

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش تجزیه

اندازه‌گیری مقادیر کم مولی‌بند با استفاده از روش ولتامتری عاری‌سازی

جذب سطحی

نگارش:

حمیدرضا صباغیان

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم‌جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

اسفند ۱۳۸۵

تاریخ :

شماره :

پیوست :

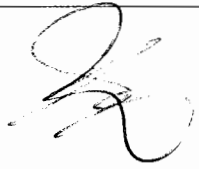

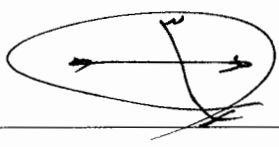


کد: FR/EA/15

شماره ویرایش: صفر

فرم شماره ۱۲- فرم تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر
در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد (به فارسی)

اعضای هیئت داوران نسخه نهائی پایان نامه آقای حمیدرضا صباغیان

تحت عنوان : اندازه گیری مقادیر کم مولیبدن با استفاده از روش ولتامتری عاری سازی جذبی
را از نظر فرم و محتوی بررسی نموده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد پیشنهاد می کنند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیات داوران
	استادیار	منصور عرب چم جنگلی	۱- استاد راهنما
	استادیار	قدمعلی باقریان دهقی	۲- استاد مشاور
	استادیار	اسماعیل سلیمانی	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	مرتضی عتباتی	۴- استاد ممتحن
	استادیار	ناصر گودرزی	۵- استاد ممتحن

تقدیم بہ

پدر و مادر عزیزہ

و

ہدیسر مہربانہ

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خدای را که مرا مورد لطف و عنایتش قرار داد تا به کمک بزرگوارانی که به گونه‌های مختلف مرا یاری نمودند، این تحقیق انجام شد. از این رو ضمن تقدیر و تشکر از این عزیزان، توفیق روز افزون آنان را از ایزد یکتا خواستارم.

بدین وسیله از زحمات بی‌دریغ استاد گرانقدر دکتر منصور عرب و استاد مشاور ارجمند دکتر باقریان که با رهنمودهای ارزشمندشان مرا در انجام هرچه بهتر این پایان‌نامه یاری فرمودند، صمیمانه تشکر و سپاسگزاری می‌نمایم.

همچنین از اساتید محترم آقایان دکتر عتباتی و دکتر گودرزی که زحمت داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از آقایان مهندس کلی و قربانیان و سرکار خانم برنجی که در این مدت از هیچ‌گونه کمکی دریغ نکردند، تشکر می‌نمایم.

در پایان از کلیه دوستان و عزیزانی که مرا در انجام این پایان‌نامه یاری نموده‌اند، صمیمانه سپاسگزارم و برایشان آرزوی موفقیت دارم.

اندازه‌گیری مقادیر کم مولیبدن با استفاده از روش ولتامتری عاری‌سازی جذب سطحی

چکیده:

در این پایان نامه یک روش انتخابی برای اندازه‌گیری مقادیر کم مولیبدن با استفاده از روش ولتامتری عاری‌سازی جذبی کاتدی ارائه شده است. روش بر پایه جذب کمپلکس مولیبدن (VI)- پیروکاتکول بنفش-کروم (III) بر روی الکتروود قطره آویزان جیوه و کاهش کمپلکس جذب شده به وسیله روش پلاروگرافی تفاضلی می‌باشد. جریان احیاء به وسیله اضافه کردن مقدار بسیار کمی از دی‌کرومات افزایش پیدا می‌کند. تاثیر پارامترهای شیمیایی و دستگاهی بر روی حساسیت روش مورد بررسی قرار گرفتند و بهینه شدند. در شرایط بهینه حد تشخیص روش برابر با 0.2 نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد. رابطه بین جریان پیک و غلظت مولیبدن در گستره غلظتی $70-110$ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن خطی می‌باشد. انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظتهای 25 و 40 نانوگرم بر میلی‌لیتر به ترتیب برابر با $1/5$ و $1/4$ درصد می‌باشد. روش ارائه شده برای اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه های حقیقی و سنتزی با موفقیت به کار برده شده است.

کلمات کلیدی: مولیبدن، ولتامتری عاری‌سازی، پیروکاتکول بنفش، کروم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
الف.....	تقدیم.....
ب.....	تشکر و قدردانی.....
ج.....	چکیده.....
د.....	فهرست مطالب.....
ح.....	فهرست جداول.....
ط.....	فهرست اشکال.....
۱.....	فصل اول - اهمیت و کاربردهای مولیبدن.....
۱.....	۱-۱- مولیبدن.....
۱.....	۲-۱- خواص.....
۲.....	۳-۱- منابع طبیعی.....
۲.....	۴-۱- مصارف عمده مولیبدن.....
۲.....	۱-۴-۱- آلیاژها.....
۲.....	۲-۴-۱- کاتالیزور.....
۲.....	۳-۴-۱- مصارف شیمیایی.....
۲.....	۴-۴-۱- شیشه سازی.....
۳.....	۵-۱- تاثیرات زیست محیطی.....
۳.....	۶-۱- بیماری‌های ناشی از قرار گیری در معرض مولیبدن.....
۳.....	۷-۱- پساب.....
۳.....	۸-۱- گازهای متصاعد شده.....
۴.....	۹-۱- مسمومیت زایی.....

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴.....	۱۰-۱- تغذیه انسان.....
۴.....	۱۱-۱- بیولوژی.....
۵.....	۱۲-۱- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری مولیبدن.....
۵.....	۱-۱۲-۱- کارهای انجام شده به روش ولتامتری عاری سازی جذبی بر روی الکتروود قطره آویزان جیوه.....
۱۲.....	۱-۱۲-۲- کارهای انجام شده با استفاده از سایر روشها.....
۲۰.....	فصل دوم- تئوری.....
۲۰.....	۱-۲- پلاروگرافی.....
۲۱.....	۱-۱-۲- روش های حساس پلاروگرافی.....
۲۱.....	۱-۱-۱-۲- پلاروگرافی با نمونه برداری از جریان-تست پلاروگرافی.....
۲۳.....	۲-۱-۱-۲- پالس پلاروگرافی نرمال و تفاضلی.....
۲۶.....	۲-۲- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل.....
۲۸.....	۳-۲- ولتامتری چرخه ای.....
۳۰.....	۱-۳-۲- تفسیر داده های ولتامتری چرخه ای.....
۳۰.....	۱-۱-۳-۲- سیستم های برگشت پذیر.....
۳۱.....	۲-۱-۳-۲- سیستم های برگشت ناپذیر.....
۳۲.....	۳-۱-۳-۲- سیستم های شبه برگشت پذیر.....
۳۳.....	۴-۲- فرایندهای سطح.....
۳۳.....	۱-۴-۲- جذب سطحی.....
۳۸.....	۵-۲- تجزیه با عاری سازی.....
۳۸.....	۱-۵-۲- ولتامتری با عاری سازی آندی.....
۴۲.....	۲-۵-۲- ولتامتری با عاری سازی کاتدی.....
۴۳.....	۳-۵-۲- ولتامتری با عاری سازی جذب سطحی.....

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۴۵.....	۶-۲- ظروف آزمایشی الکتروشیمیایی
۴۶.....	۷-۲- حذف اکسیژن.....
۴۷.....	۸-۲- دستگاهوری.....
۴۸.....	۹-۲- الکتروودکار.....
۴۹.....	۱-۹-۲- الکترودهای جیوه
۵۱.....	فصل سوم- قسمت تجربی.....
۵۱.....	۱-۳- اندازه گیری مولیبدن به روش ولتامتری عاری سازی جذب سطحی در حضور پیروکاتکول بنفش.....
۵۲.....	۲-۳- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها.....
۵۲.....	۳-۳- وسایل و دستگاههای لازم.....
۵۳.....	۴-۳- ولتاموگرام.....
۵۳.....	۵-۳- بررسی و بهینه سازی عوامل موثر بر حساسیت روش اندازه گیری مولیبدن.....
۵۵.....	۱-۵-۳- بررسی اثر pH.....
۵۸.....	۲-۵-۳- بررسی اثر پتانسیل تغلیظ.....
۶۰.....	۳-۵-۳- بررسی اثر غلظت کروم.....
۶۴.....	۴-۵-۳- بررسی اثر غلظت پیروکاتکول بنفش.....
۶۶.....	۵-۵-۳- بررسی سرعت روبش.....
۶۶.....	۶-۵-۳- بررسی زمان تغلیظ.....
۶۹.....	۶-۳- شرایط بهینه.....
۷۱.....	۷-۳- رسم منحنی کالیبراسیون.....
۷۲.....	۸-۳- روش پیشنهادی برای اندازه گیری مولیبدن.....
۷۳.....	۹-۳- دقت و صحت روش.....
۷۴.....	۱۰-۳- حد تشخیص روش.....

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۷۵.....	۱۱-۳ - بررسی اثر مزاحمتها در اندازه گیری مولیدن.....
۷۶.....	۱۲-۳ - کاربرد روش.....
۷۹.....	فصل چهارم - بحث و نتیجه گیری.....
۷۹.....	۱-۴ - سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده.....
۸۰.....	۲-۴ - بررسی رفتار الکتروشیمیایی گونه های موجود در محلول.....
۸۰.....	۱-۲-۴ - مطالعه سیستم الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری پالسی ديفرانسیلی
۸۳.....	۲-۲-۴ - مطالعه سیستم الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای.....
۸۵.....	۳-۴ - بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی.....
۸۸.....	۴-۴ - ارقام شایستگی روش.....
۸۹.....	مراجع.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۳): مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه.....	۵۱
جدول (۲-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر pH.....	۵۴
جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی نوع الکترولیت حامل.....	۵۵
جدول (۴-۳): نتایج بدست آمده برای بررسی غلظت الکترولیت حامل.....	۵۷
جدول (۵-۳): نتایج حاصل از بررسی پتانسیل تغلیظ.....	۵۹
جدول (۶-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت کروم.....	۶۱
جدول (۷-۳): نتایج بدست آمده از بررسی غلظت پیروکانکول بنفش.....	۶۳
جدول (۸-۳): نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش.....	۶۶
جدول (۹-۳): نتایج حاصل از بررسی زمان تغلیظ.....	۶۸
جدول (۱۰-۳): ارقام عددی مربوط به تغییرات جریان به اندازه تغییرات غلظت مولیبدن.....	۷۱
جدول (۱۱-۳): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی.....	۷۳
جدول (۱۲-۳): بررسی اثر گونه های خارجی و نسبت آنها در محیط واکنش.....	۷۵
جدول (۱۳-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری مولیبدن در یونجه.....	۷۶
جدول (۱۴-۳): نتایج حاصل از اندازه گیری مولیبدن در آب شهر و آلیاژهای سنتزی.....	۷۷

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۲۰	شکل (۱-۲): پلاروگرام محلول 10^{-2} مولار Ti^{3+}
۲۱	شکل (۲-۲): تغییرات، الف) مساحت الکتروود، ب) جریان فارادی، ج) جریان خازنی و د) جریان الکترولیز در طول عمر چند قطره متوالی در پلاروگرافی.....
۲۲	شکل (۳-۲): dc_{last} پلاروگرام محلولی از 10^{-4} مولار Pb^{2+} در الکترولیت حامل ۰/۰۱ مولار KNO_3
۲۴	شکل (۴-۲): برنامه پتانسیل بکار رفته (بالا) و پلاروگرام های بدست آمده (پایین) برای پالس پلاروگرافی نرمال (الف) و تفاضلی (ب).....
۲۷	شکل (۵-۲): الف) نمایشی از تحول تدریجی لایه انتشار در جریان روش L.S.V، ب) ولتاموگرام بدست آمده برای محلول 10^{-4} مولار Cd^{2+} در نیترات پتاسیم ۰/۱ مولار، سرعت روبش پتانسیل 100 mVs^{-1}
۲۸	شکل (۶-۲): علامت تحریک پتانسیل-زمان در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای.....
۲۹	شکل (۷-۲): نمونه‌ای از ولتاموگرام چرخه‌ای برای یک فرایند برگشت پذیر.....
۳۱	شکل (۸-۲): ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای فرایندهای اکسایش کاهش (الف) برگشت ناپذیر و (ب) شبه برگشت پذیر.....
۳۴	شکل (۹-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای نظری برای احیای O جذب سطحی شده و اکسیداسیون مجدد محصول در حالتی که اولاً انرژی آزاد جذب سطحی O و R با هم برابر باشند و ثانیاً جذب سطحی از ایزوترم لانگمور تبعیت کند.....
۳۵	شکل (۱۰-۲): ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نظری برای احیای O وقتی که الف) O به شدت جذب سطحی می‌شود ب) R به شدت جذب سطحی می‌شود.....
۳۶	شکل (۱۱-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای برای الکتروود Pt در H_2SO_4 یک مولار.....
۳۷	شکل (۱۲-۲): اثر جذب سطحی ضعیف محصول در منحنی (ب) نشان داده شده است. منحنی (الف) پاسخ سیستم برگشت پذیر ساده می‌باشد.....

عنوان

صفحه

- شکل (۲-۱۳): ولتامتری با عاری سازی آندی: الف) برنامه پتانسیل زمان، ب) ولتاموگرام حاصل..... ۳۹
- شکل (۲-۱۴): گرادیان غلظتی فلز در الکتروود لایه نازک جیوه و محلول مجاور آن در طول مرحله عاری سازی..... ۴۰
- شکل (۲-۱۵): ولتاموگرام‌های با عاری سازی 2×10^{-7} مولار از Cd^{2+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} در الف) الکتروود لایه نازک جیوه و ب) الکتروود قطره جیوه آویزان..... ۴۱
- شکل (۲-۱۶): ولتاموگرام م با عاری سازی برای آثار پدید در آب دریا..... ۴۲
- شکل (۲-۱۷): مراحل تجمع و عاری سازی در اندازه گیری‌های به عاری سازی پس از جذب سطحی یک یون فلزی (M^{n+}) در حضور یک عامل کی لیت کننده مناسب (L)..... ۴۳
- شکل (۲-۱۸): نمودار طرح گونه یک ظرف آزمایشی برای اندازه گیری ولتامتری، الکتروودها در سوراخ های درپوش ظرف قرار گرفته‌اند..... ۴۵
- شکل (۲-۱۹): نمودار طرح گونه یک پتانسیوستای سه الکتروودی..... ۴۷
- شکل (۲-۲۰): محدوده پتانسیل قابل دسترس برای الکتروودهای پلاتین، جیوه و کربن در الکتروولیت‌های حامل مختلف..... ۴۷
- شکل (۳-۱): ساختار گسترده لیگاند پیروکاتکول بنفش..... ۵۰
- شکل (۳-۲): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای محلولهای حاوی: (A) کروم(VI) 0.16 میکروگرم بر میلی لیتر، پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-6}$ مولار و (B) A به اضافه مولیبدن(VI) 50 نانوگرم بر میلی لیتر (B) در بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$ ۵۳
- شکل (۳-۳): بررسی اثر pH محیط..... ۵۶
- شکل (۳-۴): اثر غلظت الکتروولیت حامل..... ۵۸
- شکل (۳-۵): اثر پتانسیل تغلیظ..... ۶۰
- شکل (۳-۶): اثر غلظت کروم..... ۶۲
- شکل (۳-۷): اثر غلظت پیروکاتکول بنفش..... ۶۴

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
شکل (۳-۸): اثر سرعت روبش.....	۶۷
شکل (۳-۹): اثر زمان تغلیظ.....	۶۹
شکل (۳-۱۰): منحنی کالیبراسیون.....	۷۲
شکل (۴-۱): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای مولیدن (VI) ۵۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر (منحنی A)، PCV $1/25 \times 10^{-6}$ مولار (منحنی B) و مولیدن-PCV (منحنی C) در بافر فتالاتی.....	۷۹
شکل (۴-۲): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای: مولیدن (VI) ۵۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر و کروم (VI) ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر منحنی (A)، کروم (VI) ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر منحنی (B)، کروم (VI) ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر - $1/25 \times 10^{-6}$ مولار PCV منحنی (C) و کروم (VI) ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر - $1/25 \times 10^{-6}$ مولار PCV و ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر مولیدن منحنی (D) در بافر فتالاتی با pH=۴/۵ و غلظت $1/25 \times 10^{-3}$ مولار.....	۸۰
شکل (۴-۳): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای ۰ ثانیه منحنی (a)، ۲۰ ثانیه منحنی (b) و ۴۰ ثانیه منحنی (c) تغلیظ نمونه بر روی قطره جیوه.....	۸۲
شکل (۴-۴): ولتاموگرام چرخه ای برای PCV $1/25 \times 10^{-6}$ مولار منحنی (A)، ۲۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر مولیدن منحنی (B)، ۲۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر مولیدن و PCV $1/25 \times 10^{-6}$ مولار منحنی (C) و ۲۰/۰ نانوگرم بر میلی لیتر مولیدن - PCV $1/25 \times 10^{-6}$ مولار و کروم (VI) ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر در بافر فتالاتی با pH=۴/۵.....	۸۳
شکل (۴-۵): ولتاموگرام چرخه ای محلول نمونه در سرعت های روبش متفاوت.....	۸۴

فصل اول

اهمیت و کاربردهای مولیبدن

۱-۱- مولیبدن

مولیبدن یکی از عناصر مهم شیمیایی، با نشانه Mo، دارای عدد اتمی ۴۲ و وزن اتمی ۹۵/۹۴ می‌باشد. این عنصر در سال ۱۷۷۸ میلادی توسط شیل^۱ در مولیبدنیت، مهمترین ماده معدنی مولیبدن کشف گردید. مولیبدن فلزی خاکستری، سنگین (سنگینی ویژه ۱۰/۲ در $C^{\circ} 20$)، سخت، دیر گداز (نقطه ذوب $C^{\circ} 2622 \pm 10$) است که از آن در لامپهای اشعه X و لامپهای قویاً تخلیه شده الکترونی استفاده می‌شود. همچنین از این عنصر به عنوان یک جزء ساختمانی در ساخت قطعات دیر گداز مورد مصرف در درجات حرارت زیاد استفاده می‌شود. از طرف دیگر مولیبدن به عنوان یک عنصر مهم در ساخت آلیاژها می‌تواند صفاتی همانند سختی و مقاومت در برابر خوردگی را در آلیاژهای آهنی و غیر آهنی حاوی مولیبدن، ایجاد نماید [۱].

