۵/۱	۱/۰
۵/۹	۵/۱	۲/۰
۴/۶	۴/۸	۴/۰
۴/۰	۴/۷	۵/۰
۳/۸	۴/۷	۷/۰



نمودار ۳-۷: بررسی حجم بافر. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله-کربنی ۰/۳ mg/milt، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ $\mu\text{g/lit}$ ، بافر استاتی pH = ۵/۰، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۷-۶-۳ بررسی غلظت پتاسیم یدید

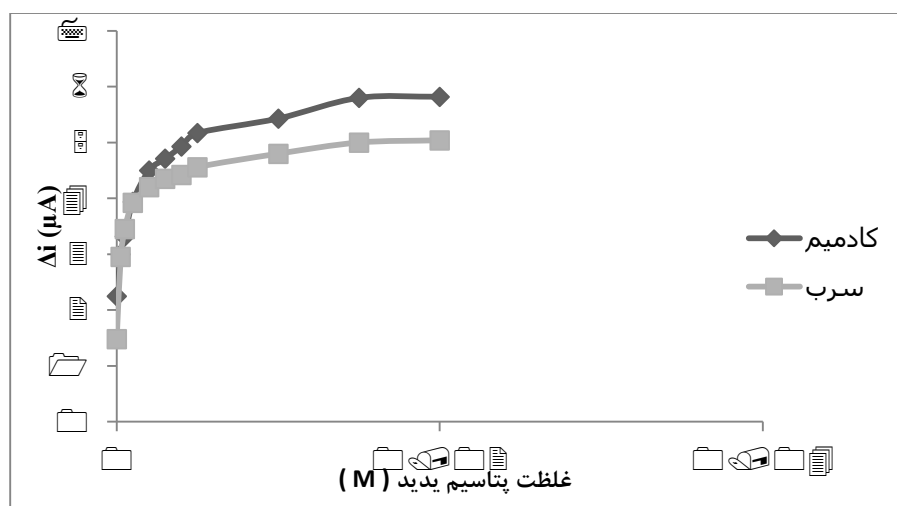
برای بررسی اثر غلظت پتاسیم یدید (KI) بر سیگنال تجزیه‌ای، غلظت‌های $10^{-4} \times 2/5$ تا $10^{-2} \times 3/0$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی $2/0$ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH = 5/0$ ، $1/0$ میلی‌لیتر کادمیم (II) $500/0$ میکروگرم بر لیتر، $1/0$ میلی‌لیتر سرب (II) $500/0$ میکروگرم بر لیتر و $1/0$ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) با غلظت‌های $0/00025$ تا $0/03$ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم $10/0$ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی‌پیروکتکول بنفش و بیسموت درون محلول، به مدت ۲ دقیقه گازدایی توسط نیتروژن انجام شد. تغلیظ نمونه به مدت ۱۲۰ ثانیه در پتانسیل تغلیظ 1000 - میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده انجام شد و پس از ۵ ثانیه ساکن ماندن محلول، در ارتفاع پالس 70 میلی‌ولت و با سرعت 50 میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه 1000 - تا 300 - میلی‌ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل‌های $0/78$ - و $0/55$ - ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. همانطور که مشاهده می‌شود تا غلظت $0/15M$ شدت جریان افزایش و سپس ثابت می‌شود. زیرا I باعث افزایش جذب یون‌های کادمیم و سرب بر روی سطح الکتروود می‌شود [۱۴]. بنابراین، غلظت $0/02M$ به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۸-۳) و نمودار (۸-۳) آمده است.

فصل سوم: بخش تجربی

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی غلظت پتاسیم یدید

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	غلظت پتاسیم یدید (M)
۲/۳	۱/۵	۰/۰
۳/۰	۳/۰	$۲/۵ \times 10^{-۴}$
۳/۳	۳/۵	$۵/۰ \times 10^{-۴}$
۳/۹	۳/۹	$۱/۰ \times 10^{-۳}$
۴/۵	۴/۲	$۲/۰ \times 10^{-۳}$
۴/۷	۴/۳	$۳/۰ \times 10^{-۳}$
۴/۹	۴/۴	$۴/۰ \times 10^{-۳}$
۵/۲	۴/۶	$۵/۰ \times 10^{-۳}$
۵/۴	۴/۸	$۱/۰ \times 10^{-۲}$
۵/۹	۵/۱	$۱/۵ \times 10^{-۲}$
۵/۹	۵/۱	$۲/۰ \times 10^{-۲}$
۵/۹	۵/۱	$۳/۰ \times 10^{-۲}$



نمودار ۳-۸: بررسی غلظت پتاسیم یدید. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۰/۳ mg/milt، پیروکتکول بنفش ۱mM، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی ۵/۰ pH، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۸-۶-۳ بررسی غلظت بیسموت (III)

برای بررسی اثر غلظت بیسموت (III) بر سیگنال تجزیه‌ای، غلظت‌های صفر تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلی‌پیروکتکول بنفش (بخش ۳-۳-۲) در محلول بافر استاتی با $\text{pH} = 4/5$ که محتوی غلظت‌های صفر تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر Bi^{3+} است قرار داده شد. به کمک روش ولتامتری برهنه‌سازی آندی تفاضلی در مدت ۱۲۰ ثانیه پتانسیل $-1/2$ ولت را اعمال کرده تا بیسموت کاهش یافته و بر روی سطح الکتروود بنشیند.

به سل الکتروشیمیایی $2/0$ میلی‌لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5/0$ ، $1/0$ میلی‌لیتر کادمیم (II) $500/0$ میکروگرم بر لیتر، $1/0$ میلی‌لیتر سرب (II) $500/0$ میکروگرم بر لیتر و $1/0$ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) $0/2$ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم $10/0$ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود اصلاح شده درون محلول، به مدت ۲ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد. تغلیظ نمونه به مدت ۱۲۰ ثانیه در پتانسیل تغلیظ -1000 میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده انجام شد و پس از ۵ ثانیه ساکن ماندن محلول، در ارتفاع پالس 70 میلی‌ولت و با سرعت 50 میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه -1000 تا -300 میلی‌ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل‌های $-0/78$ و $-0/55$ ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. همانطور که مشاهده می‌شود تا غلظت $180/0$ میکروگرم بر لیتر شدت جریان به سرعت افزایش و سپس ثابت می‌شود زیرا ممکن است در غلظت‌های بالا مورفولوژی ذرات ته‌نشین شده به طور قابل توجهی تغییر نمی‌کند [۲۳]. بنابراین، غلظت $200/0$ میکروگرم بر لیتر به عنوان شرایط بهینه

فصل سوم: بخش تجربی

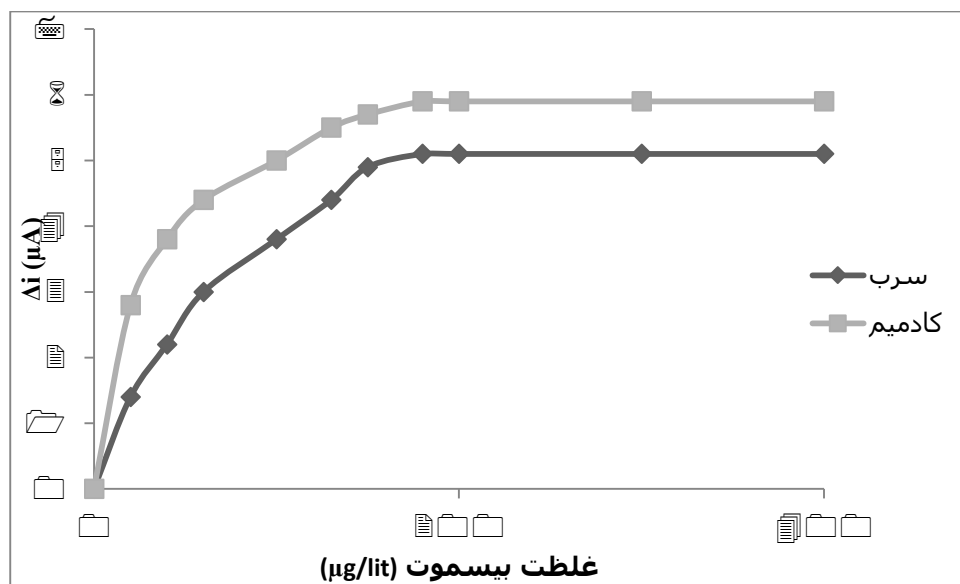
برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۹) و نمودار (۳-۹) آمده است.

استفاده از فیلم بیسموت، سیگنال‌های تیز، تجدید پذیر با وضوح مطلوب و جریان زمینه کم را به

نمایش گذاشته است. از عملکرد آن بالاترین جریان پیک برهنه‌سازی به دست آمد.

جدول ۳-۹: نتایج حاصل از بررسی غلظت بیسموت

غلظت بیسموت ($\mu\text{g}/\text{li}$)	جریان زمینه سرب (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	جریان زمینه سرب (μA)	سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)
۰/۰	۶/۸	۰/۰	۶/۰	۰/۰
۲۰	۳/۸	۱/۴	۴/۲	۲/۸
۴۰	۲/۶	۲/۲	۳/۱	۳/۸
۶۰	۲/۰	۳/۰	۲/۵	۴/۴
۱۰۰	۱/۴	۳/۸	۲/۰	۵/۰
۱۳۰	۱/۰	۴/۴	۱/۲	۵/۵
۱۵۰	۰/۸	۴/۹	۰/۹	۵/۷
۱۸۰	۰/۵	۵/۱	۰/۶	۵/۹
۲۰۰	۰/۵	۵/۱	۰/۶	۵/۹
۳۰۰	۰/۵	۵/۱	۰/۶	۵/۹
۴۰۰	۰/۵	۵/۱	۰/۶	۵/۹



نمودار ۳-۹: بررسی غلظت بیسموت (III). شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۳ mg/ml، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بافر استاتی pH = ۵/۰، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۳-۶-۹ بررسی پتانسیل تغلیظ

یکی از عوامل مؤثر در میزان انباشت (تجمع) و افزایش سیگنال تجزیه‌ای، پتانسیل تغلیظ است. اثر

پتانسیل تغلیظ بر شدت جریان پیک در گستره ۹۰۰- تا ۱۵۰۰- میلی‌ولت مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با pH = ۵/۰، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰

میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I)

۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروود اصلاح

شده درون محلول، به مدت ۲ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد. تغلیظ نمونه بر روی الکتروود