۱-۲- خواص

مولیبدن یکی از عناصر واسطه و یکی از عناصر گروه VI B جدول تناوبی است. این عنصر در ترکیبات گوناگون خود دارای اعداد اکسایش +۲، +۳، +۴، +۵، +۶ و عدد کنوردیناسیونی ۴ یا ۶ می‌باشد. مولیبدن در ترکیبات خود (با عدد اکسایش کمتر) به آسانی و به صورت تسهیم نامتناسب به ترکیبات با عدد اکسایش بالاتر و پایین تر تبدیل می‌گردد و این موضوع آن چنان فراگیر است که ترکیبات شیمیایی خالص مولیبدن با عدد اکسایش پایین، کمیابند. علاوه بر اینها ترکیبات مولیبدن به شدت نسبت به رطوبت حساسند و در اثر رطوبت هیدرولیز شده به ترکیبات اکسی، هیدروکسی و یا هیدراتهای کنوردینانس شده تبدیل می‌شوند.

^۱ K. W. Scheele

۱-۳- منابع طبیعی

از سال ۱۹۵۲ میلادی کشور ایالات متحده آمریکا تولید کننده حدود ۸۵٪ مولیبدن جهان بوده است. بقیه تولید، تقریباً در اختیار کشورهای نیم کره غربی است. تولید جهانی در حال نوسان بوده و سالیانه به حدود ۳۰-۴۰ میلیون کیلوگرم بالغ می‌شود. تا کنون حدود ۱۴ نوع از کانیهای این عنصر شناخته شده‌اند که از آن میان دو ماده با نامهای مولیبدنیت^۱ به فرمول MoS_2 و پاولیت^۲ به فرمول CaMoO_4 از اهمیت بیشتری برخوردارند. ماده کانی پاولیت که همراه شیلیت^۳ (مهمترین ماده کانی تنگستن) یافت می‌شود را می‌توان همراه با مراحل استخراج تنگستن، بازیافت کرد [۲].

۱-۴- مصارف عمده مولیبدن:

۱-۴-۱- آلیاژها:

۹۰٪ مولیبدن در تهیه آلیاژهای با مقاومت بالا و فولادهای ویژه استفاده می‌شود که در صنایع مربوط به سرعت های زیاد، ضد زنگ، آلیاژهای مخصوص، صنایع هوایی، در فضاپیما و بخشهای موشک و ریخته گری استفاده می‌شود.

۱-۴-۲- کاتالیزور:

مولیبدن به عنوان یک کاتالیزور در صنعت نفت به منظور جداسازی سولفورهای آلی از محصولات نفتی استفاده می‌شود.

۱-۴-۳- مصارف شیمیایی:

مولیبدن به عنوان رنگدانه از قرمز- زرد تا نارنجی و قرمز روشن در رنگ سازی، جوهرها، پلاستیک‌ها و صنایع لاستیک استفاده می‌شود. مولیبدن دی سولفید یک روان کننده (روغن) و گریس خوب در دماهای بالاست.

۱-۴-۴- شیشه سازی:

مولیبدن در مقابل خوردگی به وسیله بیشتر شیشه ها مقاوم است و لذا بعنوان ماده الکترودی در کوره های ذوب شیشه بکار برده می‌شود. شیشه هایی که در چنین کوره هایی تهیه می‌شوند از

¹ Molybdenite

² Powellite

³ Scheelite

کیفیت بالاتری نسبت به شیشه های تولید شده در کوره های سوختی برخوردار هستند و همچنین فرایند تولید شیشه با استفاده از مولیبدن مقبولیت زیست محیطی بیشتری دارد.

۱-۵- تأثیرات زیست محیطی:

غبارهای مولیبدن و مواد مرکب حاوی مولیبدن اگر به صورت ماده خوراکی خورده شوند و یا استنشاق شوند (مانند اکسید ۳ ظرفیتی مولیبدن و مولیبدات محلول در آب) ممکن است مسمومیت جزئی ایجاد کند. تستهای آزمایشگاهی مولیبدن در مقایسه با فلزات سنگین، نشان می‌دهد که مولیبدن فلزی با خاصیت مسموم کنندگی نسبتاً کم است.

۱-۶- بیماری های ناشی از قرار گیری در معرض مولیبدن:

بیماریهای کبدی، زخم معده، اسهال، تشنج، نابینایی، لاغری، بیماری نازکی استخوان و در نهایت نارسایی قلبی از بیماری های ناشی از قرار گیری در معرض مولیبدن می‌باشد. مولیبدن باعث کاهش رشد در پستانداران از جمله انسان می‌شود. تاکنون هیچ گونه مسمومیت حاصل از معدن کاری و فرآوری مولیبدن گزارش نشده است.

۱-۷- پساب:

ترکیبات محلول مولیبدن هنگام ورود به آب شیرین، آب شور یا وسایل تصفیه فاضلاب می‌تواند مسمومیت کم تا متوسط ایجاد کند. در ایالات متحده دستورالعمل‌هایی برای مولیبدن در برخی گروه‌های صنعتی وضع شده است. این دستورالعمل‌ها مربوط به صنعت بوده و ارتباطی با مسمومیت ندارند. محاسبه میزان تخلیه مولیبدن در پساب‌ها بر اساس نرخ تولید در فرایند مربوطه انجام می‌شود. تاکنون هیچگونه محدودیتی در مورد تخلیه صنعتی مولیبدن و همچنین هیچ استاندارد در زمینه مولیبدن موجود در آب شرب و آب رودخانه وضع نشده است.

۱-۸- گازهای متصاعد شده:

ترکیبات مولیبدن بعنوان اجزاء گازهای خروجی فرایند در نظر گرفته نمی‌شوند. کنترل ترکیبات مولیبدن در گازهای خروجی توسط ابزارهای استاندارد صورت می‌گیرد. حد مجاز ترکیبات نامحلول مولیبدن در کارگاههای ایالات متحده ۱۰ میلی گرم بر متر مکعب تعیین شده است. در حالیکه حد مجاز ترکیبات محلول مولیبدن ۵ میلی گرم بر متر مکعب است. در کشورهای دیگر این حدود ممکن

است متفاوت باشد. در قوانین ایالات متحده، تری اکسید مولیبدن، بعنوان یک ماده شیمیایی مسمومیت زا محسوب می‌شود.

۱-۹- مسمومیت زایی:

ترکیبات مولیبدن، چه از نظر تاثیرات کلینیکی مشاهده شده و چه از نظر آسیب شناسی بافت-ها، مسمومیت کمی را موجب می‌شوند. بعنوان مثال خوردن و یا استنشاق دی سولفید مولیبدن غیر محلول و مولیبدات کلسیم غیر محلول توسط موش صحرایی یا خوکچه هندی، منجر به بروز مسمومیت نمی‌شود.

۱-۱۰- تغذیه انسان:

مولیبدن یک عنصر ردیاب مهم است. گیاهان بنشنی. جهت تثبیت باکتریایی نیتروژن، به مولیبدن نیاز دارند. در حیوانات و انسانها این عنصر بعنوان کوفاکتور آنزیم های اکسیداز زانتین^۱ (که زانتین را با اسید اوره، اکسید می کند) و اکسیداز آلدهید، عمل می‌کند. تقریباً ۷۵-۲۵ درصد مولیبدن موجود در رژیم غذایی توسط دستگاه هاضمه جذب شده و به سرعت توسط ادرار دفع می‌گردد. نیمه عمر بیولوژیک این عنصر برای انسان بدرستی تعیین نشده است، اما بیشتر مولیبدن جذب شده در طول چند روز یا یک هفته دفع می‌شود. داده های حاصل از بررسی حیوانات نشان می‌دهند که متابولیسم ترکیبات مولیبدن با متابولیسم ترکیبات مس و گوگرد ارتباط تنگاتنگ دارند. در ایالات متحده میزان طبیعی ورودی مولیبدن از طریق تغذیه در حدود ۵۰۰-۱۰۰ میلی گرم در روز تخمین زده شده است. در سبزیجات پهن برگ، تمرکز مولیبدن بالاست و حبوبات با ریشه قابل خوردن، مولیبدن کمی دارند (۱ میلی گرم وزن مرطوب). تا کنون مطالعاتی در مورد تجمع مولیبدن در بدن انسان و یا حیوانات در طول چرخه زندگی صورت نگرفته است.

۱-۱۱- بیولوژی:

گیاهان نیاز بسیار کمی به مولیبدن دارند و گاهی گیاهان به علت کاهش مولیبدن در خاک بدون میوه می‌شوند. عموماً مولیبدن موجود در گیاهان و جانوران در حد میکروگرم بر میلی لیتر است. در گیاهان، مولیبدن از طریق اثبات نیتروژن و احیا نیترات و در جانوران مولیبدن از کاهش پیورین^۲ و

^۱ Xanthine oxidase

^۲ Purine

تشکیل اسید اوریک ایجاد می‌شود. در بیشتر جانوران، اضافه کردن مقدار کمی مولیبدن به رژیم غذایی، باعث افزایش رشد می‌شود. مولیبدن در رژیم غذایی گیاهی بسیار مهم است و در برخی آنزیم‌ها مانند اکسیداز زانتین یافت می‌شود.

۱-۱۲- مروری بر کارهای انجام شده در زمینه اندازه گیری مولیبدن

۱-۱۲-۱- کارهای انجام شده به روش ولتامتری عاری سازی جذبی بر روی الکتروود قطره

آویزان جیوه

وان دن برگ^۱ و همکارانش در سال ۱۹۸۵ [۳]، مولیبدن (VI) را به روش ولتامتری عاری سازی جذبی در آب دریا اندازه گیری کردند. یون مولیبدن (VI) توسط عامل کمپلکس کننده ۸-هیدروکسی کینولین^۲ (اکسین) تشکیل کمپلکس داده و بر روی الکتروود قطره جیوه آویزان جذب سطحی شده است. احیای کمپلکس جذب سطحی شده به روش ولتامتری پالس تفاضلی انجام گردیده است. پتانسیل تغلیظ ۰/۲- ولت (نسبت به الکتروود کالومل اشباع (SCE)^۳) و زمان تغلیظ ۶۰ ثانیه به عنوان شرایط بهینه انتخاب شده اند. حد تشخیص ۴ نانو مولار گزارش شده است.

فاگ^۴ و همکارانش در سال ۱۹۸۸ [۴]، مولیبدن (VI) را به روش عاری سازی جذبی در محیط اسید فسفریک اندازه گیری کردند. مولیبدن (VI) در محیط اسید فسفریک (pH=۲) تشکیل ترکیب ۲،۱ مولیبدو فسفریک اسید^۵ می‌دهد و کمپلکس مربوطه بر روی الکتروود قطره آویزان جیوه جذب سطحی می‌شود. برای زمان تغلیظ ۱ دقیقه حد تشخیص $5/6 \times 10^{-9}$ مولار بدست آمده است.

در سال ۱۹۸۹ وان دن برگ و همکارانش [۵]، موفق به اندازه گیری مولیبدن در آب دریا به روش ولتامتری عاری سازی کاتدی شدند. این روش بر پایه جذب سطحی کمپلکس مولیبدن (VI)- تروپولون^۶ بر روی الکتروود قطره آویزان جیوه و احیای مولیبدن (VI) به مولیبدن (V) می‌باشد. پیک احیای مربوط به این کمپلکس در پتانسیل ۰/۴۴ ولت مشاهده شده است. غلظت بهینه تروپولون برابر

¹ G. Van den berg

² 8-hydroxy quinoline

³ Saturated Calomel Electrode

⁴ Arnold G. Fogg

⁵ 1-2 molybdophosphoric acid

⁶ Tropolone

با ۲ میکرومولار، pH بهینه برابر با ۲ و پتانسیل تغلیظ ۰/۲- ولت می‌باشد. حد تشخیص روش برای زمان تغلیظ ۶۰ ثانیه برابر با ۰/۱ نانو مولار گزارش شده است.

کاراکاپلان^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۲ [۶]، موفق به اندازه‌گیری یون مولیبدات در حد مقادیر بسیار کم شدند. روش به کار برده شده، ولتامتری عاری سازی جذبی در حضور لیگاند ۲و۵- دی کلرو- ۳و۶ دی هیدروکسی- ۱-۴- بنزو کینون^۲ می‌باشد. در روش مذکور یون مولیبدن (VI) با کلرانلیک اسید^۳ واکنش داده و کمپلکس مربوطه در پتانسیل تغلیظ ۰/۲- ولت (در مقایسه با الکترو د Ag/AgCl) و pH برابر با ۲/۷ روی سطح الکترو د جیوه جذب سطحی می‌شود. پیک عاری سازی کاتدی در پتانسیل ۰/۶- ولت ظاهر شده است. حد تشخیص ۰/۰۲ نانوگرم بر میلی لیتر برای زمان تغلیظ ۵ دقیقه گزارش شده است. میزان انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۰/۱ نانوگرم بر میلی لیتر برابر ۶/۶٪ گزارش شده است.

یوکوی^۴ و همکارانش در سال ۱۹۹۲ [۷]، روش ولتامتری عاری سازی کاتالیتیکی را برای اندازه‌گیری همزمان تیتانیوم و مولیبدن در آبهای طبیعی به کار بردند. در روش مذکور یون مولیبدن (VI) با اسید مندلیک^۵ تشکیل کمپلکس داده و بر روی سطح الکترو د جیوه جذب سطحی می‌شود. شرایط بهینه برای اندازه‌گیری مولیبدن، ۴ میلی مولار مندلیک اسید، ۴۵ میلی مولار کلرات و زمان تغلیظ ۶۰ ثانیه گزارش شده است. پیک احیا، مربوط به تبدیل کمپلکس مولیبدن (VI) - مندلات^۶ به مولیبدن (V) می‌باشد. مولیبدن (V) دوباره توسط عامل کاتالیتیکی کلرات اکسید شده و به مولیبدن (VI) تبدیل می‌شود.

جیانو^۷ و همکارانش در سال ۱۹۹۲ [۸]، روش پلاروگرافی را برای اندازه‌گیری مولیبدن در خاک و گیاهان بکار بردند. در این روش از عامل کمپلکس کننده کاپفرون^۸ و بافر استات به عنوان محلول حامل استفاده شده است. کاپفرون به عنوان عامل کمپلکس کننده و هم به عنوان عامل کاتالیتیکی بکار برده شده است. مکانیسم واکنش در سطح الکترو د مورد بررسی قرار گرفته است.

¹ M. Karakaplan

² 2,5-dichloro 3,6-dihydroxy 1,4-benzoquinone

³ Chloroanilic acid

⁴ K. Yokoi

⁵ Mandelic Acid

⁶ Mo(VI)-Mandelate

⁷ K. Jiao

⁸ Cupferron

تغلیظ صفر (نسبت به Ag/AgCl)، ۰/۱ نانومولار گزارش شده است. ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون در گستره ۱۰۰-۲۵ نانومولار بدست آمده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۱۰ نانومولار در زمانهای تغلیظ ۱ و ۵ دقیقه به ترتیب برابر با ۲/۲ و ۳/۵٪ بوده است. تنگستن در این روش در اندازه-گیری مولیبدن مزاحم می‌باشد. این روش قادر به اندازه‌گیری مولیبدن در آبهای طبیعی می‌باشد. هونگ^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۷ [۱۳]، برای اندازه‌گیری مولیبدن از روش ولتامتری عاری سازی جذبی کاتالیتیکی موج مربعی استفاده کردند. در این روش مولیبدن (VI) با ترکیب دی‌هیدروکسی نفتالین^۲ با نسبت ۱:۲ تشکیل کمپلکس داده و بر روی سطح الکتروود قطره‌ای جیوه آویزان جذب سطحی شده است. شرایط بهینه بدست آمده شامل 1×10^{-3} مولار دی‌هیدروکسی نفتالین، 3×10^{-2} مولار برومات، pH برابر با ۴/۷، پتانسیل تغلیظ ۰/۰۵- و زمان تغلیظ ۱ دقیقه در نظر گرفته شده است. میزان انحراف استاندارد نسبی برای غلظت 5×10^{-12} مولار مولیبدن ($n=7$) برابر با ۴٪ گزارش شده است.

صفوی^۳ و همکارانش در سال ۱۹۹۹ [۱۴]، روش ولتامتری عاری سازی جذب سطحی کاتالیتیکی را برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار کم مولیبدن بکار بردند. در روش مورد نظر مولیبدن (VI) با متیل تیمول بلو^۴ تشکیل کمپلکس داده و بر روی سطح الکتروود قطره‌ای جیوه آویزان جذب شده است. شدت جریان احیای کمپلکس در حضور یون کلرات تقویت گردیده است. شرایط بهینه برای اندازه‌گیری مولیبدن pH=۲/۵، ۰/۶ میکرومولار متیل تیمول بلو، ۰/۵ مولار کلرات، و پتانسیل تغلیظ ۰/۱ ولت (نسبت به Ag/AgCl)، گزارش شده است. جریان پیک مربوط به احیای کمپلکس در گستره غلظتی بین ۱۵۰-۰/۱ نانوگرم بر میلی‌لیتر با مولیبدن (VI) ارتباط خطی داشته است. حد تشخیص روش با زمان تغلیظ ۶۰ ثانیه ۲ پیکوگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۹ سیلوا^۵ [۱۵]، روش ولتامتری عاری سازی جذبی را برای اندازه‌گیری همزمان کمپلکسهای مولیبدن، آنتیموان، وانادیم و اورانیوم با عامل کمپلکس دهنده کلرانییک اسید^۶ به کار برده است. pH=۲/۳ برای آب شیرین و pH=۳ برای آب دریا، کلرانیلیک اسید با غلظت 1×10^{-4} مولار و

^۱ L. Hong

^۲ 2,3-dihydroxynaphthalene (DHN)

^۳ A. Safavi

^۴ Methyl Thymol Blue (MTB)

^۵ Sylvia Sander

^۶ Chloranilic acid (2,5-dichloro-4,6-dihydroxy-1,3-benzoquinone)

پتانسیل تغلیظ ۵۰ میلی‌ولت برای انجام اندازه‌گیری انتخاب شده است. حد تشخیص روش فوق برای اندازه‌گیری مولیبدن $0/07$ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۹ کوئینتل^۱ [۱۶]، برای اندازه‌گیری مولیبدن از روش ولتامتری عاری سازی جذبی موج مربعی استفاده کرد. در این روش مولیبدن با عامل کمپلکس کننده او^{۱۰}- فنانترولین^۲ کمپلکس داده و جذب سطحی می‌شود. حد تشخیص روش فوق برای ۲۰ ثانیه زمان تغلیظ $10^{-10} \times 6$ مولار گزارش شده است. رابطه جریان پیک و غلظت مولیبدن تا غلظت 5×10^{-7} مولار مولیبدن، خطی بوده است.

آزا^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۱۷]، برای اندازه‌گیری مولیبدن در نمونه‌های سنتزی و نمونه‌های محیطی از روش ولتامتری عاری سازی کاتدی جذبی استفاده کردند. در این روش، مخلوط نیترات و فسفات به عنوان محلول‌های الکترولیت حامل و عامل کمپلکس دهنده عمل می‌کنند. کمپلکس ایجاد شده بین مولیبدن (VI) و فسفات در پتانسیل‌های تغلیظ معین بر روی الکتروود قطره جیوه آویزان جذب سطحی می‌شود. حد تشخیص $10^{-8} \times 1$ مولار برای زمان تغلیظ ۱۲۰ ثانیه گزارش شده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت $10^{-6} \times 1$ مولار مولیبدن $1/4\%$ به دست آمده است. این روش قادر به اندازه‌گیری مولیبدن در خاک و آب طبیعی می‌باشد.

در سال ۲۰۰۰ چانگ^۴ و همکاران [۱۸]، روش ولتامتری عاری سازی کاتدی موج مربعی را برای اندازه‌گیری مقادیر کم مولیبدن به کار بردند. آنها در این روش از عامل کمپلکس دهنده ۸- هیدروکسی کینولین (اکسین) استفاده کردند. ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون تا غلظت ۱۵۰ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص روش برای زمان تغلیظ ۶۰ ثانیه $0/5$ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است.

فراگا^۵ و همکارانش در سال ۲۰۰۰ [۱۹]، از عامل کمپلکس دهنده ۲- (۲-بنزوتیازولیزازو)- پارا - کرزول^۶ برای اندازه‌گیری مولیبدن استفاده کردند. شرایط بهینه روش، بافر استات با غلظت $0/2$ مولار ($pH=3/5$)، لیگاند با غلظت $10^{-6} \times 1$ مولار، پتاسیم نیترات $0/1$ مولار به عنوان عامل اکسید کننده و

¹ Franois Quentel

² 1,10-phenanthroline

³ M.M. Azza

⁴ Y. Chang

⁵ I.C.S. Fraga

⁶ 2-(2-benzothiazolylazo)-p-cresol (BTAC)

پتانسیل تغلیظ $-0/08$ ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) می‌باشد. پیک مربوط به جریان کاتالیتیکی در پتانسیل $-0/55$ ولت مشاهده شده است. برای زمان تغلیظ ۴ دقیقه حد تشخیص روش $10^{-1} \times 6/2$ مولار به دست آمده است. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون برای روش فوق در محدوده 10^{-1} - میکروگرم بر لیتر می‌باشد.

آندراده^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ [۲۰]، از روش ولتامتری عاری سازی جذب سطحی برای اندازه گیری مولیبدن در فولاد در یک سیستم حلال سه تایی همگن استفاده کردند. در این روش از عامل کمپلکس کننده آلفا بنزوئین اکسیم و بافر استات به عنوان الکترولیت استفاده شده است. اندازه گیری به صورت پالس دیفرانسیلی انجام شده است. تحت شرایط بهینه احیای کمپلکس مولیبدن (VI) - آلفا بنزوئین اکسیم در پتانسیل -1250 میلی‌ولت انجام گرفته و حد تشخیص برابر با 20 پیکوگرم بر لیتر حاصل گردیده است.

انصافی^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۲ [۲۱]، به کمک روش ولتامتری عاری سازی جذبی پالسی تفاضلی کمپلکسهای مولیبدن و مس با لیگاند کاپرون را به صورت همزمان اندازه گیری نمودند. در شرایط بهینه غلظت کاپرون $0/01$ میکرومولار، $pH=3$ ، پتانسیل تغلیظ $-0/15$ ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) و زمان تغلیظ 60 ثانیه می‌باشد. برای آنالیز داده ها از روش آنالیز جزء اصلی-شبهه عصبی^۳ استفاده شده است.

انصافی و همکاران در سال ۲۰۰۴ [۲۲]، از روش ولتامتری عاری سازی کاتدی برای اندازه گیری همزمان کمپلکسهای مس و مولیبدن با عامل کمپلکس دهنده پیروگالول قرمز^۴ استفاده کردند. پیک احیای مربوط به کمپلکس مولیبدن (VI) - پیروگالول قرمز در پتانسیل $-0/22$ ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) مشاهده شده است. دامنه خطی در گستره $80-0/8$ نانوگرم بر میلی لیتر می‌باشد. حد تشخیص روش فوق برای اندازه گیری مولیبدن $0/1$ نانومولار گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۴ جاگید^۵ و همکاران [۲۳]، از روش ولتامتری عاری سازی کاتدی و عامل کمپلکس دهنده آلیزارین رد اس برای اندازه گیری مقادیر کم مولیبدن در نمونه های آبی استفاده

¹ J.C. Andrade

² A. Ensafi

³ Principal component- Neural network

⁴ Pyrogallol red

⁵ R. Jugade

۱-۱۲-۲- کارهای انجام شده با استفاده از سایر روشها

در سال ۱۹۸۵ الشهات^۱ و همکاران [۲۶]، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری موفق به اندازه گیری کمپلکس مولیبدن (به صورت مولیبدات) با فنیل فلورن^۲ شدند. بعد از بهینه کردن شرایط توسط آنها یک روش انتخابی و حساس برای اندازه گیری مولیبدن با جذب مولی^۳ $10^{-4} \times 3/8$ به دست آمد. جذب در طول موج ۵۶۰ نانومتر و در $pH=3-1/5$ اندازه گیری شده است. کمپلکس تشکیل شده بیشتر از ۲۴ ساعت پایدار بوده و در غلظتهای ۱ تا ۴ میکروگرم بر ۲۵ میلی لیتر از قانون بیر تبعیت می کند. انحراف استاندارد نسبی روش ۲٪ و حساسیت روش فوق $10^{-4} \times 1/60$ میلی گرم بر میلی لیتر گزارش شده است.

در سال ۱۹۸۶ فرید حسین^۳ و همکارانش [۲۷]، بعد از جداسازی کمپلکس نامحلول در آب مولیبدن- پتاسیم تری فلوئورو اتیل زانتات^۴ در محیط اسیدی با $pH=3/5-1$ موفق به اندازه گیری اسپکتروفتومتری آن در طول موج ۳۷۰-۳۶۰ نانومتر شدند. کمپلکس مولیبدن و لیگاند در گستره غلظتی ۵/۰-۷۵/۰ میکروگرم مولیبدن در ۱۰ میلی لیتر محلول از قانون بیر تبعیت می کند. ضریب جذب مولی روش $10^{-4} \times 1/04$ لیتر بر مول بر سانتی متر به دست آمده است. برای ۱۰ اندازه گیری میانگین جذب و انحراف استاندارد نسبی روش برای غلظت ۳۰ میکروگرم مولیبدن به ترتیب برابر با ۰/۳۲۵ و ۰/۱۶۰٪ گزارش شده است.

در سال ۱۹۸۷ ساتو^۵ و همکاران [۲۸] پس از استخراج مولیبدن از محیط آبی موفق به اندازه گیری اسپکتروفتومتری مولیبدن شدند. مولیبدن با پارا-کلرومندلیک اسید^۶ تشکیل کمپلکس داده که این کمپلکس توسط مالاچیت گرین^۷ در دمای محیط و $pH=4/0-2/0$ ، به درون کلرو بنزن استخراج می شود. کمپلکس تشکیل شده به روش غیر مستقیم به وسیله اندازه گیری جذب مالاچیت گرین در طول موج ۶۳۰ نانومتر اندازه گیری شده است. منحنی کالیبراسیون دارای رابطه خطی برای

¹ M. F. El-Shahat

² Phenylfluorone

³ Md. Farid Hussain

⁴ Potassium trifluoroethylxanthate

⁵ S. Sato

⁶ p-chloromandelic acid

⁷ Malachite Green

غلظت مولیبدن و جذب در گستره 10^{-6} تا 10^{-1} مولار از غلظت مولیبدن می‌باشد. جذب مولی روش فوق $10^5 \times 1/06$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر گزارش شده است.

ژانگ-فا^۱ و همکارش در سال ۱۹۸۸ [۲۹]، به وسیله تشکیل کمپلکس مولیبدن-اورتو نیترو فنیل فلورن^۲ در محیط مایسلی ستیل تری متیل آمونیوم برماید^۳ موفق به اندازه‌گیری مولیبدن شدند. کمپلکس قرمز در محیط با غلظت $0/6-0/2$ مولار هیدروکلریک اسید تشکیل شده و در طول موج ۵۳۰ نانومتر دارای جذب مولی $10^5 \times 1/55$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر می‌باشد. کمپلکس رنگی مولیبدن و لیگاند ۱:۱ بوده و به سرعت تشکیل شده و بیشتر از ۲۴ ساعت پایدار می‌باشد. این کمپلکس در محدوده غلظتی 10^{-10} تا 10^{-1} میکروگرم مولیبدن بر ۲۵ میلی لیتر از قانون بیر تبعیت می‌کند.

در سال ۱۹۸۹ توربان^۴ و همکارش [۳۰]، از روش اسپکتروفتومتری برای اندازه‌گیری مولیبدن استفاده کردند. در ابتدا با استفاده از اسکوربیک اسید^۵، مولیبدن(VI) به مولیبدن(V) تبدیل شده و سپس با تیوسیانات^۶ تشکیل کمپلکس می‌دهد. کمپلکس تشکیل شده به درون کلروفرم استخراج شده و به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شده است.

در سال ۱۹۹۰ تارک^۷ و همکاران [۳۱]، از عامل کمپلکس دهنده ۷و۸-دی هیدروکسی - ۴- متیل کومارین^۸ در حضور و عدم حضور ستیل تری متیل آمونیوم برماید برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری مولیبدن استفاده کردند. این کمپلکس در غیاب ستیل تری متیل آمونیوم برماید در $pH=5/6-6/0$ تشکیل شده و دارای جذب مولی $10^4 \times 1/5$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر در طول موج ۳۶۰ نانومتر می‌باشد. در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برماید، کمپلکس در $pH=4/8-6/0$ تشکیل شده و در طول موج ۴۰۰ نانومتر دارای جذب مولی $10^5 \times 1/32$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر می‌باشد. زیرکونیوم و تنگستن در این روش به عنوان مزاحم گزارش شده‌اند.

¹ H. Zhang-fa

² o-nitrophenylfluorone

³ cetyltrimethylammonium bromide

⁴ D. Thorburn

⁵ Ascorbic acid

⁶ Thiocyanate

⁷ M. Tarek

⁸ 7,8-dihydroxy-4-methylcoumarin

در سال ۱۹۹۱ سانچز^۱ و همکارانش [۳۲]، از روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی برای اندازه گیری مولیبدن در خاک، فولاد، کود و مواد دارویی استفاده کردند. در این روش نمونه در اسید هیدروکلریک ۴ مولار حل شده و مولیبدن با ۵-۵'متیلن دی سالیسیلو هیدروکسامیک اسید^۲ تشکیل کمپلکس داده و به حلال متیل ایزو بوتیل کتون منتقل می شود. بعد از تبدیل کمپلکس مولیبدن- MEDSHA به مولیبدن-SCN⁻ در فاز معدنی، اندازه گیری انجام شده است. حد تشخیص روش ۰/۰۳ میکروگرم بر میلی لیتر و انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۲ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۵٪ گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۲ کونگ^۳ و همکارش [۳۳]، از روش پلاروگرافی پالسی دیفرانسیلی به همراه واکنش کاتالیتیکی غیر همگن در محلول حاوی کمپلکس مولیبدن - فرون^۴، اکسند و بافر استاتی برای اندازه گیری مولیبدن (VI) استفاده کردند. در حضور اکسند قوی پیک مربوط به کاهش کمپلکس مولیبدن به شدت افزایش پیدا کرده است. منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی 10^{-7} - 10^{-6} مولار مولیبدن خطی بوده و حد تشخیص روش ۹/۵ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۳ توربان^۵ و همکاران [۳۴]، با استفاده از سیستم تزریق در جریان و استخراج مولیبدن به درون کلروفرم و تشکیل کمپلکس با کینولین-۸-ال^۶ در pH=۰/۸۵ موفق به اندازه گیری مولیبدن به روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۳۸۵ نانومتر شدند. منحنی کالیبراسیون تا غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر خطی می باشد و برای حجم تزریق ۲۵۰ میکرولیتر حد تشخیص ۰/۱۱ میکروگرم بر میلی لیتر گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۳ جین^۷ و همکارش [۳۵]، کمپلکسهای مولیبدن (VI) و زیرکونیوم (VI) را با عامل کمپلکس دهنده تیرون^۸ پس از جداسازی با استفاده از کروماتوگرافی با کارایی بالا با فاز معکوس^۹

¹ M. Sanchez

² 5,5'-methylenedisalicylohydroxamic acid(MEDSHA)

³ A. Kong Hsieh

⁴ Ferron

⁵ D. Thorburn Burns

⁶ Quinolin-8-ol

⁷ S. J. Jane

⁸ 4,5-Dihydroxybenzene-1,3-disulfonic acid disodium salt (Tiron)

⁹ Reversed-phase high-performance liquid chromatography

اندازه‌گیری کردند. محلول نمونه حاوی بافر استاتی با غلظت ($1/5 \times 10^{-3}$ مولار و $\text{pH}=4/0$)، تیرون با غلظت $1/5 \times 10^{-3}$ مولار و تترامتیل آمونیوم برماید با غلظت 3×10^{-2} مولار پس از تزریق، توسط مخلوط اتانول و آب (۳۷+۶۳) به عنوان فاز متحرک از روی ستون شسته شده و جداسازی به وسیله ستون C_{18} انجام گرفته است. برای تزریق پیاپی ۵ نمونه ۱۰۰ میکرولیتری حاوی ۲۰۰ نانوگرم مولیبدن (VI) و زیرکونیوم (VI)، درصد بازیافت ۱۰۶ و ۹۷٪ بدست آمده است. حد تشخیص روش فوق برای کمپلکسهای زیرکونیوم و مولیبدن با تیرون به ترتیب برابر با ۹/۰ و ۳/۶ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۴ المعیبد^۱ و همکارش [۳۶]، با استفاده از روش اسپکتروفتومتری و سیستم تزریق در جریان، به صورت غیر مستقیم مولیبدن را اندازه‌گیری کردند. در این سیستم مولیبدن (VI) با استفاده از کاهنده برخط^۲ کادمیم کاهش پیدا کرده و سپس به وسیله آهن (III) اکسید شده است. آهن (II) تولید شده با عامل کمپلکس دهنده فروزین^۳ تشکیل کمپلکس داده و جذب این کمپلکس در طول موج ۵۶۲ نانومتر اندازه‌گیری شده است. ناحیه خطی منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص روش^۵ $1/0-9/4 \times 10^{-6}$ و $1/1 \times 10^{-6}$ مولار گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۵ چن^۴ و همکاران [۳۷]، از سیستم تزریق در جریان و تغلیظ مولیبدن به صورت هم رسوبی برخط^۵ برای اندازه‌گیری مقادیر کم و بسیار کم مولیبدن در آب، موی انسان و سدیم کلراید با خلوص بالا از روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی الکتروترمال استفاده کردند. در این روش مولیبدن با آهن (II) - پیرولیدین دی تیو کربامات^۶ در محیط ۰/۴ مولار هیدروکلریک اسید رسوب می‌دهد. بعد از شستشو، رسوب در ۵۰ میکرولیتر از ایزوبوتیل متیل کتون^۷ حل شده و مستقیماً به درون لوله گرافیتی منتقل شده و توسط روش اسپکتروفتومتری جذب اتمی الکتروترمال اندازه‌گیری می‌شود. فاکتور تغلیظ ۲۲ برای ۳۰ ثانیه زمان بار گذاری نمونه با سرعت جریان ۲/۳ میلی‌لیتر بر دقیقه به دست آمده است. حد تشخیص روش (۳S) برای ۳۰ ثانیه زمان بار گذاری نمونه ۰/۰۴

^۱ A. M. Almuaid

^۲ On-line

^۳ Ferrozine

^۴ H. Chen

^۵ On-line coprecipitation

^۶ Pyrrolidinedithiocarbamate

^۷ Isobutyl methyl ketone (IBMK)

میکروگرم بر لیتر و برای ۶۰ ثانیه برابر با ۰/۰۲ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است. برای غلظت ۱/۳ میکروگرم بر لیتر انحراف استاندارد نسبی ۳/۱٪ به دست آمده است.