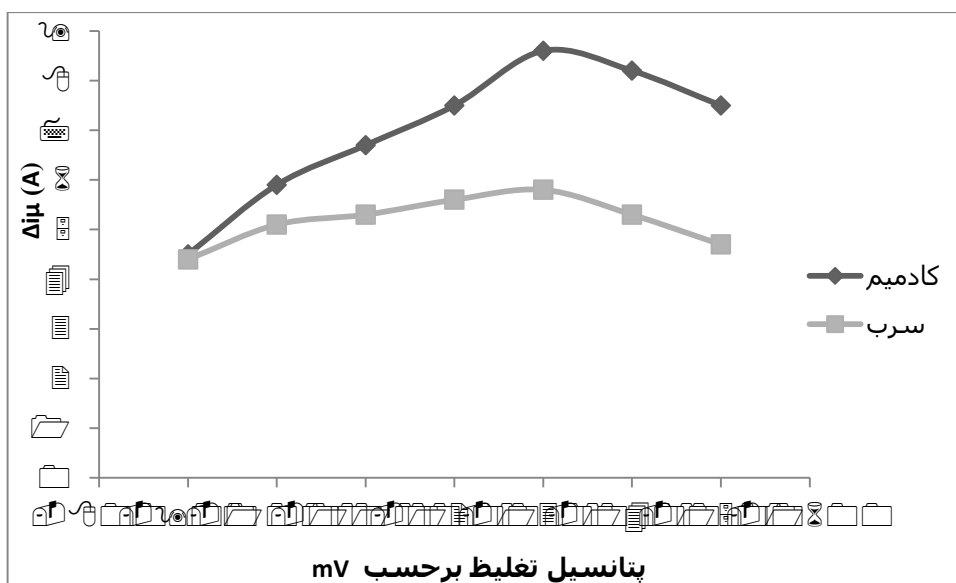
کربن شیشه‌ای اصلاح شده به مدت ۱۲۰ ثانیه در پتانسیل‌های تغلیظ متفاوت (نسبت به الکتروود مرجع

فصل سوم: بخش تجربی

(Ag/AgCl) با استفاده از محلول‌های جداگانه انجام شد و پس از ۵ ثانیه ساکن ماندن محلول، در ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی‌ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن کادمیم (II)، سرب (II) و اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۳-۱۰) و نمودار (۳-۱۰) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود از پتانسیل تغلیظ ۹۰۰- تا ۱۳۰۰- میلی‌ولت سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافت زیرا در پتانسیل‌های تغلیظ منفی تر با توجه به کاهش بیش‌تر یون‌های فلزی میزان انباشت (تجمع) افزایش و سیگنال تجزیه‌ای افزایش می‌یابد. ولی در پتانسیل‌های تغلیظ منفی تر سیگنال‌های تجزیه‌ای کاهش می‌یابد زیرا حباب‌های هیدروژن تولید شده به فلزهای تجمع یافته بر سطح الکتروود صدمه زده و منجر به کاهش سیگنال تجزیه‌ای می‌شوند [۱۰۳]. بنابر این برای رسیدن به بهترین حساسیت، پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از بررسی پتانسیل تغلیظ

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	پتانسیل تغلیظ (mV)
۴/۵	۴/۴	-۹۰۰
۵/۹	۵/۱	-۱۰۰۰
۶/۷	۵/۳	-۱۱۰۰
۷/۵	۵/۶	-۱۲۰۰
۸/۶	۵/۸	-۱۳۰۰
۸/۲	۵/۳	-۱۴۰۰
۷/۵	۴/۷	-۱۵۰۰



نمودار ۳-۱۰: بررسی پتانسیل تغلیظ. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۰/۳ mg/milt، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی ۵/۰ pH =، زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۳-۶-۱۰ بررسی زمان تغلیظ

برای بررسی تأثیر زمان تغلیظ بر سیگنال تجزیه‌ای، زمان‌های تغلیظ صفر تا ۴۵۰ ثانیه مورد آزمایش قرار گرفت. روش کار به صورت زیر بود:

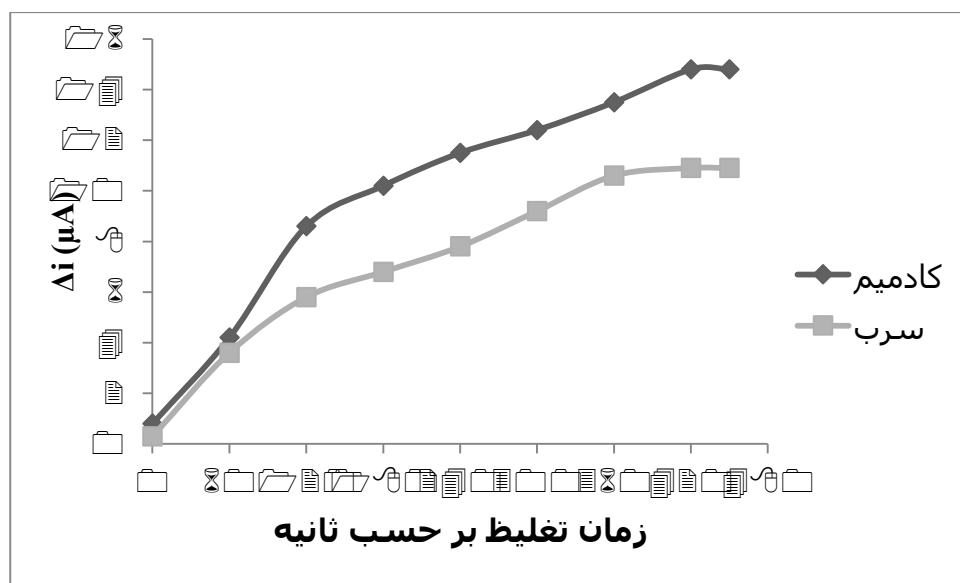
به سل الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با pH = ۵/۰، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر سرب (II) ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پتاسیم یدید (I) ۰/۲ مولار اضافه شد و با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکتروده اصلاح شده درون محلول، به مدت ۲ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد. تغلیظ نمونه در پتانسیل تغلیظ ۱۰۰۰- میلی‌ولت (نسبت به الکتروده مرجع Ag/AgCl) در زمان‌های تغلیظ صفر تا ۴۵۰ ثانیه بر روی الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلی پیروکتکول بنفش و بیسموت انجام شد و پس از

فصل سوم: بخش تجربی

۵ ثانیه ساکن ماندن محلول، در ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت و با سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن کادمیم (II)، سرب (II) اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت برای محلول‌های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. همانطور که مشاهده می‌شود تا زمان ۴۲۰ ثانیه شدت جریان افزایش یافته و پس از آن ثابت می‌شود. زیرا در زمان تغلیظ طولانی‌تر، آنالیت‌های بیش‌تر و بیش‌تری با توجه به ویژگی سطحی بر روی الکتروود انباشته شده، از این رو شدت جریان افزایش می‌یابد. به علت رسیدن به سطح اشباع یا دستیابی به تعادل بین یون‌های فلزی و یون‌های آزاد در محلول پس از ۴۲۰ ثانیه، شدت جریان تقریباً ثابت می‌شود. بنابراین، زمان ۴۲۰ ثانیه به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول و نمودار (۱۱-۳) نشان داده شده است.

جدول ۱۱-۳: نتایج حاصل از بررسی زمان تغلیظ

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	زمان تغلیظ (S)
۰/۸	۰/۳	۰/۰
۴/۲	۳/۶	۶۰
۸/۶	۵/۸	۱۲۰
۱۰/۲	۶/۸	۱۸۰
۱۱/۵	۷/۸	۲۴۰
۱۲/۴	۹/۲	۳۰۰
۱۳/۵	۱۰/۶	۳۶۰
۱۴/۵	۱۰/۹	۴۲۰
۱۴/۵	۱۰/۹	۴۵۰



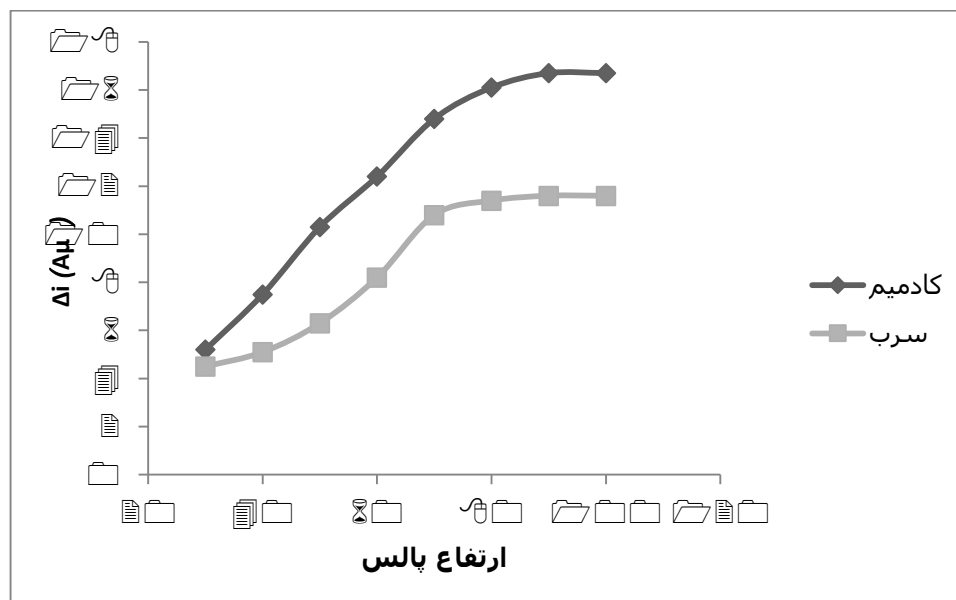
نمودار ۱۱-۳: بررسی زمان تغلیظ. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۰/۳ mg/milt، پیروکنکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی pH = ۵/۰، پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت، سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت

۱۱-۶-۳ بررسی ارتفاع پالس

برای بررسی ارتفاع پالس بر شدت جریان، ارتفاع پالس ۳۰ تا ۱۰۰ میلی‌ولت مطابق روش ۱۰-۶-۳ در بهینه سازی اثر ارتفاع پالس مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که تا ارتفاع پالس ۹۰ میلی‌ولت شدت جریان افزایش و سپس ثابت می‌شود. بنابراین، ارتفاع پالس ۹۰ میلی‌ولت به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۲-۳) و نمودار (۱۲-۳) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۲: نتایج حاصل از بررسی ارتفاع پالس

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	دامنه پتانسیل (mV)
۵/۲	۴/۵	۳۰
۷/۵	۵/۱	۴۰
۱۰/۳	۶/۳	۵۰
۱۲/۴	۸/۲	۶۰
۱۴/۵	۱۰/۹	۷۰
۱۵/۸	۱۱/۴	۸۰
۱۶/۱	۱۱/۶	۹۰
۱۶/۱	۱۱/۶	۱۰۰