در سال ۱۹۹۶ [۳۸]، مصطفی^۱ و همکاران با استفاده از یک ستون کوتاه پر شده با آمبرلیت XAD-8^۲، مولیبدن را تغلیظ و به روش اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری کردند. مولیبدن (V) با عامل کمپلکس‌دهنده تیوسیانات بر روی ستون جذب شده و سپس توسط استون شسته می‌شود. مولیبدن موجود در استون در طول موج ۴۶۲ نانومتر اندازه‌گیری شده است. این روش برای اندازه‌گیری مولیبدن در فولاد با نتایج رضایت بخشی استفاده شده است. (درصد بازیافت ۹۵٪، خطای نسبی ۳٪، انحراف استاندارد نسبی ۵٪، در محدوده غلظتی ۰/۰۲۴-۰/۰۰۶ میکروگرم بر لیتر و حد تشخیص آیوپاک^۳ ۶۰ میکروگرم بر لیتر محلول).

در سال ۱۹۹۷ ویناس^۴ و همکاران [۳۹]، به صورت مستقیم منگنز، آلومینیوم، کروم و مولیبدن را در شیر گاو، شیر خشک و شیر انسان با استفاده از روش اسپکتروفتومتری الکتروترمال اندازه‌گیری کردند.

در سال ۱۹۹۸ هوانگ^۵ و همکارانش [۴۰]، تاثیر حضور ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) و نونیل فنوکسی پلی اتوکسی اتانول^۶ (OP) را بر روی طیف جذبی کمپلکس مولیبدن-برمو پیروگالول رد مورد مطالعه قرار دادند. بر این اساس مخلوط CTAB و OP برای اندازه‌گیری انتخابی و حساس مولیبدن در مخلوط مولیبدن تنگستن انتخاب شد. در شرایط بهینه در گستره غلظتی ۰/۰۸-۰/۰۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر، روش از قانون بیر تبعیت می‌کند. حد تشخیص و جذب مولی روش فوق به ترتیب برابر با ۰/۰۲۵ میکروگرم بر میلی‌لیتر و $1/3 \times 10^5$ لیتر بر مول بر سانتی‌متر گزارش شده است.

در سال ۱۹۹۹ موسوی^۷ و همکارش [۴۱]، از روش سنتی کاتالیتیکی برای اندازه‌گیری مقادیر کم مولیبدن استفاده کردند. این روش بر پایه اثر کاتالیتیکی مولیبدن بر واکنش کاهش

^۱ Mustafa Soylak

^۲ Amberlite XAD-8

^۳ IUPAC

^۴ P. Vinas

^۵ X. Huang

^۶ Nonyl phenoxy polyethoxy ethanol (OP)

^۷ M. F. Mousavi

نیل بلو ای^۱ (NBA) به وسیله هیدرازین دی هیدروکلراید در محیط اسیدی و اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری کاهش جذب محلول در طول موج ۶۳۴ نانومتر می‌باشد. در شرایط بهینه منحنی کالیبراسیون در محدوده غلظتی ۸-۰/۰۸ میکروگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن خطی می‌باشد (n=۱۳) و (r=۰/۹۹۹۱). حد تشخیص روش ۶۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر گزارش شده است. انحراف استاندارد نسبی برای غلظت ۱/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر ۱/۶٪ (n=۱۰) به دست آمده است.

در سال ۲۰۰۰ سانتوز^۲ و همکارانش [۴۲]، با استفاده از روش اسپکتروسکوپی نشر اتمی با پلاسمای زوج شده القایی (ICP-AES)، مولیبدن را به همراه عامل کمپلکس‌دهنده کالماژیت^۳ اندازه‌گیری کردند. در این روش کمپلکس مولیبدن کالماژیت که در محدوده pH=۱/۰-۳/۰ تشکیل می‌شود بر روی کربن فعال جذب شده و تغلیظ می‌شود. حد کمی و حد تشخیص روش به ترتیب برابر با ۲/۵۰ و ۰/۷۵ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است.

در سال ۲۰۰۱ دی^۴ و همکارش [۴۳]، یک روش حساس و انتخابی برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری مولیبدن در حضور تنگستن ارایه کردند. روش بر پایه تشکیل کمپلکس رنگی مولیبدو تنگستو فسفات^۳ و^۳،^۵ و^۵ تترامتیل بزیدین^۵، می‌باشد که در محیط پلی وینیل الکل^۶ پایدار است. دامنه خطی منحنی کالیبراسیون ۲/۵-۰/۰۴ میکروگرم بر میلی‌لیتر و جذب مولی^۴ $1/47 \times 10^4$ لیتر بر مول بر سانتی متر در طول موج ۶۰۰ نانومتر می‌باشد.

در سال ۲۰۰۳ دو^۷ و همکاران [۴۴]، از کوپل روش تزریق در جریان، کمی لومینسانس و تکنیک الکترولیز با پتانسیل کنترل شده برای اندازه‌گیری مولیبدن استفاده کردند. این روش بر پایه واکنش کمی لومینسانس لومینول و مولیبدن (III) ناپایدار، در محلول قلیایی انجام شده است. مولیبدن (VI) به صورت برخط در سل الکتروشیمیایی و در پتانسیل ۰/۶ ولت (نسبت به Ag/AgCl) به مولیبدن (III) کاهش پیدا می‌کند. اندازه‌گیری مولیبدن در محدوده غلظتی $5/0 \times 10^{-7}$ تا $5/0 \times 10^{-10}$

^۱ Nile blue A

^۲ H. C. d. Santos

^۳ Calmagite

^۴ J. Di

^۵ Molybdotungstophosphate-3,3',5,5'-tetramethyl bezidine

^۶ PVA

^۷ J. Du

گرم بر میلی لیتر انجام شده است و حد تشخیص روش فوق (۳۵)، $5/0 \times 10^{-11}$ گرم بر میلی لیتر گزارش شده است. برای غلظت $1/0 \times 10^{-9}$ گرم بر میلی لیتر انحراف استاندارد نسبی ۲/۶٪ بدست آمده است. در سال ۲۰۰۳ الکان^۱ و همکاران [۴۵]، موفق به اندازه گیری کمپلکس مولیبدن-آلیزارین رد اس (ARD) در حضور پلیمر محلول در آب پلی سولفونیل پیریدینیل متیلن هیدروکساید^۲ (PSPMH) شدند. لیگاند ARS توسط پلیمر اصلاح شده و در $pH=3/4-4/0$ با مولیبدن وارد واکنش شده و کمپلکس قرمز رنگ تشکیل می شود. کمپلکس تشکیل یافته دارای نسبت مولی ۱:۴:۱، مولیبدن:PSPMH:ARS، می باشد. کمپلکس در گستره غلظتی ۵/۵۰-۰/۰۵ میکروگرم بر میلی لیتر از قانون بیر تبعیت می کند. جذب مولی در طول موج ۵۰۰ نانومتر برابر با $2/1 \times 10^4$ لیتر بر مول بر سانتی متر می باشد. در این روش مزاحمت مس (II)، آهن (III) و آلومینیوم (III) توسط EDTA از بین رفته و تنها تنگستن تا ۴ برابر غلظت مولیبدن بعد از ماسک شدن توسط سیترات مزاحم می باشد. در سال ۲۰۰۴ غیاثوند^۳ و همکارانش [۴۶]، مولیبدن را در محیط اسیدی پس از استخراج مایع مایع مولیبدن و تغلیظ (تا ۱۲۵ برابر) با استفاده از روش اسپکتروفتومتری اندازه گیری کردند. در این روش از آلفا بنزوئین اکسیم به عنوان عامل کمپلکس دهنده و یون پرفلوئورو اکتانئات^۴ به عنوان فاز جداکننده استفاده شده است. این روش برای اندازه گیری مولیبدن در نمونه های آب، اسفناج و یونجه استفاده شده است.

در سال ۲۰۰۵ لی^۵ و همکارانش [۴۷]، یک روش بسیار حساس و انتخابی برای اندازه گیری مقادیر کم مولیبدن ارائه کردند. این روش بر پایه واکنش مولیبدن (VI) با ۹- (۴،۲- دی هیدروکسی فنیل) -۷،۳،۲- تری هیدروکسیل ۶- فلورن^۶ (DHPTHF)، می باشد. در شرایط بهینه واکنش، DHPTHF با مولیبدن وارد واکنش شده و کمپلکس قرمز رنگی تشکیل می دهد که دارای بیشترین جذب در طول موج ۵۲۳ نانومتر می باشد. رنگ کمپلکس به سرعت کامل شده و به مدت حداقل یک هفته در دمای اتاق پایدار می باشد. ضریب جذب مولی، حد تعیین و حد تشخیص روش به ترتیب برابر با $1/4 \times 10^5$ لیتر بر مول بر سانتی متر، ۶/۶ نانوگرم بر میلی لیتر و ۲/۰ نانوگرم بر میلی لیتر گزارش شده

¹ M. Alkan

² Poly(sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide)

³ A.R. Ghiasvand

⁴ Perfluorooctanoate ion (PFOA⁻)

⁵ Li Zaijun

⁶ 9-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxyl-6-fluorone (DHPTHF)

است. در گستره غلظتی ۰/۰-۶/۰ میکروگرم مولیبدن در ۱۰ میلی لیتر، منحنی کالیبراسیون خطی می‌باشد.

فصل دوم

تئوری

۱-۲- پلاروگرافی^۱ [۴۹و۴۸]

پلاروگرافی حالت ویژه ای از ولتامتری^۲ است که در آن از الکتروود قطره جیوه چکنده^۳ به عنوان الکتروود کار استفاده می‌شود. کاربرد این الکتروود از سال ۱۹۲۲ توسط ژاروسلاو هیروفسکی^۴ دانشمند چکسلواکی تبار پیشنهاد شد و نظر به اهمیت موضوع، جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۵۹، به خاطر ابداع روش پلاروگرافی به وی تعلق گرفت.

اساس پلاروگرافی مبتنی بر اندازه‌گیری شدت جریان حاصل از یک واکنش الکتروودی (معمولاً واکنش احیاء) در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده، به موازات تغییرات تدریجی پتانسیل این الکتروود نسبت به الکتروود شاهد می‌باشد.

اصولاً اندازه‌گیری‌های پلاروگرافی، مبتنی بر تعیین شدت جریان انتشار به موازات تغییر تدریجی پتانسیل الکتروود کار است. مقدار حد این شدت جریان، در شرایط انتشار شبه پایا^۵ حاکم بر پلاروگرافی، به طور خطی با غلظت ترکیب شرکت کننده در واکنش الکتروودی متناسب است. در پلاروگرافی، شدت جریان انتشار حد را برای تجزیه کمی اندازه‌گیری می‌کنند. با این حال، در عمل تمام منحنی $i-E$ را با تغییر تدریجی پتانسیل الکتروود قطره جیوه چکنده نسبت به الکتروود شاهد و اندازه‌گیری جریان رسم می‌کنند. منحنی به دست آمده را، که نمونه ای از آن در شکل (۱-۲) آمده است، به نام پلاروگرام می‌نامند. در این شکل، مشخصات یک پلاروگرام ارائه شده است.

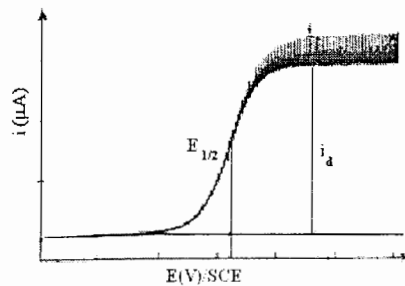
¹ Polarography

² Voltammetry

³ DME

⁴ Jaroslav Heyrovsky

⁵ Pseudo-stationary diffusion



شکل (۱-۲): پلاروگرام محلول 10^{-2} مولار Ti^{3+} در محلول حاوی 0.10 مولار KCl به عنوان الکترولیت حامل

۲-۱-۱- روش های حساس پلاروگرافی [۵۰]

حساسیت روش پلاروگرافی معمولی را میزان جریان باقیمانده محدود می‌کند. از این رو اساس روش‌های حساس پلاروگرافی عموماً بر پایه تقلیل جزء جریان خازنی جریان باقیمانده استوار است. برای این منظور شیوه‌های گوناگونی را با توجه به تاثیر عوامل مختلف بر میزان جریان خازنی برای کاهش آن بکار می‌برند. می‌دانیم که جریان خازنی از تغییر بار ذخیره شده در لایه دوگانه الکتریکی، Q ، در اثر تغییر پتانسیل الکترود در طول زمان به وجود می‌آید و چون:

$$Q = ACE \quad (۱-۲)$$

بنابراین هر گونه تغییر در A (مساحت قطره جیوه)، C (ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی) و E (پتانسیل الکترود قطره جیوه نسبت به E_{pzc}) در طول زمان موجب پیدایش جریان خازنی i_c خواهد شد. این جریان را می‌توان با رابطه (۲-۲) نشان داد.

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = AC \frac{dE}{dt} + CE \frac{dA}{dt} + AE \frac{dC}{dt} \quad (۲-۲)$$

روش های حساس پلاروگرافی بر پایه تقلیل یکی از سه جزء شرکت کننده در رابطه بالا استوارند.

۲-۱-۱-۱- پلاروگرافی با نمونه برداری از جریان-تست پلاروگرافی^۱

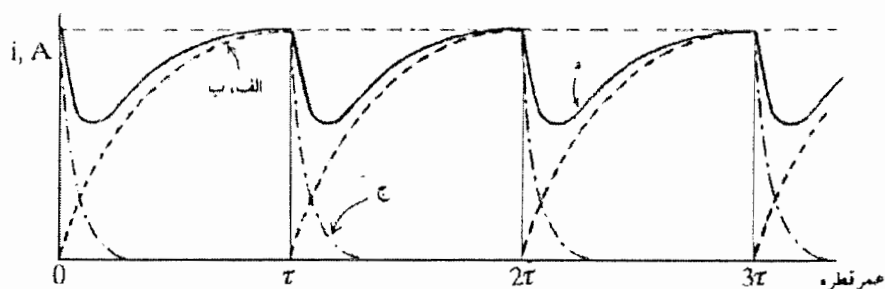
در این روش، با نمونه برداری از شدت جریان در آخرین لحظات عمر قطره، جزء $CE \frac{dA}{dt}$ را

کاهش می‌دهند. زیرا، همچنان که در شکل (۲-۲الف) نشان داده شده است تغییر مساحت یا $\frac{dA}{dt}$ در

ابتدای عمر هر قطره زیاد و در اواخر عمر قطره بسیار کوچک است. از سوی دیگر، معادله ایلکوییک

^۱ Tast-Polarography

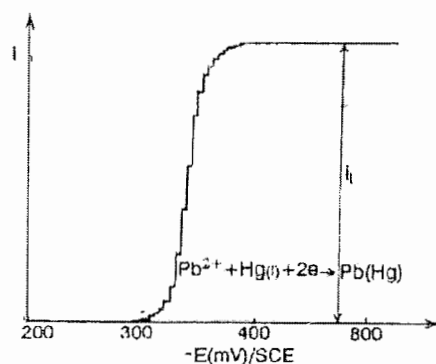
نشان می‌دهد که جریان فارادی حاصل از فرایند الکترودی در سطح الکتروود قطره جیوه چکنده، متناسب با $t^{1/6}$ در طول عمر قطره تغییر می‌کند (شکل ۲-۲ب) در حالی که جریان خازنی متناسب با $t^{-1/2}$ در همین مدت کاهش می‌یابد (شکل ۲-۲ج). شکل (۲-۲د) تغییرات جریان الکترولیز (مجموع دو جریان فارادی و خازنی) را در طول عمر یک قطره نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، نمونه‌برداری از شدت جریان در لحظه $t_{max} = \tau$ شدت جریانی را به دست می‌دهد که جزء خازنی آن در برابر جزء فارادی قابل اغماض است.



شکل (۲-۲): تغییرات، الف) مساحت الکتروود، ب) جریان فارادی، ج) جریان خازنی و د) جریان الکترولیز در طول عمر چند قطره متوالی در پلاروگرافی

در عمل برای همزمان کردن زمان نمونه‌برداری از جریان با لحظه t_{max} ، عمر قطره جیوه و یا زمان افتادن قطره را با استفاده از یک چکش مکانیکی تنظیم می‌کنند. با ضربه چکش به لوله موئین در فواصل زمانی ثابت، قطره از انتهای آن کنده شده، به داخل محلول می‌افتد. با همزمان ساختن ضربات چکش با لحظه به کار افتادن مدار نمونه‌برداری از جریان، از شدت جریان به مدت ۵ تا ۲۰ هزارم ثانیه قبل از افتادن هر قطره نمونه‌برداری می‌شود، در حالی که پتانسیل الکتروود قطره جیوه چکنده نیز به آرامی تغییر می‌کند. از آن جا که مدار نمونه بردار نقش نگهدارنده جریان رسیده از هر قطره را تا دریافت جریان قطره بعدی نیز ایفا می‌کند، بنابراین پلاروگرام به دست آمده نقش پلکانی به خود می‌گیرد. کوتاه بودن عمر قطرات و یا پایین بودن سرعت روبش پتانسیل موجب مشاهده پلاروگرافی نسبتاً صاف با دندان‌های بسیار ریز می‌شود. در صورتی که طولانی بودن عمر قطرات یا زمان نمونه‌برداری از جریان همراه با سرعت روبش بالا، علاوه بر ظاهر شدن پلاروگرامی با نمود پلکانی، سبب می‌شود که قسمت‌های عمودی پلکان‌ها، حالت مورب به خود بگیرند (شکل ۲-۳). در این روش از پلاروگرافی، عمر قطرات نباید از ۵ ثانیه تجاوز کند، زیرا باعث بروز ماگزیما و یا

پدیده های مربوط به جذب سطحی می شود. معادله وابسته به جریان حد در این روش، همان معادله ایلکوویک است که برای i_{max} نوشته می شود. قدرت جداکنندگی یا برگزیدگی روش تست پلاروگرافی همانند dc پلاروگرافی است، ولی حساسیت آن نسبت به dc پلاروگرافی تقریباً ده برابر بهبود یافته است (10^{-6} مولار).