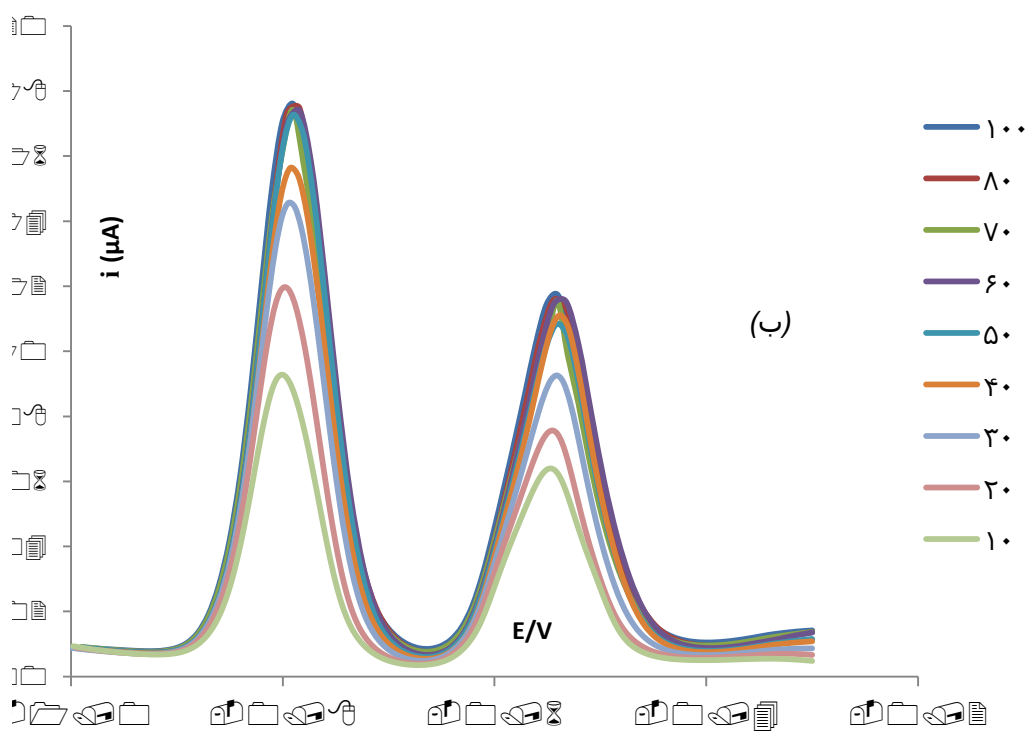
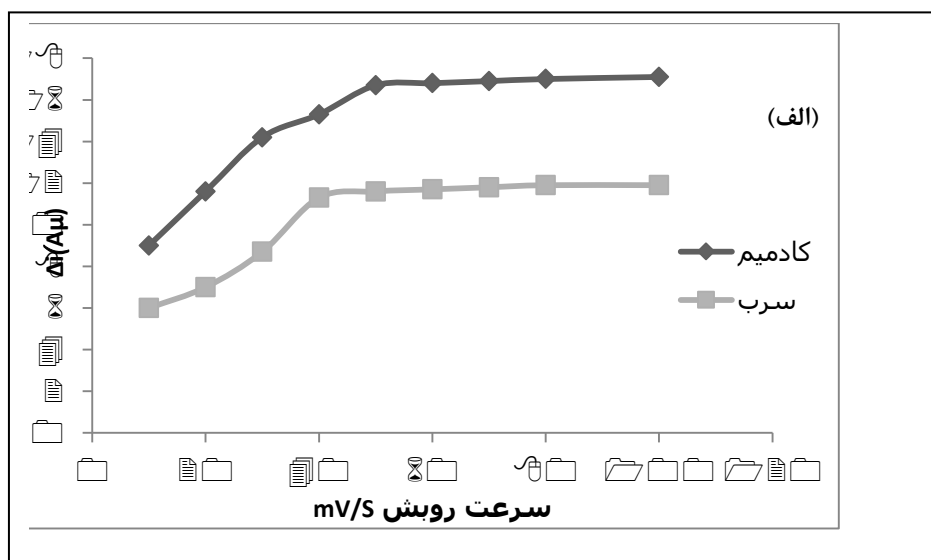
نمودار ۳-۱۲: بررسی ارتفاع پالس. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر ، نانولوله کربنی ۳ mg/milt ، پیروکتکول بنفش ۱mM ، پتاسیم یدید ۰/۰۲M ، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit ، بافر استاتی ۵/۰ pH = پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۴۲۰ ثانیه و سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه

۳-۶-۱۲ بررسی سرعت روبش

برای بررسی سرعت روبش بر شدت جریان، سرعت روبش ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه مطابق روش ۳-۶-۱۰ در بهینه‌سازی اثر سرعت روبش مورد آزمایش قرار گرفت و مشاهده شد که تا سرعت اسکن ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه شدت جریان افزایش و سپس ثابت می‌شود ولی شکل ولتاموگرام‌ها پهن‌تر می‌شود. پهن شدن شکل ولتاموگرام در نتیجه افزایش سرعت روبش، منجر به افزایش مزاحمت‌ها و در نتیجه کاهش انتخاب‌گری می‌شود. بنابراین، با توجه به حساسیت و تیزی ولتاموگرام‌ها، سرعت روبش ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه به عنوان شرایط بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۱۳) و نمودار (۳-۱۳) نشان داده شده است.

جدول ۳-۱۳: نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش

سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سرعت روبش ($\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$)
۹/۰	۶/۰	۱۰
۱۱/۶	۷/۰	۲۰
۱۴/۲	۸/۷	۳۰
۱۵/۳	۱۱/۱	۴۰
۱۶/۱	۱۱/۶	۵۰
۱۶/۲	۱۱/۷	۶۰
۱۶/۳	۱۱/۸	۷۰
۱۶/۴	۱۱/۹	۸۰
۱۶/۴	۱۱/۹	۱۰۰



نمودار ۳-۱۳: الف) منحنی سرعت روبش. ب) ولتاموگرام سرعت روبش. شرایط: یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۰/۳ mg/milt، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتانسیم دید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ $\mu g/lit$ ، بافر استاتی ۵/۰ pH، پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۴۲۰ ثانیه و ارتفاع

پالس ۷۰ میلی‌ولت

۷-۳ شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر شدت جریان کاتیون-های کادمیم (II) و سرب (II)، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- محلول $0.02 \mu\text{g/l Bi}^{3+}$ در بافر استاتی با $\text{pH} = 4/5$ به مدت ۱۲۰ ثانیه تحت پتانسیل $-1/2$

ولت

۲- $10/0 \mu\text{l}$ نانولوله کربنی چند دیواره عامل‌دار با غلظت 0.3 mg/ml

۳- پیروکتکول بنفش با غلظت $1/0 \text{ mM}$ در بافر فسفات با $\text{pH} = 9/2$

۴- بافر استاتی با $\text{pH} = 5/0$ و حجم $2/0$ میلی‌لیتر

۵- محلول پتاسیم یدید با غلظت 0.02 M

۶- پتانسیل تغلیظ -1300 میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl)

۷- زمان تغلیظ 420 ثانیه

۸- ارتفاع پالس 90 میلی‌ولت

۹- سرعت روبش 60 میلی‌ولت بر ثانیه

۳-۸ رسم منحنی کالیبراسیون

کالیبراسیون مهم‌ترین مرحله در توسعه‌ی روش تجزیه‌ای می‌باشد. با استفاده از کالیبراسیون، می‌توان رابطه‌ی مناسب بین غلظت نمونه مورد آنالیز و سیگنال ثبت شده در آشکارساز را به دست آورد. ارزش و کارایی یک روش آنالیز با توجه به گستره دامنه خطی آن و حساسیت و تکرارپذیری نتایج در آن قابل ارزیابی می‌باشد. این پارامترها با توجه به منحنی کالیبراسیون برای یک روش قابل استخراج می‌باشد.

برای رسم منحنی کالیبراسیون به سه شکل زیر عمل شد:

حالت اول: به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی لیتر از محلول‌های استاندارد حاوی کادمیم (II) و سرب (II) با غلظت‌های ۱۰/۰ تا ۴۰۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5/0$ و ۱/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید با غلظت $0/2 \text{ M}$ افزوده شد و محلول حاصل با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکترودها در سل الکتروشیمیایی حاوی محلول فوق، گاززدایی توسط نیتروژن به مدت ۲ دقیقه انجام شد. بعد از انجام این مراحل به مدت ۴۲۰ ثانیه پتانسیل ۱۳۰۰- میلی ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) به الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده اعمال شد و پس از ۵ ثانیه ساکن نگه داشتن محلول در ارتفاع پالس ۷۰ میلی ولت و با سرعت ۶۰ میلی ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰۰- تا ۳۰۰- میلی ولت در جهت مثبت روبش و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد ولی به آن کادمیم (II) و سرب (II) اضافه نگردید. شدت جریان برای محلول‌های شاهد و نمونه در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت ثبت شد و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج در جدول (۳-۱۴) و نمودار (۳-۱۴) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۷) رابطه خطی بین سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت کادمیم (II)، در گستره غلظتی ۱ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر و رابطه خطی بین

فصل سوم: بخش تجربی

سیگنال تجزیه‌ای اندازه‌گیری شده و غلظت سرب(II)، در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۲۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر وجود دارد.

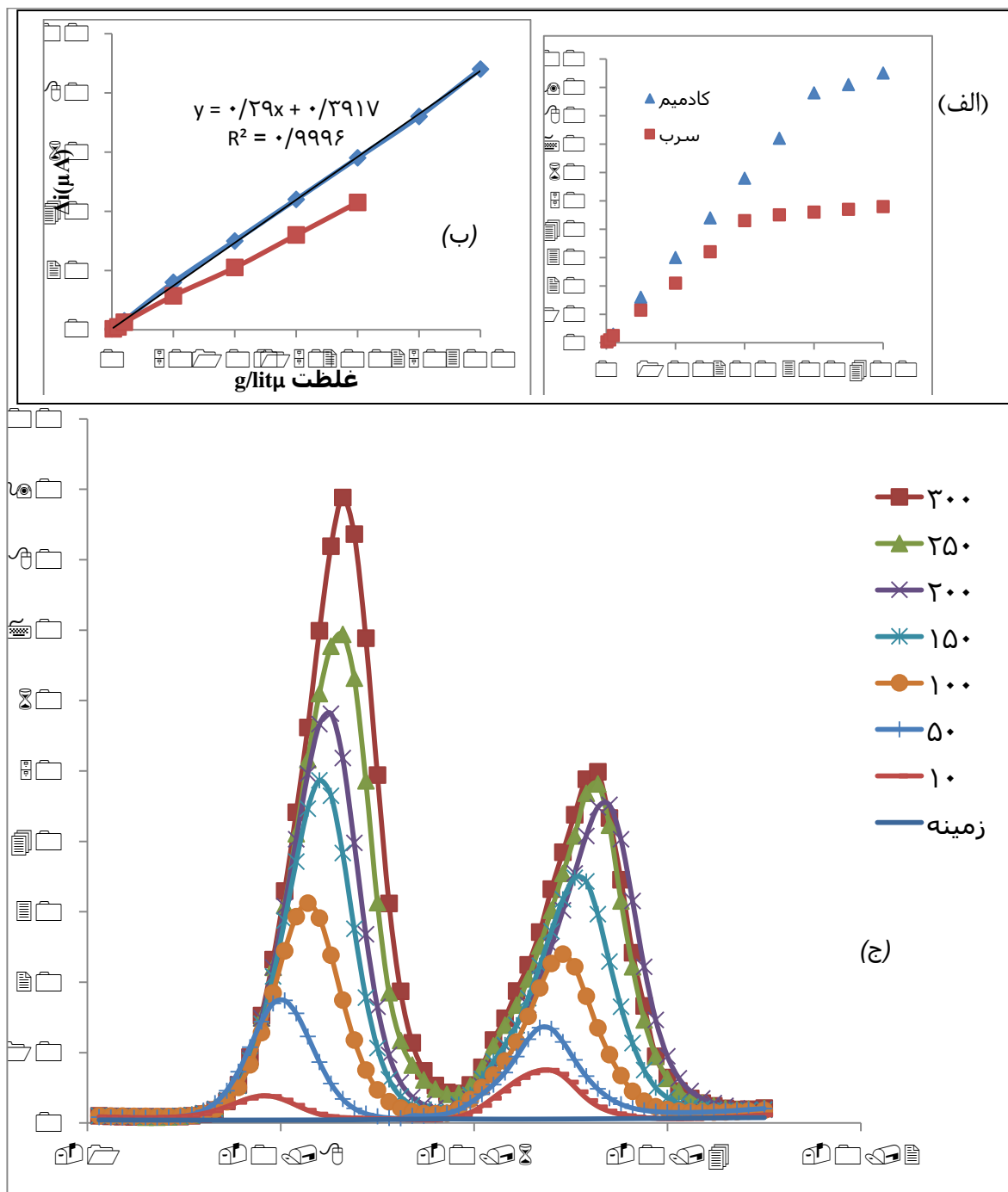
با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون خطی برای گستره غلظتی ۱/۰ تا ۳۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیم(II) به صورت $\Delta i = 0.29 C_{Cd} + 0.3917$, $R^2 = 0.9996$ و برای گستره غلظتی ۱/۰ تا ۲۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر سرب(II) به صورت $\Delta i = 0.213 C_{Pb} + 0.1972$, $R^2 = 0.9995$ محاسبه شد.