شکل (۲-۳): dc پلاروگرام محلولی از 10^{-4} مولار Pb^{2+} در الکترولیت حامل ۰/۰۱ مولار KNO_3

۲-۱-۱-۲- پالس پلاروگرافی نرمال و تفاضلی^۱

در این روش، پتانسیل‌هایی با طول عمر کوتاه (حدود ۵۰ هزارم ثانیه) و دامنه‌های معین را که به نام پالس نامیده می‌شوند، بر پتانسیل زمینه وارد می‌کنند. فاصله زمانی پالس‌ها از یکدیگر با طول عمر قطره برابر است. بنابراین به هر قطره یک پالس، آنهم در آخرین لحظات عمر قطره اعمال می‌شود. پالس ولتامتری نرمال شامل یک دسته پالسها با دامنه فزاینده است که در زمانهای از پیش تعیین شده نزدیک به پایان عمر هر قطره، در قطرات متوالی اعمال می‌شود. دسته‌ای از چنین پالسهای نرمال در شکل (۲-۴ الف) نشان داده شده است. در فاصله پالسها، الکتروود در پتانسیل ثابتی (پتانسیل پایه) نگه داشته می‌شود که در آن، هیچگونه واکنشی روی ترکیب آزمایشی رخ نمی‌دهد. دامنه پالسها با هر قطره به طور خطی افزایش می‌یابد. جریان حدود ۴۰ هزارم ثانیه پس از اعمال پالس اندازه‌گیری می‌شود که در این لحظه، سهم جریان خازنی تقریباً برابر با صفر است. بعلاوه، به دلیل کوتاه بودن طول مدت پالسها، لایه انتشار نازکتر از حالت dc پلاروگرافی است (یعنی شار بیشتر ترکیب آزمایشی وجود دارد)، و در نتیجه جریان فارادی افزایش می‌یابد. ولتاموگرام حاصل دارای شکل S است که جریان حد آن با معادله کاترل داده می‌شود.

^۱ Normal and Differential Pulse Polarography

$$i_1 = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \quad (3-2)$$

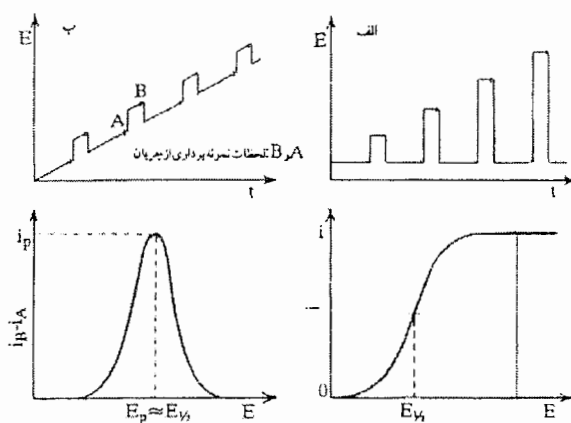
که، t_m زمانی پس از اعمال پالس است که در آن از جریان نمونه برداری می‌شود. این جریان می‌تواند با جریان اندازه‌گیری شده در DC پلاروگرافی مقایسه شود:

$$\frac{i_{LNP}}{i_{LDC}} = \left(\frac{3t_d}{7t_m}\right)^{1/2} \quad (4-2)$$

این نسبت پیش‌بینی می‌کند که پالس ولتامتری نرمال ۵ تا ۱۰ مرتبه حساس‌تر از dc پلاروگرافی خواهد بود (برای مقادیر معمولی t_m و t_d).

در پالس ولتامتری تفاضلی، پالسهایی با اندازه ثابت، سوار شده به یک پتانسیل خطی شیب دار در لحظه‌ای درست قبل از پایان عمر قطره به الکتروود اعمال می‌شود. از جریان دوباره، درست پیش از اعمال پالس (در مرحله ۱) و بار دیگر در آخرین لحظات عمر پالس (پس از حدود ۴۰ هزارم ثانیه، در مرحله ۲، هنگامی که جریان برداری کاهش یافته است) نمونه برداری می‌شود. اولین جریان از طریق دستگاه از جریان دوم کم می‌شود و این تفاضل جریان بر حسب پتانسیل اعمال شده رسم می‌شود. (شکل ۴-۲ ب). در این حالت نیز پتانسیل اولیه طوری انتخاب می‌شود که برای آن جریان برابر با صفر باشد، ولی به عنوان پتانسیل شیب دار زمینه از یک پتانسیل پلکانی استفاده می‌شود و معمولاً برای هر قطره پله کوچکی از پتانسیل اعمال می‌گردد. بکارگیری پالس پتانسیل، همراه با نمونه برداری از جریان در آخرین لحظات عمر پالس، که بر آخرین لحظات عمر قطره منطبق است، موجب می‌شود که قسمت‌هایی از جریان خازنی، که از تغییر مستمر پتانسیل در طول زمان و یا تغییر چشمگیر مساحت الکتروود در طول زمان نشأت می‌گیرد، به میزان قابل توجهی کاهش یابند، و چنانچه تغییر ظرفیتی در لایه دوگانه الکتریکی در طول آزمایش رخ ندهد ($\frac{dC}{dt} \rightarrow 0$)، جریان خازنی کلاً کاهش یافته، حد تشخیص روش کاهش می‌یابد. روی این اصل، روش پالس پلاروگرافی نرمال حساسیتی در حدود 10^{-6} مرتبه بیشتر از تست پلاروگرافی را نشان می‌دهد. از این رو با این روش می‌توان غلظت‌های 10^{-7} مولار و بالاتر از آن را اندازه‌گیری کرد (به شرط برگشت پذیر بودن فرایند الکتروودی). در مورد روش پالس پلاروگرافی تفاضلی، حساسیت نیز از این مقدار بالاتر است. در شرایط مناسب حساسیت روش را 10^{-8} مولار ذکر کرده‌اند [۵۱]. قدرت جداسازی روش پالس پلاروگرافی نرمال، همانند روش پلاروگرافی

معمولی است. $(\Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{200}{n} \text{ mV})$ در صورتی که این مقدار برای روش پالس پلاروگرافی تفاضلی بسیار کمتر است $(\Delta E_p = \frac{100}{n} \text{ mV})$ ، و این در حالی است که فرایندهای الکترودی کلاً از نظر سینتیکی برگشت پذیر در نظر گرفته شوند. با کاهش برگشت پذیری فرایندها، موج در پلاروگرافی معمولی، تست و پالس پلاروگرافی نرمال کشیده تر می‌شوند و از ارتفاع نسبی دماغه‌ها در پالس پلاروگرافی تفاضلی کاسته شده، بر پهنای دماغه‌ها (یا عرض نیم دماغه‌ها)^۱ افزوده می‌شود. این امر موجب کاهش قدرت جداکنندگی روش‌ها می‌گردد. روابط ریاضی ارائه شده برای موج‌های پلاروگرافی معمولی و پتانسیل نیم موج فرایندهای برگشت پذیر، برای موج‌های تست پلاروگرافی و پالس پلاروگرافی نرمال نیز صادق است و استفاده‌های یکسانی را می‌توان از بکارگیری روابط مشابهی در پیش‌بینی برگشت پذیری فرایندهای الکترودی، تعداد الکترون‌های درگیر در فرایندهای الکترودی و همچنین برآورد پتانسیل نیم موج به عمل آورد و یا تاثیر واکنش‌های تشکیل کمپلکس بر جابه‌جایی $E_{1/2}$ و نهایتاً تخمین ثابت تفکیک کمپلکس تشکیل شده و تعیین استوکیومتری واکنش از روی میزان جابه‌جایی $E_{1/2}$ بر حسب غلظت لیگاند آزاد را مورد بررسی قرار داد.



شکل (۲-۴): برنامه پتانسیل بکار رفته (بالا) و پلاروگرام‌های بدست آمده (پایین) برای پالس پلاروگرافی نرمال (الف) و تفاضلی (ب)

^۱ Half-peak width

در مورد پالس پلاروگرافی تفاضلی، پتانسیل دماغه معیاری از پتانسیل نیم موج پلاروگرافی معمولی است. برای فرایندهای کاتدی برگشت پذیر، E_p به اندازه نصف دامنه پالس در پتانسیل های کم منفی تر از $E_{1/2}$ ظاهر می شود، یعنی:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2} \quad (5-2)$$

و در مورد فرایندهای برگشت پذیر آندی، رابطه بالا به صورت زیر در می آید:

$$E_p = E_{1/2} + \frac{\Delta E}{2} \quad (6-2)$$

با دور شدن فرایند الکترودی از برگشت پذیری، پتانسیل دماغه از روابط فوق تبعیت نمی کند و دماغه حالت متقارن خود را از دست داده و با عرض نیم دماغه بیشتری ظاهر می شود. با این حال، در مورد فرایندهای برگشت پذیر می توان E_p را به عنوان معیاری از $E_{1/2}$ به کار برد و از روی میزان جابجایی آن به دنبال واکنش تشکیل کمپلکس و متناسب با میزان غلظت لیگاند آزاد در محلول، استوکیومتری واکنش تشکیل کمپلکس و نیز ثابت تفکیک آن را برآورد نمود.

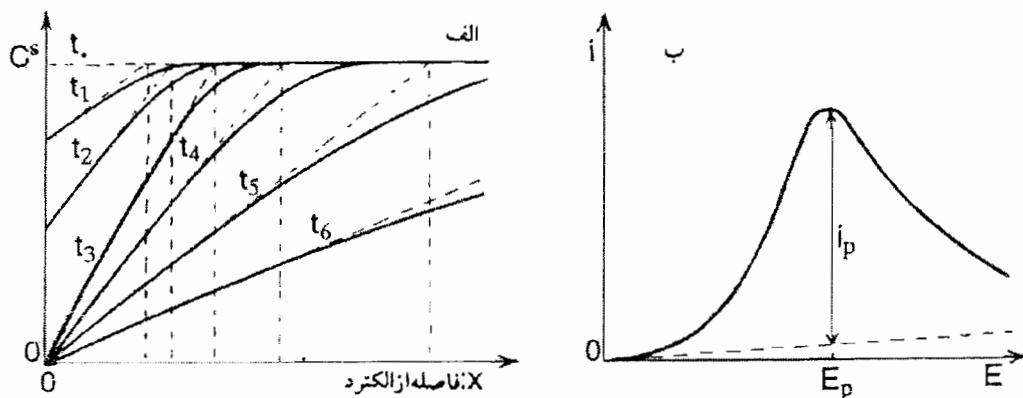
از میان روش های مختلف پلاروگرافی، روش پالس پلاروگرافی تفاضلی، بدلیل برخورداری از قدرت جداکنندگی زیاد و نیز حساسیت بالا و پاسخ دهی به هر دو نوع فرایندهای برگشت پذیر و برگشت ناپذیر، بیشترین کاربرد را در اندازه گیری انواع ترکیبات معدنی و آلی در نمونه های حقیقی و مصنوعی دارد.

۲-۲- ولتامتری با روبش خطی پتانسیل^۱

ولتامتری با روبش خطی پتانسیل که با علامت اختصاری (L.S.V) مشخص می شود، روشی است که در آن پتانسیل شیب داری را به الکتروود ساکن شناور در محلول ساکن اعمال می کنند و تغییرات جریان حاصل را نسبت به پتانسیل الکتروود ثبت می کنند. منحنی به دست آمده ولتاموگرام نامیده می شود که شکل دماغه نامتقارنی را دارد. در این روش که جزء روش های پتانسیوستایی است از سه الکتروود کار، کمکی و شناساگر استفاده می شود و بسته به جهت روبش پتانسیل، فرایند الکتروودی و جریان وابسته به آن ممکن است ماهیت آندی یا کاتدی داشته باشد.

^۱ Linear sweep voltammetry (L.S.V)

در روش ولتامتری، اعمال پتانسیل شیب دار در محدوده ای معین (واقع بین پتانسیل اولیه E_1 که برای آن واکنشی در سطح الکتروود وجود ندارد و پتانسیل انتهایی E_2 که واقع در روی سکوی انتشار گونه آزمایشی است) موجب می‌شود که ابتدا گونه های موجود در مجاورت الکتروود کار در واکنش الکتروودی شرکت کنند و گرادیان غلظتی را که موجب انتقال ماده با انتشار است در اطراف الکتروود در درون لایه انتشار به وجود آورند. با تغییر تدریجی پتانسیل الکتروود، تعداد بیشتری از گونه های الکتروفعال در فرایند الکتروودی وارد می‌شوند و شدت جریان افزایش می‌یابد تا حدی که غلظت گونه های مجاور سطح الکتروود به صفر می‌گراید ($C^s \rightarrow 0$) و جریان به بیشترین مقدار خود می‌رسد (جریان انتشار حد برابر با جریان دماغه می‌شود). از این لحظه به بعد، آثار گسترش در لایه انتشار ظاهر می‌شود و شار ماده به سطح الکتروود، به دلیل گسترش لایه انتشار به تدریج کم می‌شود که نتیجه آن کاهش تدریجی جریان با آهنگ کاترلی می‌باشد. شکل (۲-۵) طرحی از تحول تدریجی لایه انتشار به موازات روبش خطی پتانسیل را به همراه نمونه ای از L.S.V. گرام به دست آمده برای محلولی به غلظت 10^{-4} مولار از Cd^{2+} در الکتروولیت حامل نیترات پتاسیم ۰/۱ مولار نشان می‌دهد. بعلاوه جریان دماغه متناسب با جذر سرعت روبش افزایش می‌یابد، در نتیجه، با افزایش سرعت روبش پتانسیل می‌توان حساسیت روش را نیز بالا برد، با این حال جریان خازنی متناسب با افزایش سرعت روبش پتانسیل زیاد می‌شود که موجب محدودیت حساسیت روش می‌گردد. از این رو، سرعت روبش های ۲۰-۵۰ میلی ولت بر ثانیه را معمولاً به عنوان سرعت های مناسب برای روبش پتانسیل در اغلب موارد به کار می‌برند.



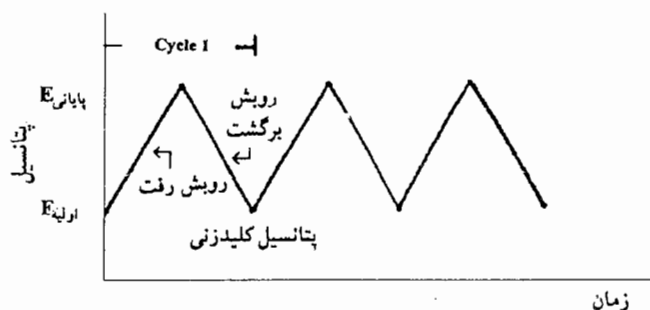
شکل (۲-۵): الف) نمایشی از تحول تدریجی لایه انتشار در جریان روش L.S.V. ب) ولتاموگرام بدست آمده برای محلول 10^{-4} مولار Cd^{2+} در نیترات پتاسیم ۰/۱ مولار، سرعت روبش پتانسیل: 100 mVs^{-1} .

در این روش از انواع الکترودهای جامد نظیر الکتروده Pt, Au و انواع الکترودهای ذغالی و نیز الکتروده قطره جیوه آویزان به عنوان الکتروده کار استفاده می‌شود. حد حساسیت روش بین 10^{-7} - 10^{-5} مولار (بسته به نوع پتانسیل اعمال شده به الکتروده و روش نمونه برداری از جریان) قرار دارد و قدرت جداکنندگی روش نیز بسته به شرایط آزمایشی بین $\frac{200}{n}$ تا $\frac{100}{n}$ میلی‌ولت تغییر می‌کند. در صورتی که محلول آزمایشی دارای چندین ترکیب الکتروفعال با پتانسیل‌های فرمال متفاوت باشد، به تعداد آن‌ها دماغه در L.S.V ظاهر می‌شود.

۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای

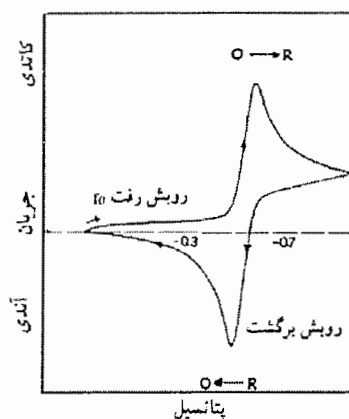
ولتامتری چرخه‌ای روشی است که دارای بیشترین کاربرد در دریافت اطلاعات کیفی درباره واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. اهمیت ولتامتری چرخه‌ای به علت توانایی آن در تامین سریع اطلاعات چشمگیر درباره ترمودینامیک فرایندهای اکسایش کاهش، سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون، واکنش‌های شیمیایی و فرایندهای جذب سطحی همراه آنها می‌باشد. ولتامتری چرخه‌ای غالباً اولین آزمایش انجام یافته در یک بررسی الکتروشیمی تجزیه‌ای است. به ویژه این که، با این روش می‌توان به سرعت محل پتانسیل‌های اکسایش کاهش گونه‌های الکتروفعال را تعیین کرد و تاثیر محیط بر فرایند اکسایش کاهش را ارزیابی نمود.

ولتامتری چرخه‌ای شامل روبش خطی پتانسیل یک الکتروود کار ساکن (در یک محلول بی حرکت) با استفاده از یک برنامه پتانسیل مثلثی (شکل ۲-۶) است. بسته به اطلاعات مورد نیاز، یک یا چندین چرخه می‌تواند به کار گرفته شود.



شکل (۲-۶): علامت تحریک پتانسیل-زمان در آزمایش ولتامتری چرخه ای

در طول روبش پتانسیل، پتانسیوستا جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه می‌گیرد. نمودار شدت جریان بر حسب پتانسیل به دست آمده، یک ولتاموگرام چرخه‌ای نامیده می‌شود. ولتاموگرام چرخه‌ای تابعی پیچیده و وابسته به زمان تعداد زیادی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی است. شکل (۲-۷) پاسخ مورد انتظار از یک زوج اکسایش کاهش برگشت پذیر را در طول یک چرخه پتانسیل نشان می‌دهد. فرض می‌شود که تنها شکل اکسیدی، O، در اصل وجود دارد. بنابراین، روبش پتانسیلی در جهت منفی، برای اولین نیم چرخه انتخاب می‌شود. این پتانسیل از چنان مقداری شروع می‌شود که برای آن واکنش احیایی وجود ندارد. با نزدیک شدن پتانسیل اعمال شده به پتانسیل E^0 فرایند اکسایش کاهش، جریان کاتدی شروع به افزایش می‌کند تا دماغه ای به وجود می‌آید. پس از گذشتن از ناحیه پتانسیلی که در آن فرایند احیا قرار می‌گیرد (حداقل ۹۰/۱۱ میلی ولت پس از دماغه)، جهت روبش پتانسیل عوض می‌شود.



شکل (۷-۲): نمونه ای از ولتاموگرام چرخه ای برای یک فرایند برگشت پذیر

در طول روبش عکس، گونه‌های R تولید شده در نیم چرخه رفت و تجمع یافته در نزدیکی الکتروود، دوباره به O اکسید می‌شوند و دماغه آندی به وجود می‌آید. دماغه های مشخص در ولتامتری چرخه‌ای، از تشکیل لایه انتشار در نزدیکی سطح الکتروود نشأت می‌گیرند. این دماغه ها را می‌توان با بررسی دقیق برش های غلظت-فاصله در طول روبش پتانسیل به خوبی درک کرد.

۲-۳-۱- تفسیر داده های ولتامتری چرخه ای

ولتاموگرام چرخه‌ای با چندین پارامتر مهم مشخص می‌شود. چهار پارامتر قابل رویت، دو جریان دماغه و دو پتانسیل دماغه می‌باشد که مبنایی برای تحلیل پاسخ های ولتامتری چرخه‌ای می‌باشند [۵۱].

۲-۳-۱-۱- سیستم های برگشت پذیر

جریان دماغه یک زوج برگشت پذیر (در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد)، با معادله راندلس-سویک^۱ بیان می‌شود:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (7-2)$$

که در آن، n تعداد الکترون ها، A مساحت الکتروود (برحسب cm^2)، C غلظت (برحسب مول بر سانتی‌متر مکعب)، D ضریب انتشار (برحسب سانتی‌متر مربع بر ثانیه)، v سرعت روبش پتانسیل (برحسب ولت بر ثانیه) می‌باشد. روی این اصل، شدت جریان مستقیماً با غلظت متناسب است و متناسب با جذر سرعت روبش افزایش می‌یابد. نسبت جریان دماغه برگشت به رفت $i_{p,r}/i_{p,f}$ برای یک

¹ Randles-Sevcik equation

زوج برگشت پذیر ساده برابر با یک است. این نسبت دماغه ها می تواند به شدت از واکنش های شیمیایی همراه با فرایند ردوکس متأثر شود. جریان دماغه معمولاً با امتداد جریان زمینه اندازه گیری می شوند. موقعیت دماغه ها روی محور پتانسیل، (E_p) ، به پتانسیل فرمال فرایند ردوکس مربوط می شود. پتانسیل فرمال برای یک فرایند برگشت پذیر بین $E_{p,a}$ و $E_{p,c}$ متمرکز می شود.

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (۸-۲)$$

جدایی بین پتانسیل دماغه ها برای یک زوج برگشت پذیر با رابطه زیر داده می شود:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} V \quad (۹-۲)$$

بنابراین، جدایی دماغه^۱ می تواند برای تعیین تعداد الکترون های انتقال یافته و به عنوان معیاری برای رفتار نرستی به کار رود. بر این اساس، یک فرایند تک الکترونی سریع، ΔE_p در حدود ۵۹ میلی ولت ظاهر می سازد. پتانسیل های هر دو دماغه آندی و کاتدی مستقل از سرعت روبش می باشند. می توان پتانسیل های نیمه دماغه ($E_{p/2}$) که در آن پتانسیل جریان، نصف جریان دماغه است را به پتانسیل نیم موج پلاروگرافی، $E_{1/2}$ ، ارتباط داد:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} V \quad (۱۰-۲)$$

(علامت برای فرایند احیاء مثبت است).

برای فرایندهای (برگشت پذیر) با انتقال چند الکترون، ولتاموگرام چرخه ای از دماهای مشخص و متعدد تشکیل می یابد، در صورتی که مقادیر E^0 برای مراحل انفرادی به طور متوالی بزرگتر بوده و به خوبی از هم جدا می شوند.

۲-۳-۱-۲- سیستم های برگشت ناپذیر

برای فرایندهای برگشت ناپذیر (واکنش های با مبادله الکترون کند)، اندازه دماغه انفرادی کاهش یافته و دماغه ها به مقدار زیاد از هم جدا می شوند (شکل ۸-۲ منحنی الف). سیستم های کاملاً برگشت ناپذیر، با جابجایی پتانسیل دماغه متناسب با سرعت روبش مشخص می شوند:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0.78 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right) \right]^{1/2} \quad (۱۱-۲)$$

^۱ Peak Separation

را در پتانسیل‌های دماغه در مقایسه با یک سیستم برگشت پذیر نشان می‌دهند (شکل ۲-۸ منحنی ب).

۲-۴- فرایندهای سطح

تا کنون در بحث ولتامتری چرخه‌ای فرض بر این بود که مواد اولیه و محصول در محیط واکنش محلول هستند و لازم نبود فرایندهای سطح، مانند تشکیل و حذف فاز، جذب سطحی واکنشگر و یا محصول در نظر گرفته شود. اگر دماغه‌ها در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تجربی دارای شکل یا وابستگی متفاوت به سرعت روبش غیر از موارد مورد بحث تا کنون نشان دهند، دلیل بر وجود پدیده جذب سطحی است. ولتامتری چرخه‌ای روش بسیار مفیدی برای بررسی‌های کمی واکنش‌های حاوی فرایندهای جذب سطحی است.

۲-۴-۱- جذب سطحی

ساده ترین حالت، واکنشی است که در آن فقط گونه‌های جذب سطحی شده O و R در گستره پتانسیل تحت بررسی الکتروفعال می‌باشد. چنین وضعیتی ممکن است ناشی از علل متعددی باشد که یکی از متداولترین آنها حالتی است که در آن پتانسیل احیای گونه جذب سطحی شده نسبت به O محلول به سمت پتانسیل‌های کاملاً منفی جابجا شود. اگر از آثار انتقال جرم صرف نظر شود، تحلیل چنین سیستمی آسان است و چنانچه انتقال الکترون برگشت پذیر باشد، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مشابهی مانند مورد نشان داده شده در شکل (۲-۹) به دست می‌آید. تفاوت اصلی این حالت با حالتی که در آن واکنشگر و محصول هر دو محلولند در تیزی و متقارن بودن دماغه‌ها، آغاز جریان از صفر و بازگشت مجدد آن به صفر پس از رسیدن به قله یا فقدان جدایی دماغه‌هاست. همچنین بارهای مربوط به فرایندهای آندی و کاتدی برابر است. تقارن دماغه‌ها ناشی از ثابت بودن مقدار واکنشگر، مثلاً O است؛ که فقط در آغاز روبش می‌تواند در سطح الکترواد احیاء شود. مقدار واقعی I_p و E_p و پهنای دماغه‌ها به نوع ایزوترم جذب سطحی و قدرت‌های نسبی جذب سطحی O و R بستگی دارد. برای حالتی که جذب سطحی با ایزوترم‌های لانگمور قابل توصیف باشد، می‌توان نشان داد که:

$E_p^A = E_p^C$ است و چگالی جریان قله با معادله زیر داده می‌شود:

$$|I_p^C| = \frac{n^2 F^2 \Gamma_0 v}{4RT} \quad (2-13)$$

که در آن Γ_0 مازاد سطحی^۱ O قبل از شروع روبش بوده و جریان دماغه متناسب با سرعت روبش، v ، (نه جذر آن) است. مساحت زیر دماغه کاتدی، Q، (به یاد داشته باشید که محور پتانسیل می‌تواند محور زمان نیز باشد) مربوط به بار وابسته به احیای لایه O جذب سطحی شده است و از این رو محاسبه مازاد O با استفاده از معادله زیر امکان پذیر خواهد بود.

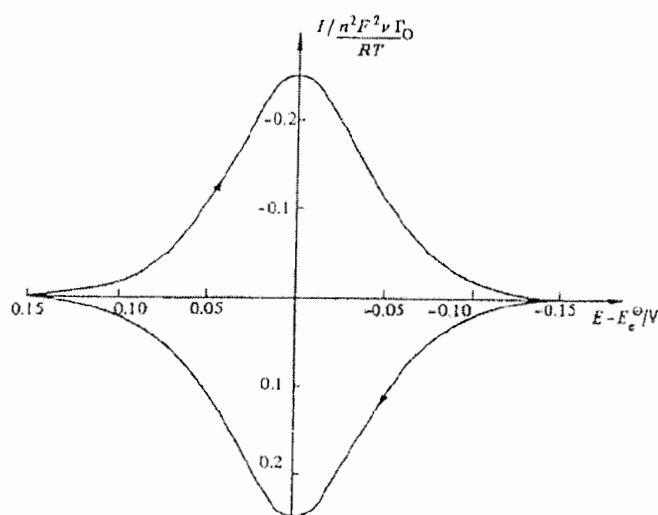
$$\Gamma_0 = \left| \frac{Q}{nF} \right| \quad (۱۴-۲)$$

برای سیستم‌های غیر نرستی شکل ولتاموگرام چرخه‌ای تغییر می‌کند. برای حالت برگشت ناپذیر، دماغه رفت نامتقارن است و دماغه برگشت وجود نخواهد داشت. برای واکنش‌های شبه برگشت پذیر، دماغه برگشت ظاهر خواهد شد اما هر دو دماغه نامتقارن است و پتانسیل‌های دماغه‌ها با همدیگر انطباق نخواهند داشت. در این جا امکان بحث بیشتر در مورد این سیستم‌ها نیست و جزئیات بیشتر را می‌توان در متون علمی شیمی یافت [۵۲ و ۵۳]. اکنون اشاره‌ای اجمالی به سیستمی می‌کنیم که در آن واکنشگر به وسیله فرایند شیمیایی به سطح الکتروود می‌چسبد. این گونه الکتروودها را الکتروودهای اصلاح شده به طریق شیمیایی^۲ می‌نامند که اخیراً به سبب کاربرد وسیع آن در کاتالیز کردن^۳ بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این جا به علت تشابه آن‌ها با سیستم‌های جذب سطحی (تعداد محل‌های واکنشگر در سطح محدود است) و قابل تحلیل بودن رفتار ولتامتری چرخه‌ای آن‌ها به طریق مشابه فوق‌الذکر به بررسی اجمالی آن‌ها می‌پردازیم [۵۴].

^۱ Surface excess

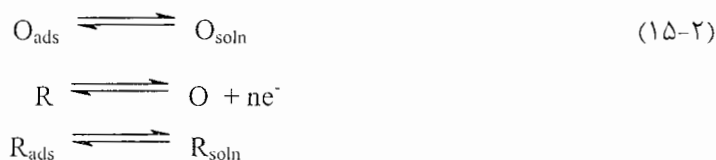
^۲ Chemically modified electrodes

^۳ Catalysis



شکل (۲-۹): ولتاموگرام چرخه ای نظری برای احیای O جذب سطحی شده و اکسیداسیون مجدد محصول در حالتی که اولاً انرژی آزاد جذب سطحی O و R با هم برابر باشند و ثانیاً جذب سطحی از ایزوترم لانگمور تبعیت کند.

در بحث فوق فرض بر این بود که فقط گونه جذب سطحی شده الکتروفعال است. حالت کلی تر وقتی است که هر دو گونه جذب سطحی شده و محلول را بتوان با معادلات زیر توصیف کرد:

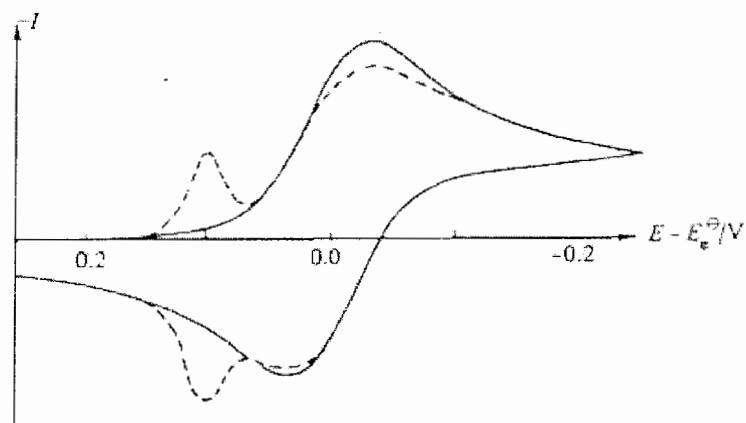
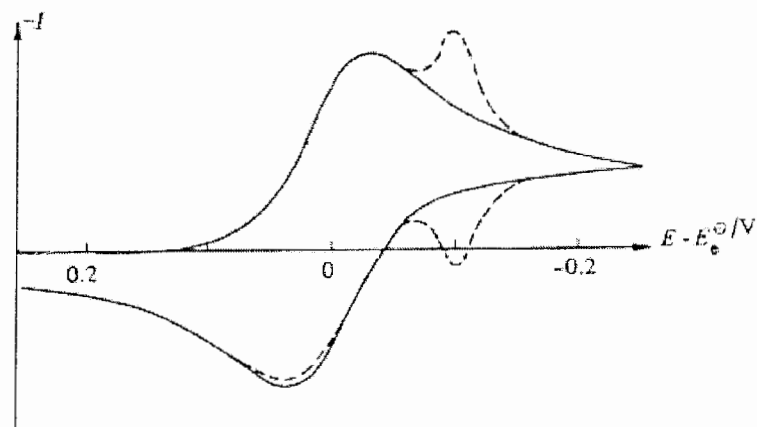


جزئیات این حالت را وپشال^۱ و شاین [۵۵] بررسی کرده‌اند. شکل های (۲-۱۰ الف) و (۲-۱۰ ب) به ترتیب ولتاموگرام‌های چرخه‌ای را برای حالتی که واکنشگر و محصول به شدت جذب سطحی می‌شوند و برای فرایندی که در آن انتقال الکترون برگشت پذیر است، نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، جذب سطحی شدید واکنشگر، پس دماغه^۲ و جذب سطحی محصول پیش دماغه^۳ ای^۳ را به وجود می‌آورد زیرا واکنشگر جذب سطحی شده نسبت به واکنش الکتروودی پایدار می‌باشد و بنابراین با سهولت کمتری احیاء می‌گردد؛ در صورتی که جذب سطحی محصول واکنش احیاء را تسهیل می‌کند.

^۱ Wopschall

^۲ Post-peak

^۳ Pre-peak

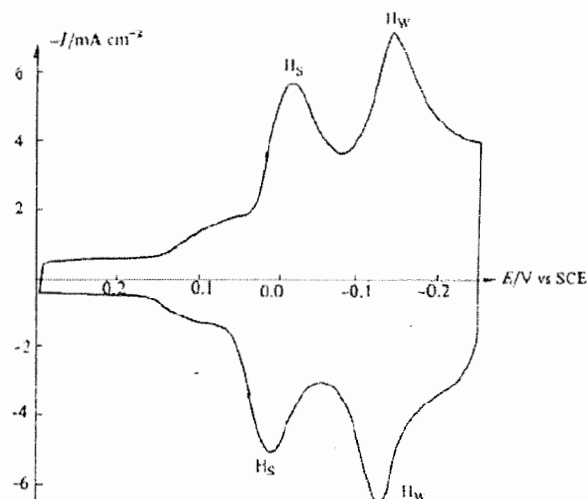


شکل (۱۰-۲): ولتاموگرامهای چرخه‌ای نظری برای احیای O وقتی که الف) O به شدت جذب سطحی می‌شود، ب) R به شدت جذب سطحی می‌شود. خطوط بریده نشان دهنده پاسخ با جذب سطحی و خط توپیر برای فرایند برگشت پذیر بدون جذب سطحی است. دماغه‌های با شکل‌های متقارن مربوط به واکنش ناشی از گونه‌های جذب سطحی شده است؛ در صورتی که دماغه‌های با شکل‌های معمولی مربوط به واکنش گونه‌های محلول می‌باشد.

وابستگی پیش دماغه‌ها یا پس دماغه‌ها و دماغه‌های محلول به سرعت روبش تا حدودی متفاوت است؛ به طوری که ارتفاع اولی متناسب با سرعت روبش است، ولی ارتفاع دومی با $\nu^{1/2}$ افزایش می‌یابد. همچنین وابستگی غلظت برای دو نوع دماغه نیز یکسان نیست. دماغه محلول به طور خطی با غلظت افزایش می‌یابد، در صورتی که دماغه جذب سطحی تا رسیدن به مقدار حد که وابسته به پوشش کامل سطح است، (لزوماً نه به صورت خطی) افزایش می‌یابد.

احیای پروتونها در الکتروود پلاتین مثالی کلاسیک از سیستمی است که جذب سطحی شدیدی را در مورد محصول نشان می‌دهد. چنان که در شکل (۱۱-۲) نشان داده شده، و جفت پیش

دماغه وابسته به جذب سطحی و دفع سطحی^۱ H در دو جایگاه متفاوت قرار می‌گیرند (دماغه‌های کوچکتر دیگر را فقط در سیستم‌های با خلوص بالا می‌توان مشاهده کرد). نشان دادن دو نوع هیدروژن جذب سطحی شده با H_w و H_s دلالت بر قدرت نسبی جذب سطحی آنها دارد.