که در آن Δi اختلاف شدت جریان محلول نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) بر حسب μA ، C_{Pb} و C_{Cd} به ترتیب غلظت‌های سرب(II) و کادمیم(II) بر حسب میکروگرم بر لیتر می‌باشند.

جدول ۳-۱۴: اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۱ تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیم و سرب

سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)	سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	غلظت آنالیت‌ها ($\mu g/lit$)
۰/۴	۰/۸	۱/۰
۳/۰	۳/۵	۱۰
۱۶/۰	۱۱/۵	۵۰
۳۰/۰	۲۱/۰	۱۰۰
۴۴/۰	۳۲/۰	۱۵۰
۵۸/۰	۴۳/۰	۲۰۰
۷۲/۰	۴۵/۰	۲۵۰
۸۸/۰	۴۶/۰	۳۰۰
۹۱/۰	۴۷/۰	۳۵۰
۹۵/۰	۴۸/۰	۴۰۰

فصل سوم: بخش تجربی



نمودار ۳-۱۴: الف) نمودار کالیبراسیون سرب و کادمیم در گستره غلظتی ۱ تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر (ب) نمودار کالیبراسیون سرب و کادمیم در گستره خطی (ج) ولتاموگرام کالیبراسیون سرب و کادمیم در گستره غلظتی ۱ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر شرایط: نانولوله کربنی ۰/۳ mg/mlt، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰ μg/lit، بافر استاتی ۵/۰ pH، پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۴۲۰ ثانیه، ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه

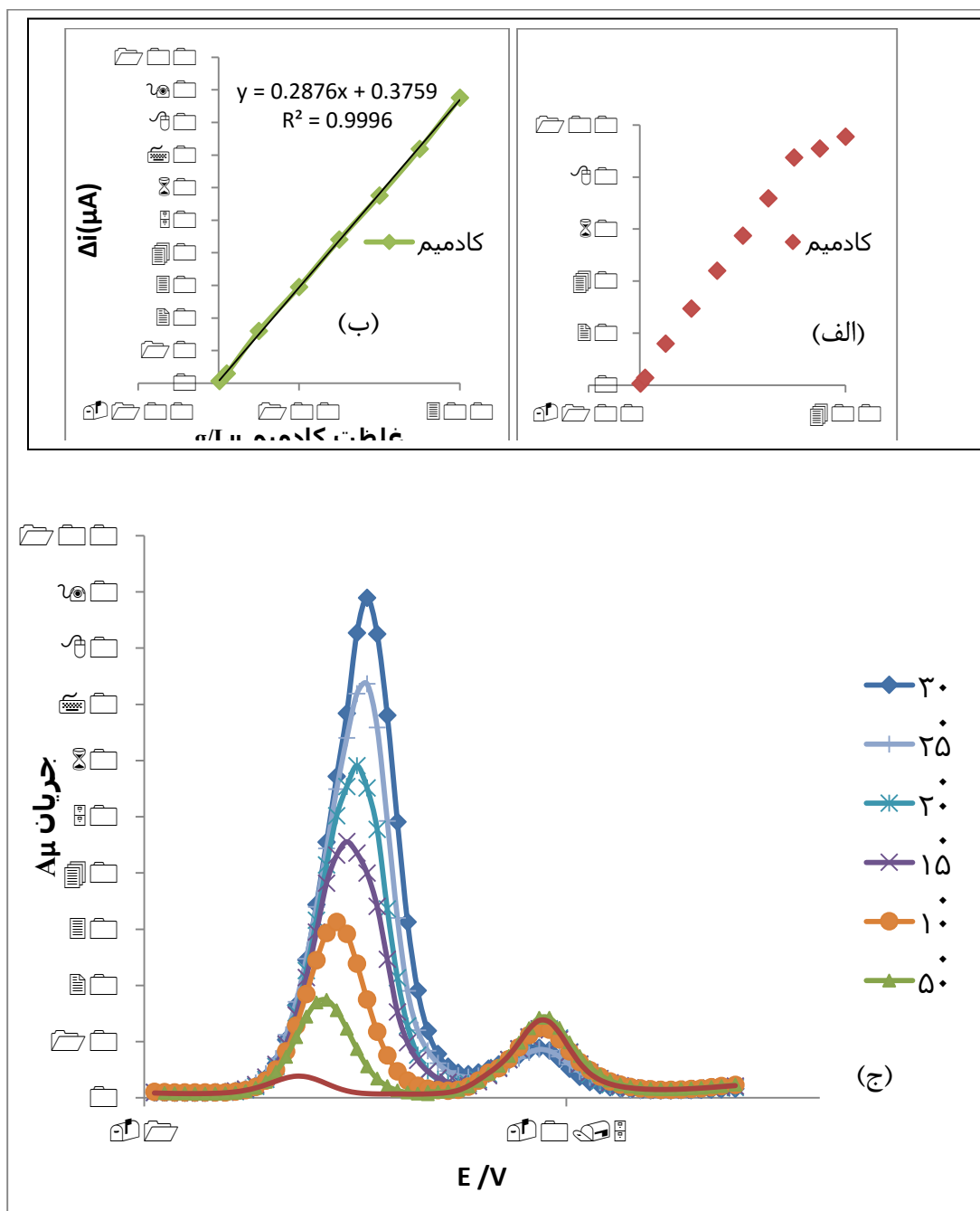
فصل سوم: بخش تجربی

حالت دوم: برای مشخص کردن تأثیر کادمیم و سرب بر یکدیگر غلظت سرب ثابت و غلظت کادمیم تغییر داده شد. روش کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی لیتر محلول استاندارد کادمیم (II) با غلظت‌های ۱۰/۰ تا ۴۰۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی لیتر سرب (II) با غلظت ثابت ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۰ میلی لیتر بافر استاتی با $\text{pH} = 5/0$ و ۱/۰ میلی لیتر محلول پتاسیم یدید با غلظت $0/2 \text{ M}$ افزوده شد و محلول حاصل با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰/۰ میلی لیتر رسید. سپس همانند روش قبل عمل شد و شدت جریان برای محلول‌های شاهد و نمونه در پتانسیل‌های $-0/78$ و $-0/55$ ولت ثبت شد و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج در جدول (۳-۱۵) و نمودار (۳-۱۵) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که سرب و کادمیم بر یکدیگر تأثیر ندارند و در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۷) رابطه خطی بین اختلاف شدت جریان اندازه‌گیری و غلظت کادمیم (II)، در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۳۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر وجود دارد.

جدول ۳-۱۵: اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۱ تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر کادمیم

غلظت کادمیم ($\mu\text{g/lit}$)	سیگنال تجزیه‌ای کادمیم (μA)
۱۰	۰/۵
۱۰	۲/۹
۵۰	۱۶/۰
۱۰۰	۲۹/۵
۱۵۰	۴۴/۰
۲۰۰	۵۷/۵
۲۵۰	۷۱/۸
۳۰۰	۸۷/۵
۳۵۰	۹۱/۰
۴۰۰	۹۵/۵



نمودار ۳-۱۵: الف) نمودار کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر (ب) نمودار کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی خطی (ج) ولتاموگرام کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۳۰۰ میکروگرم بر لیتر. شرایط: یون سرب ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۰/۳ mg/mlt، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰μg/lit، بافر استاتی ۵/۰ pH، پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۴۲۰ ثانیه، ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه

فصل سوم: بخش تجربی

با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون خطی برای گستره غلظتی ۱/۰ تا ۳۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر کادمیم (II) به صورت $\Delta i = 0.2876 C_{Cd} + 0.3759$, $R^2 = 0.9996$ محاسبه شد.

که در آن Δi اختلاف شدت جریان محلول نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) بر حسب μA ، C_{Cd} غلظت کادمیم (II) بر حسب میکروگرم بر لیتر می‌باشد.

حالت سوم: به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی‌لیتر محلول استاندارد سرب (II) با غلظت‌های ۱۰ تا ۴۰۰۰ میکروگرم بر لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر کادمیم (II) با غلظت ثابت ۵۰۰/۰ میکروگرم بر لیتر، ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH = 5/0$ و ۱/۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم یدید با غلظت $0/2 M$ افزوده شد و محلول حاصل با افزایش آب مقطر به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسید. سپس همانند روش قبل عمل شد و شدت جریان برای محلول‌های شاهد و نمونه در پتانسیل‌های $-0/78$ و $-0/55$ ولت ثبت شد و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج در جدول (۳-۱۶) و نمودار (۳-۱۶) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۷) رابطه خطی بین اختلاف شدت جریان اندازه‌گیری و غلظت سرب (II)، در گستره غلظتی ۱ تا ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر وجود دارد.