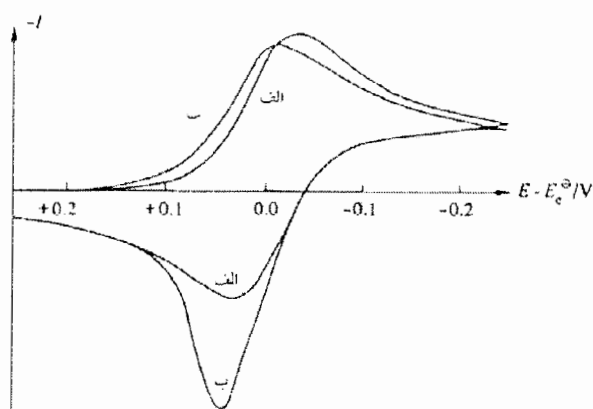


شکل (۱-۲): ولتاموگرام چرخه ای برای الکترود Pt در H₂SO₄ یک مولار با سرعت روبش پتانسیل ۴۲ ولت بر ثانیه که نشان دهنده دماغه های جذب و واجذب سطحی برای هیدروژن است.

جدایی بین دماغه‌های جذب سطحی شده و محلول نشان دهنده قدرت نسبی جذب سطحی است و اگر این قدرت کاهش یابد، جدایی دماغه ها کم می‌شود. بنابراین دو دماغه جداگانه برای جذب سطحی ضعیف قابل تشخیص نیست (شکل ۲-۱۲). در حالتی که واکنشگر به صورت ضعیف جذب سطحی شود، دماغه رفت بزرگتر از دماغه برگشت برای سیستم برگشت پذیر ساده خواهد شد و دماغه برگشت اندکی افزایش خواهد یافت. در صورتی که جذب سطحی محصول ضعیف باشد حالت عکس مشاهده می‌شود و ارتفاع دماغه رفت با مقدار آن برای یک سیستم برگشت پذیر تفاوت چندانی ندارد؛ اگر چه با افزایش سرعت روبش دماغه به سمت پتانسیل های مثبت جابجا می‌شود، دماغه برگشت به طرز چشمگیری بزرگ می‌شود.

رفتار سیستم‌هایی که انتقال الکترون در آن ها برگشت ناپذیر یا شبه برگشت پذیر است نسبتاً مشابه رفتار فوق الذکر است. وپشال و شاین [۵۵]، درباره این رفتار به تفصیل بحث و نیز حالت یک واکنش شیمیایی همراه مؤخر را بررسی کرده‌اند.

^۱ Desorption



شکل (۲-۱۲): اثر جذب سطحی ضعیف محصول، در منحنی (ب) نشان داده شده است. منحنی (الف) پاسخ سیستم برگشت پذیر ساده می باشد.

۲-۵- تجزیه با عاری سازی^۱

اندازه‌گیری با عاری سازی، یک روش الکتروشیمیایی بی‌نهایت حساس برای اندازه‌گیری فلزات است [۵۶ و ۵۷]. حساسیت چشمگیر این روش به علت وجود یک مرحله پیش تغلیظ موثر همراه با یک شیوه اندازه‌گیری پیشرفته است که موجب پیدایش نسبت جواب به زمینه مناسبی می‌گردد. نظر به اینکه فلزات به میزان ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ مرتبه در درون الکتروود پیش تغلیظ می‌شوند، حدود تشخیص به میزان ۲ تا ۳ مرتبه در مقایسه با اندازه‌گیری‌های ولتامتری در فاز محلول کاهش می‌یابند. در نتیجه، چهار تا شش فلز می‌تواند بطور همزمان در بافتهای گوناگون در معیارهای غلظتی پایینی در حدود 10^{-10} مولار با به کارگیری سیستم دستگاهی نسبتاً کم هزینه اندازه‌گیری شود.

اصولاً، تجزیه با عاری سازی یک روش دو مرحله‌ای است. مرحله اول یا مرحله نشانندن^۲، شامل نشانندن یا ترسیب الکترولیزی جزء کوچکی از یون‌های فلزی محلول در داخل الکتروود جیوه با هدف پیش تغلیظ فلزات است. مرحله دیگر مرحله عاری‌سازی یا مرحله اندازه‌گیری است که شامل انحلال (عاری‌سازی) فلز نشسته شده می‌باشد. بسته به ماهیت مراحل نشانندن و اندازه‌گیری، شیوه‌های متفاوتی از تجزیه با عاری‌سازی می‌تواند وجود داشته باشد.

۲-۵-۱- ولتامتری با عاری سازی آندی (ASV)^۳

^۱ Stripping Analysis

^۲ Deposition step

^۳ Anodic Stripping voltammetry

ولتامتری با عاری‌سازی آندی متداولترین روش تجزیه با عاری‌سازی است. در این حالت، فلزات به روش ترسیب الکتریکی در داخل الکتروود جیوه ای با حجم کوچک (لایه نازکی از جیوه^۱ یا یک قطره جیوه آویزان^۲) پیش تغلیظ می‌شوند. پیش تغلیظ به روش نشانندن کاتدی، در پتانسیل و زمان کنترل شده‌ای انجام می‌گیرد. پتانسیل نشانندن معمولاً به اندازه ۰/۳-۰/۵ ولت منفی تر از E° فلز آزمایشی سخت احیا شونده است. یون‌های فلزی از طریق انتشار و همرفت خود را به الکتروود جیوه می‌رسانند که در آنجا احیا شده و به صورت ملغمه جیوه تغلیظ می‌شوند. مطابق نیم واکنش زیر:



انتقال همرفتی ماده با چرخاندن الکتروود (در رابطه با الکتروود لایه نازک جیوه) و یا به هم زدن محلول (به هنگام استفاده از الکتروود قطره جیوه آویزان) تأمین می‌شود. محلول‌های ساکن را می‌توان به هنگام استفاده از الکتروود بسیار کوچک جیوه^۳ به کار برد. طول مدت مرحله نشانندن متناسب با غلظت یون‌های فلزی مورد نظر انتخاب می‌شود. این مدت کمتر از ۰/۵ دقیقه برای غلظت‌های حدود 10^{-7} مولار تا حدود ۲۰ دقیقه برای غلظت‌های 10^{-10} مولار است. غلظت فلز در ملغمه با قانون فاراده مشخص می‌شود.

$$C_{Hg} = \frac{i_a t_d}{nFV_{Hg}} \quad (17-2)$$

که در آن، i_a جریان حد برای نشانندن فلز، t_d طول مدت نشانندن و V_{Hg} حجم الکتروود جیوه است. جریان در مرحله نشانندن، به شار یون فلزی در سطح الکتروود وابسته است. مقدار کل فلز ته نشین شده در الکتروود، بخش کوچک و تکرار پذیر از غلظت فلز موجود در درون محلول را نشان می‌دهد. پس از زمان تعیین شده برای نشانندن، همرفت متوقف می‌شود و پتانسیل در آند بطور خطی و یا با برنامه پتانسیل - زمان بسیار حساس (پالس)، که جریان بارداری زمینه را حذف می‌کند روبش می‌شود. این گونه تحریک‌های پالسی، کاهش مداخله اکسیژن و ترسیب مجدد ترکیب آزمایشی را به ترتیب فراهم می‌سازند. در جریان این روبش آندی، فلزات ملغمه شده دوباره اکسید شده و الکتروود را عاری می‌سازند (به ترتیبی متناسب با پتانسیل استاندارد هر فلز) و جریانی عبور می‌کند:

¹ Thin layer mercury

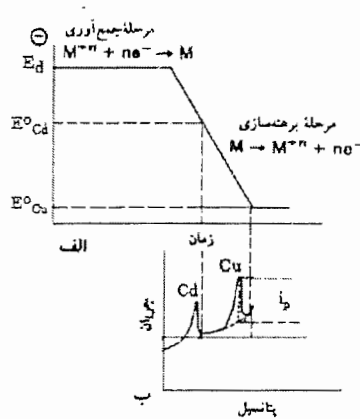
² Hanging Mercury Droplet Electrode

³ Mercury ultramicroelectrode



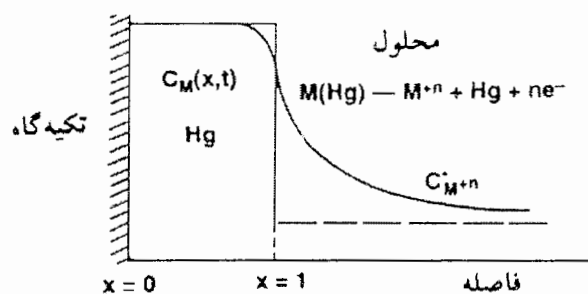
برنامه پتانسیل-زمان بکار رفته در ASV، همراه با ولتاموگرام با عاری سازی حاصل از آن، در شکل (۱۳-۲) نشان داده شده است. دماغه ولتامتری، گرادیان غلظتی وابسته به زمان فلز در الکتروود جیوه را در طول روبش پتانسیل منعکس می سازد. پتانسیل های دماغه برای شناسایی فلزات در نمونه به کار می روند. جریان دماغه تابع پارامترهای گوناگون مراحل نشانیدن (ترسیب) و عاری سازی و همچنین ویژگی های یون فلزی و شکل هندسی الکتروود است. برای مثال، برای یک الکتروود لایه نازک جیوه، جریان دماغه با معادله زیر نشان داده می شود:

$$i_p = \frac{n^2 F^2 v^{\frac{1}{2}} A C_{Hg}}{2.7 RT} \quad (19-2)$$



شکل (۱۳-۲): ولتامتری با عاری سازی آندی: الف) برنامه پتانسیل زمان، ب) ولتاموگرام حاصل

که در آن A و l به ترتیب مساحت و ضخامت لایه نازک و v سرعت روبش پتانسیل (در طول عاری سازی) است. برش غلظتی موجود در لایه نازک و در محلول مجاور آن در شکل (۱۴-۲) ارائه شده است. (برای لایه های جیوه بسیار نازک، از انتشار در درون لایه نازک می توان صرف نظر کرد و در نتیجه جریان دماغه مستقیماً تابع سرعت روبش است).



شکل (۲-۱۴): گرادیان غلظتی فلز در الکتروود لایه نازک جیوه و محلول مجاور آن در طول مرحله عاری سازی.

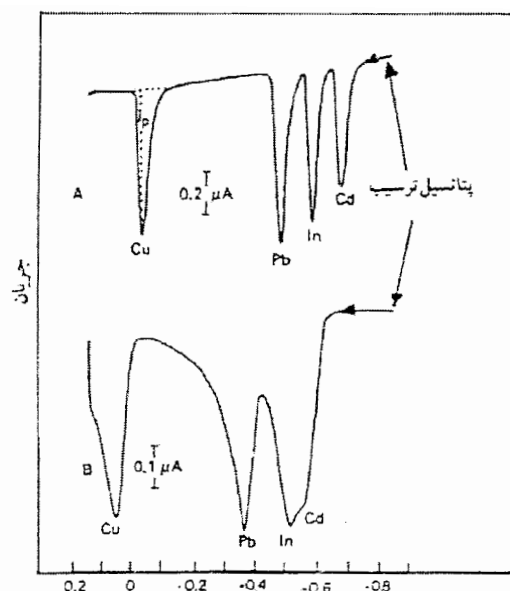
برای قطره جیوه آویزان معادله زیر جریان دماغه عاری سازی را بیان می کند :

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} C_{Hg} \quad (2-20)$$

الکتروود لایه نازک جیوه، دارای نسبت سطح به حجم بسیار بزرگتر از الکتروود قطره جیوه آویزان است و در نتیجه، پیش تغلیظ موثرتر و حساسیت بالاتری را نشان می دهد. تخلیه کامل لایه های نازک جیوه باعث ایجاد دماغه های تیزتر و در نتیجه تفکیک بهتر دماغه ها در تجزیه های چند جزئی می شود (شکل ۲-۱۵).

انواع مهم تداخلها در شیوه های ولتامتری با عاری سازی آندی، عبارتند از: همپوشانی دماغه ها در مرحله عاری سازی به دلیل یکسانی پتانسیل های اکسیداسیون (برای مثال، پتانسیل گروه های Sn, Cd, Tl, Pb یا Sb, Cu, Bi)، حضور ترکیبات آلی فعال - سطحی^۱ که با جذب بر سطح الکتروود جیوه از ترسیب فلز جلوگیری می کند و تشکیل ترکیبات بین فلزی (مانند Cu-Zn) که روی اندازه و موقعیت دماغه ها موثر است. شناسایی این تداخلها می تواند پیشگیری آنها را از طریق اعمال مراقبت های مناسب امکان پذیر نماید.

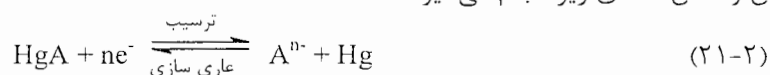
¹ Surface active organic compound



شکل (۲-۱۵): ولتاموگرام های با عاری سازی 2×10^{-7} مولار از Cu^{2+} , Pb^{2+} , In^{3+} , Cd^{2+} در الف) الکتروود لایه نازک جیوه و ب) الکتروود قطره جیوه آویزان.

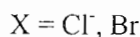
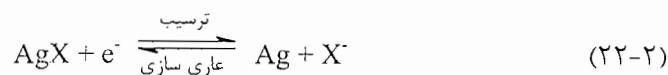
۲-۵-۲- ولتامتری با عاری سازی کاتدی^۱

ولتامتری با عاری سازی کاتدی (CSV)، تصویر آینه ای ASV است. این روش شامل ترسیب آندی ترکیب آزمایشی و به دنبال آن عاری سازی طی یک روبش پتانسیل در جهت منفی است که طی آن واکنش کاتدی زیر انجام می گیرد:

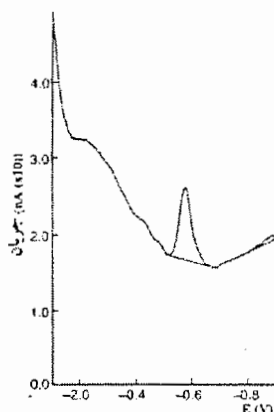


جریان دماغه احیاء حاصل، اطلاعات کمی دلخواه را فراهم می سازد. ولتامتری با عاری سازی کاتدی برای اندازه گیری گستره وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی، که قادر به تشکیل نمک های کم محلول با جیوه هستند، به کار می رود. در میان این ترکیبات، تیول، پنسیلین های مختلف و یون های هالید و سیانید قرار دارند. در شکل (۲-۱۶) تعیین مقدار مستقیم یدید در آب دریا با غلظت کمتر از نانومولار، نشان داده شده است. آنیون ها (مثلاً هالیدها) که نمک های نقره نامحلول را تشکیل می دهند، نیز می توانند در یک الکتروود صفحه چرخان اندازه گیری شوند. در این روش مراحل ترسیب و عاری سازی، شامل واکنشهای زیر است:

^۱ Cathodic Stripping voltammetry



الکترودهای از جنس مس نیز می‌تواند برای همین منظور به کار رود.

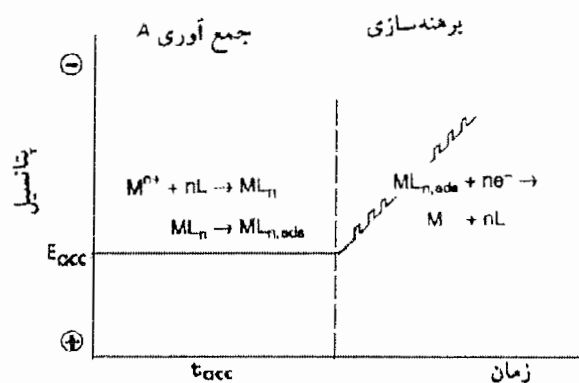


شکل (۲-۱۶): ولتاموگرام م با عاری‌سازی برای آثار یدید در آب دریا.

۲-۵-۳- ولتامتری با عاری‌سازی جذب سطحی^۱

تجزیه‌های با عاری‌سازی جذب سطحی، برای اندازه‌گیری‌های عاری‌سازی مقادیر کم عناصر متعددی به کار می‌رود [۵۸ و ۵۹]. این شیوه نسبتاً جدید شامل تشکیل، جمع آوری بر اساس جذب سطحی و احیای یک کمپلکس فعال سطحی از فلز است (شکل ۲-۱۷). این روش، با 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 اینجا، 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.

^۱ Adsorptive stripping analysis



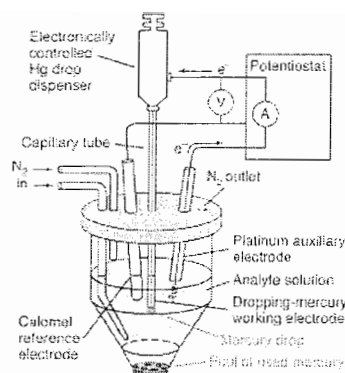
شکل (۲-۱۷): مراحل تجمع و عاری سازی در اندازه گیری های عاری سازی پس از جذب سطحی یک یون فلزی (M^{n+}) در حضور یک عامل کی لیت کننده مناسب (L).

زمان های جذب سطحی کوتاه (۱ تا ۵ دقیقه)، تجمع سطحی بسیار مؤثری را بوجود می آورند. چنانکه تمام کمپلکس تجمع یافته در سطح الکتروود احیا شود مرحله احیاء نیز بسیار کارآمد است بنابراین، چنین تلفیقی به حد تشخیص های بی نهایت پایین (10^{-11} - 10^{-10} مولار) برای فلزات مهم شامل کروم، اورانیوم، وانادیم، آهن، آلومینیوم یا مولیبدن منجر می شود. حتی غلظت های پایین تر، مثلاً 10^{-12} مولار برای پلاتین یا تیتان را نیز می توان با ترکیب شیوه تجمع از طریق جذب سطحی با واکنش های کاتالیزی اندازه گیری نمود. در این حالت، پاسخ کمپلکس تجمع یافته، از طریق یک چرخه کاتالیزی، مثلاً در حضور یک اکسید کننده، به مقدار زیاد تقویت می شود. موضوع جذب سطحی ممکن است اصلاحاتی را نیز در برگزیدگی و حساسیت برای فلزاتی (مانند قلع و نیکل) که با تجزیه با عاری سازی قابل سنجش هستند بوجود آورد. در تمام روش ها بایستی عامل کی لیت شونده به درستی انتخاب شود. کمپلکس تولید شده باید فعال سطحی و الکتروفعال باشد. بعلاوه تشکیل انتخابی کمپلکس می تواند برای تشدید برگزیدگی کلی مورد استفاده قرار گیرد.