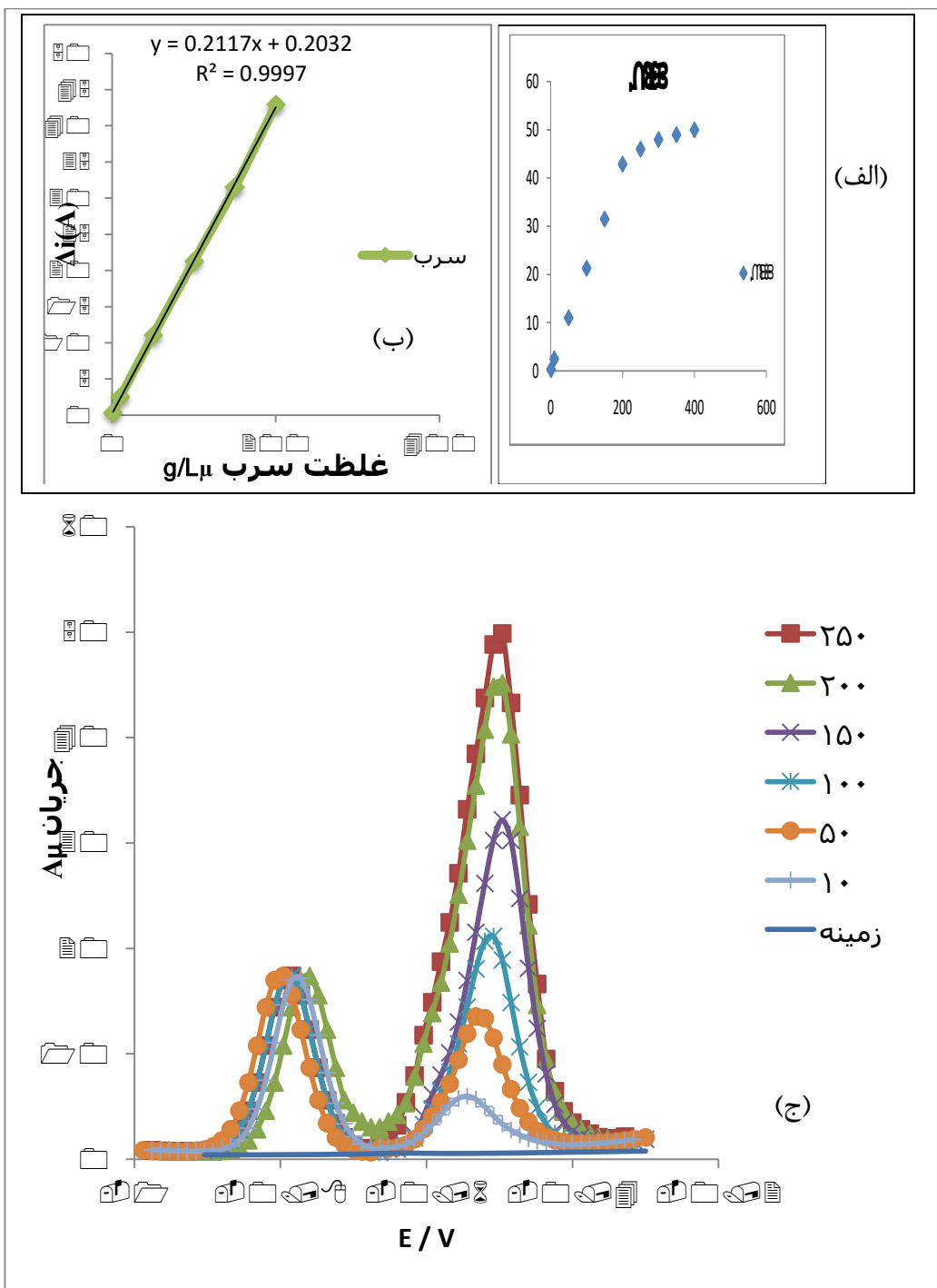
با پردازش داده‌ها به روش حداقل مربعات، معادله‌ی رگرسیون خطی برای گستره غلظتی سرب (II) به صورت $\Delta i = 0.2117 C_{Pb} + 0.2032$, $R^2 = 0.9997$ محاسبه شد.

که در آن Δi اختلاف شدت جریان محلول نمونه و شاهد (سیگنال تجزیه‌ای) بر حسب μA ، C_{Pb} غلظت سرب (II) بر حسب میکروگرم بر لیتر می‌باشد.

فصل سوم: بخش تجربی

جدول ۳-۱۶: اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون در ناحیه غلظتی ۱ تا ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر سرب

سیگنال تجزیه‌ای سرب (μA)	غلظت سرب ($\mu\text{g/lit}$)
۰/۷۵	۱/۰
۲/۵	۱۰
۱۱/۰	۵۰
۲۱/۳	۱۰۰
۳۱/۵	۱۵۰
۴۲/۹	۲۰۰
۴۶/۰	۲۵۰
۴۷/۸	۳۰۰
۴۹/۰	۳۵۰
۵۰/۲	۴۰۰



نمودار ۳-۱۶: الف) نمودار کالیبراسیون سرب در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۴۰۰ میکروگرم بر لیتر (ب) نمودار کالیبراسیون سرب در گستره غلظتی خطی (ج) ولتاموگرام کالیبراسیون سرب در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۲۵۰ میکروگرم بر لیتر. شرایط: یون کادمیم ۵۰ میکروگرم بر لیتر، نانولوله کربنی ۰/۳ mg/mlt، پیروکتکول بنفش ۱mM، پتاسیم یدید ۰/۰۲M، بیسموت (III) ۲۰۰µg/lit، بافر استاتی ۵/۰ pH، پتانسیل تغلیظ ۱۳۰۰- میلی‌ولت، زمان تغلیظ ۴۲۰ ثانیه، ارتفاع پالس ۷۰ میلی‌ولت و سرعت روبش ۶۰ میلی‌ولت بر ثانیه

۹-۳ دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از سرب (II) و کادمیم (II) در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شدند. برای ۱۰/۰ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده ۶ اندازه‌گیری تکراری برای هر غلظت در شرایط بهینه انجام شده و سیگنال‌های تجزیه‌ای حاصل ثبت گردید. با استفاده از میانگین سیگنال‌های تجزیه‌ای به دست آمده و با توجه به منحنی کالیبراسیون، غلظت معادل هر سیگنال به دست آمد و سپس مقدار انحراف استاندارد نسبی برای هر غلظت طبق رابطه زیر محاسبه گردید.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{رابطه (۱-۳)}$$

$$RSD = \frac{s}{x} \cdot 100\% \quad \text{رابطه (۲-۳)}$$

مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای ۶ اندازه‌گیری تکراری ۲/۵۷ می‌باشد. هم‌چنین بررسی آزمون t نشان می‌دهد که بین مقدار کادمیم و سرب اندازه‌گیری شده و مقدار واقعی موجود در محلول، اختلاف معناداری وجود نداشته و روش دارای خطای سیستماتیک (یا خطای معین) نمی‌باشد. مقادیر RSD و درصد بازیابی به ترتیب نشان دهنده دقت و صحت خوب روش است. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۱۷-۳) و (۱۸-۳) نشان داده شده است.

فصل سوم: بخش تجربی

جدول ۳-۱۷: نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی برای سرب و کادمیم

درصد بازیابی	نتایج آزمون t	مقدار کادمیم اندازه‌گیری * شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار سرب اندازه‌گیری * شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار کادمیم موجود (میکروگرم بر لیتر)	مقدار سرب موجود (میکروگرم بر لیتر)
۹۵ ۹۷/۹	۰/۱۶۸ ۱/۹۸	$۹۷/۹ \pm ۲/۶$	$۹/۵ \pm ۰/۲$	۱۰۰/۰	۱۰/۰
۹۸/۰ ۹۸/۶	۲/۰۴ ۱/۲۲	$۴۹/۳ \pm ۱/۴$	$۴۹/۰ \pm ۱/۲$	۵۰/۰	۵۰/۰
۹۸/۵ ۹۷	۱/۴۷ ۲/۴۵	$۹/۷ \pm ۰/۳$	$۹۸/۵ \pm ۲/۵$	۱۰/۰	۱۰۰/۰
۱۰۰/۹ ۹۸/۹	۱/۳۸ ۱/۱۹	$۱۴۸/۴ \pm ۳/۳$	$۱۵۱/۳ \pm ۲/۳$	۱۵۰/۰	۱۵۰/۰

* مقدار میانگین \pm انحراف استاندارد شش اندازه‌گیری تکراری

۳-۱۰ حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری یک روش را می‌توان با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمود [۶۸]:

$$\text{L.O.D} = K.S_{bl} / m \quad (3-3)$$

که در این رابطه k ضریب اطمینان، S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال‌های تکراری اندازه‌گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای k برابر با ۳ است.

برای به دست آوردن حد تشخیص روش، شاهد حاوی آب دو بار تقطیر و پتاسیم یدید در محیط بافر استاتی $\text{pH} = 5.0$ تهیه گردید و شدت جریان محلول شاهد در پتانسیل‌های -0.78 و -0.55 ولت ثبت شد. با استفاده از محلول‌های جدید شاهد این عمل ۱۰ بار تکرار شد و مقدار انحراف استاندارد برای هر آنالیت طبق رابطه (۳-۱) محاسبه شد. با توجه به انحراف استانداردهای به دست آمده برای شاهد و شیب منحنی‌های کالیبراسیون، مقدار حد تشخیص روش برای هر آنالیت به صورت زیر محاسبه شد:

$$\text{L.O.D}_{cd} = 3 \times 0.0087 / 0.29 = 0.09 \mu\text{g/lit}$$

$$\text{L.O.D}_{pb} = 3 \times 0.0220 / 0.213 = 0.31 \mu\text{g/lit}$$

۱۱-۳ بررسی اثر مزاحمت یونها

بعد از به دست آوردن بهترین شرایط برای اندازه‌گیری سرب (II) و کادمیم (II) لازم بود که میزان مزاحمت ایجاد شده در نتیجه حضور سایر یونها در نمونه‌های حقیقی بررسی شود. به همین منظور مزاحمت کاتیون‌ها و آنیون‌های مختلف در شرایط بهینه در حضور ۵۰ میکروگرم بر لیتر سرب (II) و کادمیم (II) مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی مزاحمت‌ها ابتدا برای محلول حاوی ۵۰ میکروگرم بر لیتر سرب (II) و کادمیم (II) ۵ اندازه‌گیری تکراری مطابق روش پیشنهادی انجام شده و شدت جریان در پتانسیل‌های ۰/۷۸- و ۰/۵۵- ولت اندازه‌گیری شده، میانگین و انحراف استاندارد شدت جریان حاصل (سیگنال تجزیه‌ای) محاسبه گردید. سپس هر گونه به میزان ۱۰۰۰۰ برابر وزنی سرب (II) و کادمیم (II) به محلول اضافه شد و سیگنال تجزیه‌ای در حضور گونه مزاحم ثبت گردید. در صورتی که اختلاف سیگنال ثبت شده در حضور گونه مزاحم با متوسط سیگنال نمونه در غیاب مزاحم کمتر از $\pm 3S$ (انحراف استاندارد ۵ اندازه‌گیری تکراری سیگنال نمونه حاوی ۵۰ میکروگرم بر لیتر سرب (II) و کادمیم (II) است) باشد در این صورت گونه مورد بررسی مزاحم محسوب نمی‌شود، در غیر اینصورت نسبت وزنی گونه مزاحم به سرب (II) و کادمیم (II) آنقدر کاهش می‌یابد تا اختلاف سیگنال‌های تجزیه‌ای در حضور و غیاب گونه مزاحم کمتر از $\pm 3S$ گردد.

باتوجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعدادی از یونها موقعی که به اندازه ۱۰۰۰۰ برابر مقدار سرب (II) و کادمیم (II) در نمونه حضور داشته باشند در تعیین سرب (II) و کادمیم (II) مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. حضور برخی از یونها تا ۱۰۰۰ برابر غلظت سرب (II) و کادمیم (II) در اندازه‌گیری سرب (II) و کادمیم (II) تأثیری ندارد. بیش‌ترین اثر مزاحمت برای یون‌های Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ag^{+} , Ni^{2+} ,

فصل سوم: بخش تجربی

Hg^{2+} می‌باشد که در غلظت‌های ۱ برابر غلظت سرب (II) و کادمیم (II) ایجاد مزاحمت می‌نمایند. یون Hg^{2+} به دلیل تشکیل ملغمه، سیگنال را افزایش می‌دهد. اثر مزاحمت Hg^{2+} در حضور سیتریک اسید تا سطح ۵۰ برابر غلظت سرب و کادمیم کاهش یافت. اثر مزاحمت Fe^{3+} در حضور تارتاریک اسید تا سطح ۱۰۰ برابر غلظت سرب و کادمیم کاهش یافت. اثر مزاحمت Cu^{2+} در حضور تارتاریک اسید و SCN^- تا سطح ۵۰ برابر غلظت سرب و کادمیم کاهش یافت. اثر مزاحمت Ag^+ در حضور $S_2O_3^{2-}$ تا سطح ۱۰۰ برابر غلظت سرب و کادمیم کاهش یافت. اثر Co^{2+} در حضور تارتاریک اسید تا سطح ۱۰۰ برابر غلظت سرب و کادمیم کاهش یافت. نتایج حاصل در جدول‌های (۳-۱۹) و (۳-۲۰) آمده است.

جدول ۳-۱۸: نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های خارجی در اندازه‌گیری کادمیم (II) ۵۰ میکروگرم بر لیتر

حد مجاز (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به کادمیم (II))	گونه اضافه شده
۱۰۰۰۰	$K^+, Na^{++}, Ca^{2+}, PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, HCOO^-, NO_3$
۲۰۰۰	$CO_3^{2-}, Cl^-, SCN^-, S_2O_3^{2-},$
۱۰۰۰	$Ba^2, Mn^{2+}, CN^-, Cr^{3+}$
200	$Al^{3+}, F^-, Zn^{2+},$ و سیتریک اسید و تارتاریک اسید
100	$Sn^{2+},$
10	$Cr_2O_7^{2-}, Co^{2+}, Fe^{3+}, EDTA$
۱	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Ni^{2+}$

فصل سوم: بخش تجربی

جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از بررسی اثر گونه‌های خارجی در اندازه‌گیری سرب (II) ۵۰ میکروگرم بر لیتر

حد مجاز (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به سرب (II))	گونه اضافه شده
۱۰۰۰۰	K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $HCOO^-$, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^-
۲۰۰۰	CO_3^{2-} , Mn^{2+} , PO_4^{3-} , SCN^- , CN^-
۱۰۰۰	Ca^{2+} , Cr^{3+} و تارتاریک اسید
200	Ag^+ , F^- , Zn^{2+} و سیتریک اسید
100	Sn^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$, Co^{2+} ,
1	Fe^{3+} , EDTA, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}

۳-۱۲ اندازه‌گیری سرب (II) و کادمیم (II) در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کارایی یک روش باید آن را در تجزیه نمونه‌های حقیقی به کار گرفت. روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری غلظت سرب (II) و کادمیم (II) در نمونه‌های آب شهر شاهرود و آب چاه مجن به کار گرفته شد.

روش کار به این صورت بود که ابتدا آب شهر و آب چاه با کاغذ صافی واتمن صاف، سپس ۱/۰ میلی‌لیتر از نمونه آب برداشته و به آن ۲/۰ میلی‌لیتر بافر استاتی با $pH = 5$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر از هر یک از یون‌های کادمیم و سرب با غلظت‌های مشخص افزوده و با اضافه کردن آب مقطر حجم آن به ۱۰/۰ میلی‌لیتر رسانده شد و اندازه‌گیری بر روی این نمونه‌های اسپایک^۱ شده صورت گرفت. در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده شد و هر اندازه‌گیری ۳ بار تکرار گردید. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها در جدول (۳-۲۰) آمده است. مقدار t بحرانی در سطح اطمینان ۹۵٪، برای ۳ بار اندازه‌گیری ۴/۳۰ می‌باشد.

1-Spike

فصل سوم: بخش تجربی

مقدار سرب اندازه‌گیری شده در آب چاه مجن توسط دستگاه ICP ۷۰-۶۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمده است.

جدول ۳-۲۰: نتایج حاصل از اندازه‌گیری سرب و کادمیم در نمونه‌های حقیقی

نمونه	مقدار سرب اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار کادمیم اضافه شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار سرب اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار کادمیم اندازه‌گیری شده (میکروگرم بر لیتر)	مقدار t	درصد بازیابی
آب شهر شاهرود	-	-	< LOD	< LOD	-	-
	۵۰	۱۰	$49/2 \pm 1/8$	$9/5 \pm 0/25$	۰/۷۷	۹۸/۴
	۱۰۰	۱۰۰	$97/8 \pm 2/2$	$10/2 \pm 1/7$	۳/۴۶	۹۵/۰
	۱۵۰	۵۰	$148/6 \pm 2/7$	$48/8 \pm 1/2$	۱/۷۳	۹۷/۸
	۲۰۰	۲۰۰	$196/5 \pm 3/6$	$20/4 \pm 2/7$	۱/۲۲	۱۰۱/۲
	-	-	$64/3 \pm 1/5$	< LOD	۰/۹۰	۹۹/۰
آب چاه مجن	۵۰	۵۰	$115/2 \pm 1/3$	$48/6 \pm 1/1$	۰/۸۴	۹۷/۶
	۱۰۰	۱۰	$170/5 \pm 2/7$	$10/3 \pm 0/3$	۱/۶۸	۹۸/۲
	۱۵۰	۱۵۰	$218/2 \pm 3/3$	$148/5 \pm 2/6$	۰/۹	۱۰۰/۷
	۲۰۰	۱۰۰	$270/4 \pm 3/5$	$97/4 \pm 2/9$	-	-
	-	-	$115/2 \pm 1/3$	< LOD	۱/۲۰	۱۰۱/۸
۱۰۰	۱۰	$170/5 \pm 2/7$	$10/3 \pm 0/3$	۲/۲	۹۷/۲	
۱۵۰	۱۵۰	$218/2 \pm 3/3$	$148/5 \pm 2/6$	۳/۹۸	۱۰۶/۲	
۲۰۰	۲۰۰	$270/4 \pm 3/5$	$97/4 \pm 2/9$	۱/۷۳	۱۰۳	
-	-	$115/2 \pm 1/3$	< LOD	۱/۸۴	۱۰۲/۶	
-	-	$115/2 \pm 1/3$	< LOD	۱/۰۰	۹۹	
-	-	$115/2 \pm 1/3$	< LOD	۳/۰۲	۱۰۳/۰	
-	-	$115/2 \pm 1/3$	< LOD	۱/۵۵	۹۷/۴	

* مقدار میانگین \pm انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری

فصل چہارم:

بحث و نتیجہ گیری

بحث و نتیجه گیری

۱-۴ اندازه گیری یون های کادمیم و سرب توسط الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوله کربنی، پلیمر پیروکتکول بنفش و بیسموت به روش ولتامتری

برهنه سازی آندی

۱-۱-۴ ارقام شایستگی روش

نتایج حاصل از بررسی منحنی کالیبراسیون در جدول های (۳-۱۴)، (۳-۱۵) و (۳-۱۶) نشان می دهد که در محدوده غلظتی ۲۰۰/۰ - ۱/۰ میکروگرم بر لیتر بین غلظت سرب (II) و سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده و در محدوده غلظتی ۳۰۰/۰ - ۱/۰ میکروگرم بر لیتر بین غلظت کادمیم (II) و سیگنال تجزیه ای اندازه گیری شده رابطه خطی وجود دارد. معادلات مربوطه و مقادیر ضریب همبستگی در بخش (۳-۸) آمده است.

مقدار انحراف استاندارد نسبی برای ۶ اندازه گیری تکراری غلظت های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر نشان داده شده در جدول (۳-۱۷) بیانگر دقت خوب روش است. مقادیر درصد بازیابی نشان داده شده در جدول (۳-۱۷) بیانگر صحت روش است. مقدار حد تشخیص تئوری روش برای سرب برابر ۰/۳۱ و برای کادمیم برابر ۰/۰۹ میکروگرم بر لیتر بدست آمد.

نتایج نشان داده شده در جدول های (۳-۱۸) و (۳-۱۹) بیان می کند که بیشتر کاتیون ها و آنیون ها در اندازه گیری کادمیم و سرب مزاحم نیستند و روش از انتخابگری بالایی برخوردار است.

۲-۱-۴ تجزیه نمونه‌های حقیقی

کاربرد این روش در آنالیز نمونه‌های حقیقی با اندازه‌گیری سرب و کادمیم در نمونه‌های آب شهر شاهرود و آب چاه مجن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده که در جدول (۳-۲۰) آورده شده است، نشان می‌دهد که این روش قادر به اندازه‌گیری سرب و کادمیم در بافت‌های مختلف با صحت و دقت خوبی می‌باشد.

۳-۱-۴ مقایسه روش پیشنهادی با سایر روشها

در این بخش، روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم با برخی روش‌های دیگر که در آن‌ها سرب و کادمیم با استفاده از روش‌های مختلف اندازه‌گیری شده مقایسه شده است.

روش پیشنهادی نسبت به تمام روش‌های گزارش شده ساده‌تر و سریع‌تر است. حد تشخیص روش پیشنهادی از روش‌های در مراجع [۱۵ و ۱۱ و ۲۲ و ۲۷ و ۲۸ و ۳۰] پایینتر است. هم‌چنین روش پیشنهادی نسبت به روش‌های [۲۲ و ۲۳ و ۲۷ و ۲۸ و ۳۰] دارای دامنه خطی وسیع‌تری می‌باشد. در روش [۱۰] از الکتروود جیوه استفاده شده است، از آنجایی که جیوه یک عنصر بسیار سمی و خطرناک برای محیط زیست و انسان است، استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای به جای الکتروود جیوه یک مزیت محسوب می‌شود.

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

جدول ۴-۱: مقایسه روش پیشنهادی برای اندازه گیری سرب و کادمیم با روش های دیگر

مرجع	ناحیه خطی کادمیم (میکروگرم بر لیتر)	ناحیه خطی سرب (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص کادمیم (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص سرب (میکروگرم بر لیتر)	روش اندازه گیری
[۱۰]	-	-	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱	الکتروود فیلم جیوه و تیوسیانات
[۱۱]	۵۰-۵۰۰	۵۰-۵۰۰	۹/۶	۱۶/۶	الکتروود کربن شیشه ای در یک سیستم جریان
[۱۵]	۲۰-۳۱۰	۶۰-۶۰۰	۹/۸	۲/۰	الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با دی استیل دی-اکسیم
[۲۲]	۲-۱۰۰	۲-۱۰۰	۱/۳	۰/۷	الکتروود نانولوله کربنی اصلاح شده با بیسموت
[۲۳]	۱-۲۰	۱-۲۰	۰/۰۸	۰/۱	الکتروود خمیر کربن دویه شده با زئولیت و اصلاح شده با بیسموت
[۲۷]	۱-۲۴	۱-۲۴	۰/۳۵	۰/۲	الکتروودهای اصلاح شده کربن-بیسموت-مونتموریلونیت
[۲۸]	۱-۱۰	۱-۱۰	۵۰	۳۷	الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده توسط ۲-هیدروکسی بنزوئیک اسید دی آزونیم تترا فلوئوروبورات
[۳۰]	۱-۱۰	۱-۱۸	۰/۳۷	۱/۳	فیلم کامپوزیت مبتنی بر زروژل-بیسموت
روش پیشنهادی	۱-۳۰۰	۱-۲۰۰	۰/۰۹	۰/۳۱	الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربنی، پلیمر پیروکتکول بنفش و بیسموت

۴-۱-۴ نتیجه گیری

برای اولین بار مقادیر کم کادمیم و سرب توسط روش ولتامتری برهنه سازی تفاضلی آندی با استفاده از الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله کربنی و پلیمر پلی پیروکتکول بنفش و بیسموت اندازه گیری شده است. روش پیشنهادی به راحتی در آزمایشگاه های معمولی و با صرف هزینه اندک قابل انجام و کنترل است. حد تشخیص روش پیشنهادی از روش های در مراجع [۱۱ و ۱۵ و ۲۲ و ۲۷ و ۲۸ و ۳۰] پایینتر است. هم چنین روش پیشنهادی نسبت به روش های [۲۲ و ۲۳ و ۲۷ و ۲۸ و ۳۰] دارای دامنه خطی وسیع تری می باشد.

۴-۱-۵ آینده نگری

- ۱- اندازه گیری مقادیر کم کادمیم و سرب در نمونه های آب و فاضلاب با روش پیشنهادی .
- ۲- اندازه گیری مقادیر کم کادمیم و سرب با پلیمرهای دیگر طبق روش پیشنهادی.
- ۳- اندازه گیری کاتیون های دیگر با روش پیشنهادی.
- ۴- اندازه گیری مقادیر کم کادمیم و سرب با الکتروود اصلاح شده پیشنهادی به روش ولتامتری برهنه سازی جذب سطحی

منابع:

- [1]- شکرزاده، محمد. بررسی و اندازه‌گیری میزان سرب و کادمیوم در آب. سم‌شناسی پزشکی، دانشکده پزشکی تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ۷۵-۱۳۷۴.
- [2]- Yannai, S., & Sachs, K. M. (1993). Absorption and accumulation of cadmium, lead and mercury from foods by rats. *Food and chemical toxicology*, 31(5), 351-355.
- [3]- World Health Organisation Staff. (1997). Guidelines for drinking-water quality: *Surveillance and control of community supplies* (Vol. 3). World Health Organization.
- [4]- DeMichele, S. J. (1984). Nutrition of lead. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*, 78(3), 401-408.
- [5]- Correia, P. R. M., Oliveira, E. D., & Oliveira, P. V. (2000). Simultaneous determination of Cd and Pb in foodstuffs by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 405(1), 205-211.
- [6] - استاندارد ملی ایران شماره ۱۰۵۳:۱۳۷۶، ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی.
- [7] - American Public Health Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (1915). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 2). American Public Health Association..
- [8]- Fang, Z., Guo, T., & Welz, B. (1991). Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction. *Talanta*, 38(6), 613-619.
- [9]- Chen, H., Jin, J., & Wang, Y. (1997). Flow injection on-line coprecipitation-preconcentration system using copper (II) diethyldithiocarbamate as carrier for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead and nickel in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*, 353(2), 181-188.
- [10]- Fischer, E., & van den Berg, C. M. (1999). Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. *Analytica Chimica Acta*, 385(1), 273-280.
- [11]- Van Staden, J. F., & Matoetoe, M. C. (2000). Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. *Analytica Chimica Acta*, 411(1), 201-207.
- [12]- Pei, J., Tercier-Waeber, M. L., & Buffle, J. (2000). Simultaneous determination and speciation of zinc, cadmium, lead, and copper in natural water with minimum handling and artifacts, by voltammetry on a gel-integrated microelectrode array. *Analytical Chemistry*, 72(1), 161-171.

- [13]- Bonfil, Y., & Kirowa-Eisner, E. (2002). Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. *Analytica Chimica Acta*, 457(2), 285-296.
- [14]- Wu, K., Hu, S., Fei, J., & Bai, W. (2003). Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes. *Analytica Chimica Acta*, 489(2), 215-221.
- [15]- Hu, C., Wu, K., Dai, X., & Hu, S. (2003). Simultaneous determination of lead (II) and cadmium (II) at a diacetyldioxime modified carbon paste electrode by differential pulse stripping voltammetry. *Talanta*, 60(1), 17-24.
- [16]- de Oliveira, M. F., Saczk, A. A., Okumura, L. L., Fernandes, A. P., de Moraes, M., & Stradiotto, N. R. (2004). Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon–mercury-film electrode. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380(1), 135-140.
- [17]- Teixeira Tarley, C. R., Costa Ferreira, S. L., & Zezzi Arruda, M. A. (2004). Use of modified rice husks as a natural solid adsorbent of trace metals: characterisation and development of an on-line preconcentration system for cadmium and lead determination by FAAS. *Microchemical Journal*, 77(2), 163-175.
- [18]- Mamani, M. C. V., Aleixo, L. M., Abreu, M. F. D., & Rath, S. (2005). Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37(4), 709-713.
- [19]- Melek, E., Tuzen, M., & Soylak, M. (2006). Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II) and lead (II) after their solid phase extraction as dibenzylthiocarbamate chelates on Dowex Optipore V-493. *Analytica Chimica Acta*, 578(2), 213-219.
- [20]- Sherigara, B. S., Shivaraj, Y., Mascarenhas, R. J., & Satpati, A. K. (2007). Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode: Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3137-3142.
- [21]- Maranhão, T. D. A., Martendal, E., Borges, D. L., Carasek, E., Welz, B., & Curtius, A. J. (2007). Cloud point extraction for the determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box–Behnken design. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(9), 1019-1027.
- [22]- Hwang, G. H., Han, W. K., Park, J. S., & Kang, S. G. (2008). Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 76(2), 301-308.

- [23]- Cao, L., Jia, J., & Wang, Z. (2008). Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2177-2182.
- [24]- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., & Soylak, M. (2009). Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II), lead (II), palladium (II) and silver (I) in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 1022-1027.
- [25]- Burham, N. (2009). Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-aminoacetylthiophenol modified polyurethaneoam. *Desalination*, 249(3), 1199-1205.
- [26]- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., & Soylak, M. (2009). Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II), lead (II), palladium (II) and silver (I) in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 1022-1027.
- [27]- LUO, L., WANG, X., DING, Y., LI, Q., JIA, J., & DENG, D. (2010). Voltammetric determination of Pb²⁺ and Cd²⁺ with montmorillonite-bismuth-carbon electrodes. *Applied clay science*, 50(1), 154-157.
- [28]- Raghu, G. K., Sampath, S., & Pandurangappa, M. (2012). Chemically functionalized glassy carbon spheres: a new covalent bulk modified composite electrode for the simultaneous determination of lead and cadmium. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(5), 1953-1963.
- [29]- Sohrabi, M. R., Matbouie, Z., Asgharinezhad, A. A., & Dehghani, A. (2013). Solid phase extraction of Cd (II) and Pb (II) using a magnetic metal-organic framework, and their determination by FAAS. *Mikrochimica acta*, 180(7-8), 589-597.
- [30]- Dimovasilis, P. A., & Prodromidis, M. I. (2013). Bismuth-dispersed xerogel-based composite films for trace Pb (II) and Cd (II) voltammetric determination. *Analytica chimica acta*, 769, 49-55.
- [31] - Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (Vol. 2). New York: Wiley.
- [32]- وانگ، ج. (۱۳۸۹) "الکتروشیمی تجزیه‌ای" ترجمه گلابی، م. مجیدی، م. ویرایش سوم، انتشارات دانشگاه تبریز.
- [33] - Macdonald, D. D. (1977). Linear Potential Sweep and Cyclic Voltammetry. *In Transient Techniques in Electrochemistry* (pp. 185-228). Springer US.
- [34] - Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., & Compton, R. G. (Eds.). (1986). *Electrode Kinetics: Principles and Methodology: Principles and Methodology*. 560pp
- [35] - Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702-706.

- [36] – Scholz, F., & Hermes, M. (1999). The determination of the redox state of a dissolved depolariser by cyclic voltammetry in the case of electrochemically reversible systems. *Electrochemistry communications*, 1(8), 345-348.
- [37] - Randies, J. E. B. (1948). Cathod-ray Polarography II. *Trans. Faraday Soc*, 44, 327-338.
- [38] - Nicholson, R. S., & Shain, I. (1964). Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 36(4), 706-723.
- [39] - Laviron, E. (1982). Voltammetric methods for the study of adsorbed species. *Electroanalytical chemistry*, 12, 53-157.
- [40] - Copeland, T. R., & Skogerboe, R. K. (1974). Anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 46(14), 1257A-1268A.
- [41] - Jagner, D. (1983). Computerised flow potentiometric stripping analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2(3), 53-56.
- [42] - DeAngelis, T. P., Bond, R. E., Brooks, E. E., & Heineman, W. R. (1977). Thin-layer differential pulse voltammetry. *Analytical Chemistry*, 49(12), 1792-1797.
- [43] - Wallace, G. G. (1985). Dissolved oxygen: the electroanalytical chemists dilemma. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 4(6), 145-148.
- [44]- Chen, P., & McCreery, R. L. (1996). Control of electron transfer kinetics at glassy carbon electrodes by specific surface modification. *Analytical Chemistry*, 68(22), 3958-3965.
- [45]- Andrieux, C. P., Hapiot, P., & Savéant, J. M. (1990). Ultramicroelectrodes for fast electrochemical kinetics. *Electroanalysis*, 2(3), 183-193.
- [46]- Kennedy, R. T., Huang, L., Atkinson, M. A., & Dush, P. (1993). Amperometric monitoring of chemical secretions from individual pancreatic. beta.-cells. *Analytical chemistry*, 65(14), 1882-1887.
- [47]- Csöregi, E., Gorton, L., & Marko-Varga, G. (1993). Carbon fibres as electrode materials for the construction of peroxidase-modified amperometric biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 273(1), 59-70.
- [48]- Edmonds, T. E. (1985). Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 175, 1-22.
- [49]- Voorhies, J. D., & Adams, R. N. (1958). Voltammetry solid electrodes. Anodic polarography of sulfa drugs. *Analytical Chemistry*, 30(3), 346-350.

- [50]- Švancara, Ivan, et al. "Carbon paste electrodes in the new millennium." *Central European Journal of Chemistry* 7.4 (2009): 598-656.
- [51]- Švancara, I., Vytřas, K., Renger, F., & Smyth, M. R. (1992). Application of carbon paste electrodes in highly methanolic solutions. *Electrochimica Acta*, 37(8), 1355-1361.
- [52]- Salimi, A., & Pourbeyram, S. (2003). Renewable sol–gel carbon ceramic electrodes modified with a Ru-complex for the amperometric detection of l-cysteine and glutathione. *Talanta*, 60(1), 205-214.
- [53]- Engstrom, R. C. (1984). Spatial resolution of electrode heterogeneity using iontophoresis. *Analytical Chemistry*, 56(6), 890-894.
- [54]- Fagan, D. T., Hu, I. F., & Kuwana, T. (1985). Vacuum heat-treatment for activation of glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 57(14), 2759-2763.
- [55]- Wang, J. (1993). Organic-phase biosensors—new tools for flow analysis: a short review. *Talanta*, 40(12), 1905-1909.
- [56]- Besombes, J. L., Cosnier, S., Labbé, P., & Reverdy, G. (1995). A biosensor as warning device for the detection of cyanide, chlorophenols, atrazine and carbamate pesticides. *Analytica Chimica Acta*, 311(3), 255-263.
- [57]- Marty, J. L., Garcia, D., & Rouillon, R. (1995). Biosensors: potential in pesticide detection. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 14(7), 329-333.
- [58]- Cahan, B. D., & Chen, C. T. (1982). The Nature of the Passive Film on Iron II. A-C Impedance Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(3), 474-480.
- [59]- Kaneto, K., Kaneko, M., Min, Y., & MacDiarmid, A. G. (1995). "Artificial muscle": Electromechanical actuators using polyaniline films. *Synthetic Metals*, 71(1), 2211-2212.
- [60]- Wang, Z., Yuan, J., Li, M., Han, D., Zhang, Y., Shen, Y., Ivaska, A. (2007). Electropolymerization and catalysis of well-dispersed polyaniline/carbon nanotube/gold composite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(1), 121-126.
- [61]- Rawal, R., Chawla, S., Chauhan, N., Dahiya, T., & Pundir, C. S. (2012). Construction of amperometric uric acid biosensor based on uricase immobilized on PBNPs/cMWCNT/PANI/Au composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(1), 112-118.
- [62]- Singh, R. P. (2012). Prospects of Organic Conducting Polymer Modified Electrodes: Enzymosensors. *International Journal of Electrochemistry*, (Vol.2012,14pages).
- [63]- Xu, J. J., Zhou, D. M., & Chen, H. Y. (1998). Amperometric determination of ascorbic acid at a

novel 'self-doped' polyaniline modified microelectrode. *Fresenius' journal of Analytical Chemistry*, 362(2), 234-238.

[64]- Trifonov D N and Trifonov V D (1982) *Chemical elements: How they were discovered* (Moscow: MIR Publishers) pp 116-117.

[65]- Song, J., Li, F., Qian, S. X., Li, Y., Peng, W. J., Zhou, J., & Yu, Z. (1994, November). *Dynamical behavior of photoluminescence of fullerene C60*. In Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series (Vol. 2284, pp. 176-182).

[66]- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.

[67]- Wilson, S. R. (2002). Nanomedicine: fullerene and carbon nanotube biology. In Perspectives of Fullerene Nanotechnology (pp. 155-163). *Springer Netherlands*.

[68]- McEnaney, B., Mays, T. J., & Marsh, H. (1989). *Introduction to carbon science*. ed. H. Marsh, 154.

[69] - جهانشاهی. م، (۱۳۸۶) "نانوفناوری مولکولی و نانوفناوری زیستی (تعاملی بین طبیعت و فناوری)" انتشارات دانشگاه مازندران، تهران.

[70]- Li, Y., Ravaioli, U., & Rotkin, S. V. (2006). Metal-semiconductor transition and Fermi velocity renormalization in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(3), 035415.

[71]- Kleiner, A., & Eggert, S. (2001). Band gaps of primary metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63(7), 073408.

[72]- Li, J., Koehne, J. E., Cassell, A. M., Chen, H., Ng, H. T., Ye, Q., Meyyappan, M. (2005). Inlaid Multi-Walled Carbon Nanotube Nanoelectrode Arrays for Electroanalysis. *Electroanalysis*, 17(1), 15-27.

[73] - ذوالفقاری. ع، ذوالفقاری جویا. ح، نصیری ایوانکی. ک، پورحسین. پ، (۱۳۸۶). "نانوتیوپهای کربنی (برهمکنش با سیال)" انتشارات دانشگاه شهید رجایی، تهران.

[74]- فرشیدیان فر. ا، دلیر. ح، شایان. س، (۱۳۸۷) "سنتز، خواص مکانیکی و کاربردهای نانولوله‌های کربنی" چاپ اول، انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد.

[75]- Guz, A. N., Rushchitsky, J. J., & Guz, I. A. (2007). Establishing fundamentals of the mechanics of nanocomposites. *International Applied Mechanics*, 43(3), 247-271.

[76]- Roco M.C., R.S. Williams & P. Alivisatos eds., (1999). 'Nanotechnology research directions'. *US National Science and Technology Council, Washington, D.C.*, (also Kluwer Academic Publishers, Boston, 2000, 316 pp).

- [77]- Scherer, C. (2005). Magnetic Fluids Bibliography(2001-2004). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289, 486-533.
- [78]- Chen, R. S., Huang, W. H., Tong, H., Wang, Z. L., & Cheng, J. K. (2003). Carbon fiber nanoelectrodes modified by single-walled carbon nanotubes. *Analytical chemistry*, 75(22), 6341-6345.
- [79]- گزمه. ا، محمدی. ی، سلیمانی.م، (۱۳۸۵) "تکنولوژی نانولوله‌های کربنی (تولید، تلخیص، عاملی‌سازی و کاربردها)" انتشارات اندیشه ظهور.
- [80]- Rao, C. N. R., & Govindaraj, A. (2008). *Nanotubes and Nanowires*, RSC Nanoscience & Nanotechnology Series. pp537.
- [81]- Dresselhaus, M. S., & Endo, M. (2001). Relation of carbon nanotubes to other carbon materials. In Carbon Nanotubes (pp. 11-28). *Springer Berlin Heidelberg*.
- [82]- Lu, C. (2005). Chungsyng Lu, Yao-Lei Chung, Kuan-Foo Chang. *Water Research*, 39, 1183-1189.
- [83]- Jorio, A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (Eds.). (2008). *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications* (Vol. 111). *Springer*.
- [84]- Ratner M and Ratner D 2003 *Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea* (London: Pearson Education publication).
- [85]- سیم چی. ع، (۱۳۸۷) "آشنایی با نانوذرات (خواص، روش‌های تولید و کاربرد)" چاپ اول، دانشگاه صنعتی شریف، تهران.
- [86]- JORIO, A., DRESSELHAUS, M., & DRESSELHAUS, G. (2008). *Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties & applications* (Topics in applied physics, Vol. 111).
- [87]- شکوه فر. ع، مومنی. ک، (۱۳۸۴)، "مقدمه‌ای بر نانوتکنولوژی" انتشارات نشر گستر، تهران.
- [88]- Akbar, S., & Taimoor, A. A. (2009). Functionalization of carbon nanotubes: Manufacturing techniques and properties of customized nanocomponents for molecular-level technology. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(2), 154-161.
- [89]- Wang, Y. (2011). Simultaneous determination of uric acid, xanthine and hypoxanthine at poly (pyrocatechol violet)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composite film modified electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(2), 614-621.
- [90]- Lau, A. N., & Miller, L. L. (1983). Electrochemical behavior of a dopamine polymer. Dopamine release as a primitive analog of a synapse. *Journal of the American Chemical Society*, 105(16), 5271-5277.

- [91]- Tallman, D. E., & Wallace, G. G. (1997). Preparation and preliminary characterization of a poly (4-vinylpyridine) complex of a water-soluble polyaniline. *Synthetic Metals*, 90(1), 13-18.
- [92]- Bartlett, P. N., & Wallace, E. N. K. (2000). The oxidation of β -nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) at poly (aniline)-coated electrodes: Part II. Kinetics of reaction at poly (aniline)-poly (styrenesulfonate) composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 486(1), 23-31.
- [93]- Santos, J., & Smyth, M. (1998). Mercury-free anodic stripping voltammetry of lead ions using a PVS-doped polyaniline modified glassy carbon electrode. *Analytical Communications*, 35(10), 345-348.
- [94]- Chen, Y. H., Wu, J. Y., & Chung, Y. C. (2006). Preparation of polyaniline-modified electrodes containing sulfonated polyelectrolytes using layer-by-layer techniques. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(4), 489-494.
- [95]- Masdarolomoor, F., Innis, P. C., & Wallace, G. G. (2008). Electrochemical synthesis and characterization of polyaniline/poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites. *Electrochimica Acta*, 53(12), 4146-4155.
- [96]- Masdarolomoor, F., Innis, P. C., Ashraf, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2006). Nanocomposites of Polyaniline/Poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid). *Macromolecular Rapid Communications*, 27(23), 1995-2000.
- [97]- Diaz, A., Vallejo, J. M., & Duran, A. M. (1981). [Pt] polypyrrole: a new organic electrode material. *IBM. Journal of Research and Development*, 25(1), 42-50.
- [98]- Chang, H., Yuan, Y., Shi, N., & Guan, Y. (2007). Electrochemical DNA biosensor based on conducting polyaniline nanotube array. *Analytical Chemistry*, 79(13), 5111-5115.
- [99]- Kadirgan, F., Ficicioglu, F., & Becerik, I. (1998). Electrocatalytic properties of platinum doped polyaniline and polypyrrole electrodes. *Turkish Journal of Chemistry*, 22, 91-95.
- [100]- Barbosa, E. F., Molina, F. J., Lopes, F. M., García-Ruiz, P. A., Caramori, S. S., & Fernandes, K. F. (2012). Immobilization of peroxidase onto magnetite modified polyaniline. *The Scientific World Journal*, 2012.
- [101]- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., & Taheri, A. (2011). Determination of cyanide in wastewaters using modified glassy carbon electrode with immobilized silver hexacyanoferrate nanoparticles on multiwall carbon nanotube. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 255-261.
- [102]- Golabi, S. M., Zare, H. R., & Hamzehloo, M. (2001). Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a pyrocatechol violet (PCV) chemically modified electrode. *Microchemical Journal*, 69(2), 13-23.
- [103]- Zhang, W., Liu, Z., Zhu, S., Chen, J., & Xu, G. (2010). Electrochemical stripping analysis of cadmium on tantalum electrode. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1291-1293.

ABSTRACT

The performance of glassy carbon electrodes (GCEs) coated with poly(pyrocatechol violet) -multiwalled carbon nanotube (MWCNT-CO-PCV) composite was investigated in the simultaneous determination of cd^{2+} and pb^{2+} ions in a 0.1 M acetate buffer solution at $\text{pH}=5.0$ using Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). The presence of the bismuth film improves the sensitivity and reproducibility of electrode. It was found that the MWCNT-CO-PCV coated electrode shows a better performance than the bare GCEs. Several parameters such as pH, deposition potentials, deposition time, sweep rate and pulse amplitude affecting the stripping current response were investigated and optimized. Under optimal conditions, the electrode showed a good linear response to cd^{2+} and Pb^{2+} in the concentration range of $1.0 - 300.0 \mu\text{g.L}^{-1}$ and $1.0 - 200.0 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively. The detection limits were $0.09 \mu\text{g.L}^{-1}$ for cd^{2+} and $0.327 \mu\text{g.L}^{-1}$ for pb^{2+} . The effects of interferences ions were studied and it was found that the sensor has least interference from most of the common ions due to specific and selective interaction of the modifier functionalities with lead and cadmium ions. The response of the electrode remained constant for at least 3 weeks of successive operation. The proposed method was applied for simultaneous determining cd^{2+} and pb^{2+} contents in real water samples.

Keywords: Stripping voltammetry ,Pyrocatechol violet , multi-walled carbon nanotube, Bismuth film, Cadmium, Lead



Shahrood university of Technplogy

Faculty of Chemistry

M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

**Investigation on the performance of glassy carbon electrode
modified with conductive polymers as a voltametric sensor for
cadmium determenation as an environmental pollutant**

Hossein Kouhestani

Suervisor:

Mansour Arab Chamjanghali

Date: September 2013