ولتاژتری با عاری سازی جذب سطحی علاوه بر اندازه گیری مقادیر کم فلزات، برای اندازه گیری ترکیبات آلی (از جمله داروهای قلبی و ضد سرطان، اسیدهای نوکلئیک، ویتامین ها و حشره کش ها) نیز که خواص فعال سطحی از خود نشان می دهند بسیار مناسب است. بسته به فعالیت ردوکس آنها، اندازه گیری ترکیبات آلی جذب سطحی شده ممکن است از طریق اکسیداسیون یا احیاء پیش برود.

۲-۶- ظروف آزمایشی الکتروشیمیایی

برای آزمایش‌های پتانسیل کنترل شده معمولاً از ظروف آزمایشی با سیستم سه الکترودی (همانند شکل ۲-۱۸) استفاده می‌شود. پیل معمولاً یک بشر سر پوش دار 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 سطح آن انجام می‌گیرد، الکتروود شاهد پتانسیل ثابتی دارد (مستقل از ترکیب نمونه) که پتانسیل الکتروود کار نسبت به آن سنجیده می‌شود. این چنین پایداری الکتروود شاهد در برابر تغییرات پتانسیل، به واسطه ثابت بودن ترکیب هر دو شکل زوج ردوکس آن می‌باشد. مثلاً $Ag/AgCl$ یا Hg/Hg_2Cl_2 زوج ردوکسهایی هستند که به ترتیب در الکتروودهای شاهد نقره کلرید و کالومل اشباع به کار می‌روند. برای به حداقل رساندن آلودگی نمونه، ممکن است الکتروود شاهد از محلول نمونه به وسیله یک پل واسط جدا شود. به عنوان الکتروود کمکی از یک ماده بی اثر رسانا مانند سیم پلاتین یا میله گرافیتی جهت انتقال جریان استفاده می‌شود. در وضعیت نسبی این الکتروودها و ارتباط خاص آنها با تجزیه کننده الکتروشیمیایی باید دقت شود. سه الکتروود و نیز لوله به کار رفته برای رسیدن گاز حذف کننده اکسیژن در پنج سوراخ درپوش ظرف آزمایشی قرار می‌گیرند. سیستم‌های کامل، شامل مجموعه‌ای از یک ظرف سه الکتروودی، کنترل کننده گاز ورودی و همزن مغناطیسی، همراه با درپوش مخصوص، به طور تجاری در دسترس قرار دارند. طراحی دقیق پیل و مواد تشکیل دهنده آن بر اساس نوع آزمایش و نمونه‌ها تعیین می‌شود. طرح‌های مختلف در رابطه با اندازه، توانایی کنترل دما، نیاز به هم زدن، شکل یا تعداد خانه‌های ظروف آزمایشی از هم متفاوتند. انواع ظروف بسیار کوچک با حجم‌های ۵۰۰-۲۰ 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 (ضخامتی کمتر از ده میکرومتر) در سطح الکتروود قرار می‌گیرد، به ویژه جالب هستند [۶۰]. شیشه معمولاً به عنوان ماده الکتروودی، به دلیل ارزانی، شفافیت، نداشتن اثر شیمیایی و غیر قابل نفوذ بودن آن مورد استفاده قرار می‌گیرد. تفلون و کوارتز از مواد دیگری هستند که در تهیه ظروف آزمایشی به کار 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 دو جداره حاصل می‌شود.



شکل (۲-۱۸): نمودار طرح گونه یک ظرف آزمایشی برای اندازه گیری ولتامتری، الکترودها در سوراخ های درپوش ظرف قرار گرفته اند.

۲-۷- حذف اکسیژن

احیای الکتروشیمیایی اکسیژن معمولاً در دو مرحله جداگانه و دو الکترونی انجام می‌گیرد.

اولین مرحله به تشکیل هیدروژن پراکسید مربوط است:



و دومین مرحله به احیای پراکسید مربوط می‌شود:



پتانسیل های نیم موج این مراحل تقریباً ۰/۱ و ۰/۹ ولت نسبت به الکترود کالومل اشباع می‌باشند. استوکیومتری صحیح این مراحل تابع محیط می‌باشد. جریان زمینه وسیع حاصل از مراحل احیای اکسیژن، مزاحم اندازه گیری‌های بسیاری از گونه‌های احیا شونده است. به علاوه، محصولات احیای اکسیژن ممکن است در فرایندهای الکتروشیمیایی مورد بررسی اثر بگذارند. بنابراین در اندازه‌گیری‌های ولتامتری بایستی اکسیژن محلول خارج گردد.

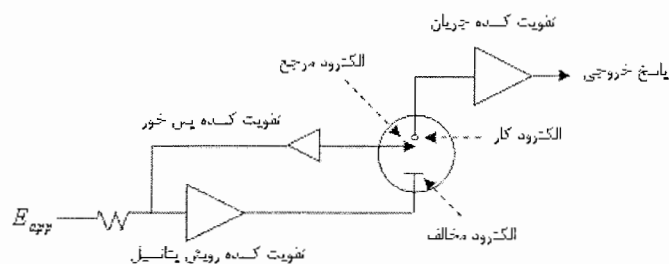
روش‌های زیادی برای حذف اکسیژن محلول به کار گرفته شده است [۶۱]. روش معمول برای حذف اکسیژن، دمیدن یک گاز بی اثر (معمولاً نیتروژن خالص) به مدت ۴-۸ دقیقه قبل از ثبت ولتاموگرام می‌باشد. ممکن است زمان بیشتری برای نمونه‌های با حجم بیشتر یا اندازه گیری‌های کمی لازم باشد. برای جلوگیری از ورود مجدد اکسیژن در هنگام ثبت ولتاموگرام، لازم است محتوای ظرف به وسیله گاز پوشیده شود. برای جلوگیری از تبخیر، گاز را از درون ظرف پیش اشباع حاوی آب عبور می‌دهند درکار کردن با نمونه‌های میکرو اکسیژن زدایی ممکن است منجر به خطاهای حاصل از تبخیر حلال یا از دست دادن ترکیبات فرار شود.

۲-۸- دستگاہوری

پیشرفت‌های وسیع در میکروالکترونیک، به ویژه مطرح شدن تقویت کننده‌های عملیاتی، باعث تغییرات عمده در دستگاہوری الکتروشمیمی تجزیه شده است. دستگاہ‌های الکتروشمیمیایی از دو مدار تشکیل یافته اند: 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 ولتاژمتری، کنترل پتانسیوستایی الکتروود کار است که خطای حاصل از مقاومت ظرف 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 پس خور انجام می‌گیرد (شکل ۲-۱۹). در این مورد الکتروود شاهد تا حد امکان نزدیک الکتروود کار قرار می‌گیرد و به وسیله مداری با مقاومت بالا، که هیچ گونه جریان از آن عبور نمی‌کند، به دستگاہ 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. بنابراین، جریان بین الکتروود کار و کمکی از داخل محلول عبور می‌کند.

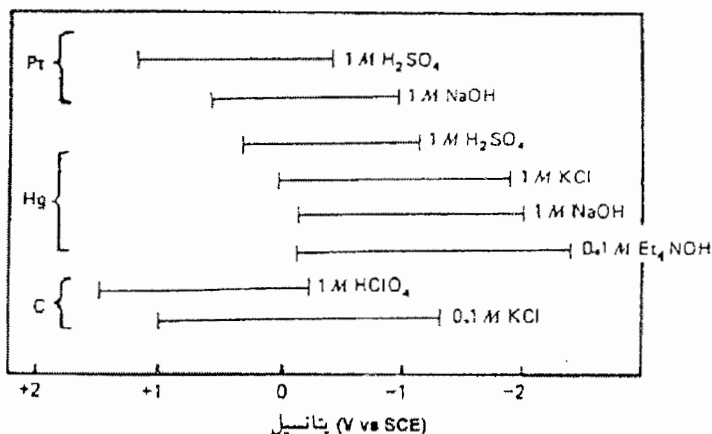
تقارن در قرار دادن این الکتروودها مهم است زیرا باید جریان عبوری از تمام نقاط الکتروود کار یکسان باشد. به دلیل عبور نکردن جریان از الکتروود شاهد و همچنین به دلیل نزدیکی آن به الکتروود کار، افت پتانسیل ناشی از مقاومت ظرف آزمایشی (IR) به حداقل می‌رسد. اگر پتانسیل احساس شده توسط الکتروود شاهد کمتر از مقدار دلخواه باشد، حلقه کنترل کننده تقویت کننده عملیاتی پتانسیل تصحیحی را فراهم می‌کند. با افزودن یک تقویت کننده عملیاتی مبدل جریان به ولتاژ (که پی گیرنده جریان نامیده می‌شود) به الکتروود کار، امکان اندازه‌گیری جریان بدون بهم خوردن پارامترهای کنترل شده وجود دارد. دستگاہ همچنین شامل یک مولد ولتاژ شیب دار به منظور تولید شکل موج‌های مختلف با پتانسیل‌های با تغییرات منظم است.



شکل (۲-۱۹): نمودار طرح گونه یک پتانسیوستای سه الکترودی.

۲-۹- الکترود کار

اجرای روش‌های ولتامتری وابسته به جنس الکترود کار می‌باشند. الکترود کار باید نسبت سیگنال به نویز بزرگ و نیز پاسخ تکرار پذیر داشته باشد. انتخاب الکترود کار به دو عامل اصلی بستگی دارد: رفتار ردوکس ماده آزمایشی مورد نظر و جریان زمینه در محدوده پتانسیل لازم برای اندازه‌گیری. سایر عوامل نظیر گستره پتانسیل، هدایت الکتریکی، تکرار پذیری سطحی، خواص مکانیکی، هزینه، در دسترس بودن و سمیت در انتخاب الکترود اهمیت دارند. در تجزیه الکتروشیمیایی، مواد مختلفی به عنوان الکترود کار، مورد استفاده قرار می‌گیرند که مهم‌ترین آنها، جیوه، کربن یا فلزات نجیب (به ویژه پلاتین و طلا) می‌باشند. شکل هندسی این الکترودها نیز باید در نظر گرفته شود. شکل (۲-۲۰) محدوده پتانسیل قابل دسترس برای این الکترودها را در محلول‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۲-۲۰): محدوده پتانسیل قابل دسترس برای الکترودهای پلاتین، جیوه و کربن در الکترولیت‌های حامل مختلف.

۲-۹-۱- 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 تکرار پذیری بالا، صاف بودن و سطح تجدید پذیر 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.

انواع زیادی از الکترودهای جیوه وجود دارند. از میان آنها الکترود قطره جیوه چکنده (DME)، الکترود قطره جیوه آویزان (HMDE) و الکترود فیلم جیوه ای (MFE) بیشترین کاربرد را دارند. DME، که در پلاروگرافی و برای مطالعات الکتروکاپیلاری مورد استفاده قرار می‌گیرد، از یک لوله موئین شیشه ای به طول ۲۰-۱۲ سانتی متر و قطر داخلی ۵۰-۳۰ میکرومتر، که توسط یک لوله انعطاف پذیر به مخزن جیوه وصل می‌شود، تشکیل شده است. تماس الکتریکی از طریق یک سیم شناور در داخل مخزن جیوه برقرار می‌شود. نیروی جاذبه باعث می‌شود که جیوه از داخل لوله موئین با سرعت ثابت عبور کرده و به صورت قطرات در حال رشد، پیوسته از نوک آن آویزان شود. با تنظیم ارتفاع ستون جیوه، طول عمر قطره تغییر می‌یابد. طول عمر قطره معمولاً ۶-۲ ثانیه می‌باشد. وجود چنین قطرات کروی و تازه، مشکلات ناشی از اثرات حافظه ای را که در سطح الکترودهای جامد پایدار وجود دارد را از بین می‌برد. رمز موفقیت در بکارگیری DME، مراقبت از لوله موئین آن می‌باشد (تا از ورود حباب هوا، نفوذ محلول و تجمع آلودگی ها جلوگیری شود). DME های بسیار دقیق که در آنها قطره پس از فواصل زمانی تکرار پذیر به طور مکانیکی جدا می‌شود، برای پالس پلاروگرافی مورد استفاده قرار می‌گیرد. الکترود قطره جیوه آویزان یک الکترود کار مناسب برای تجزیه با عاری سازی و ولتامتری چرخه ای است. در این الکترود، قطرات جیوه ساکن در نوک لوله موئین قرار می‌گیرند. طرح های اولیه HMDE (نوع کمولا)^۱، بر خروج مکانیکی (با استفاده از یک سرنگ میکرومتری) از یک مخزن جیوه به درون لوله موئین متکی بودند [۶۲]. مخزن جیوه باید از جیوه پر باشد و هوا کاملاً حذف شود. در HMDE های پیشرفته (به ویژه با مدل EG&G PAR303 تشکیل قطره به طور الکترونیکی کنترل می‌شود که تکرار پذیری و پایداری را بهبود می‌بخشد [۶۳]. بدین منظور یک شیر که به وسیله یک

^۱ Kemula

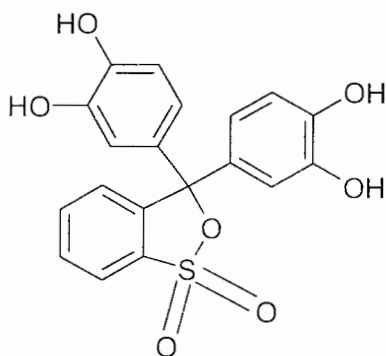
سولونوئید کار می‌کند به سرعت جیوه را آزاد می‌کند که اندازه قطره توسط زمان باز بودن شیر کنترل می‌شود. سوراخ درشت لوله موئین، اجازه رشد سریع قطره را می‌دهد.

فصل سوم

قسمت تجربی

۳-۱- اندازه‌گیری مقادیر کم مولیبدن به روش ولتامتری عاری‌سازی جذب سطحی در حضور پیروکاتکول بنفش^۱

با توجه به اهمیت و کاربردهای مولیبدن که در فصل اول به آن اشاره گردید در این فصل یک روش ولتامتری عاری‌سازی جذب سطحی کاتدی برای اندازه‌گیری مولیبدن ارائه شده است. پیروکاتکول بنفش که ساختمان آن در شکل (۳-۱) نشان داده شده است به عنوان یک عامل کمپلکس‌دهنده در اندازه‌گیری همزمان کروم(VI) و(III)، ژرمانیم، آلومینیوم(III)، تنگستن و اورانیوم(VI) استفاده شده است [۶۴-۶۷]. در این پروژه امکان استفاده از لیگاند مذکور برای اندازه‌گیری مولیبدن مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل(۳-۱): ساختار گسترده لیگاند پیروکاتکول بنفش

^۱ Pyrocatechol Violet

۳-۲- محلولهای مورد استفاده و طرز تهیه آنها

جدول (۳-۱): مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه

شرکت	فرمول	ماده
Merck	$C_{19}H_{14}O_7S$	پیروکاتکول بنفش
Merck	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$	آمونیم هپتا مولیبدات ۴ آبه
Merck	$K_2Cr_2O_7$	پتاسیم دی کرومات
Merck	$C_8H_5KO_4$	پتاسیم هیدروژن فتالات
Merck	NaOH	سدیم هیدروکسید

در تهیه تمام محلولها آب دوبار تقطیر شده و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه ای مورد استفاده قرار گرفته است.

محلول پیروکاتکول بنفش $10^{-4} \times 1/25$ مولار، از انحلال ۱۲/۱ میلی گرم از معرف پیروکاتکول بنفش (مرک^۱) در آب و سپس رقیق سازی آن در بالن حجمی ۲۵۰ میلی لیتری تهیه شد. محلولهای رقیق تر از رقیق سازی محلول فوق تهیه شدند.

محلول مولیبدن (VI) با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر، از انحلال ۰/۱۸۵۸ گرم از آمونیم هپتا مولیبدات چهار آبه (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول کروم (VI) با غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی لیتر، از انحلال ۰/۲۸۴۲ گرم از پتاسیم دی کرومات (مرک) در بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری تهیه شد.

محلول بافر $pH=4/5$ از اختلاط محلولهای ۲۵/۰ میلی مولار پتاسیم هیدروژن فتالات (مرک) و ۵/۰ میلی مولار سدیم هیدروکسید (مرک) و تنظیم pH محلول به کمک pH- متر تهیه شد.

۳-۳- وسایل و دستگاههای لازم

برای ثبت ولتاموگرام محلولها از دستگاه پلاروگراف مترام^۲ مدل (746 VA trace analyzer processor and 747 VA electrode stand) مجهز به الکترود قطره جیوه آویزان استفاده گردید. همچنین از الکترود مرجع نقره/نقره کلرید و الکترود کمکی پلاتین استفاده شد. محلول در هنگام

¹ Merck

² Metrohm

مرحله گاز زدایی و پیش تغلیظ به وسیله همزن پلی تترا فلئور اتیلن^۱ به هم زده شد. برای اندازه گیری و تنظیم pH از دستگاه pH- متر (متر اهم، مدل ۶۹۱) مجهز به یک الکتروود غشاء شیشه ای استفاده شد.

۳-۴- ولتاموگرام

برای ثبت ولتاموگرام محلول نمونه به شکل زیر عمل شد:

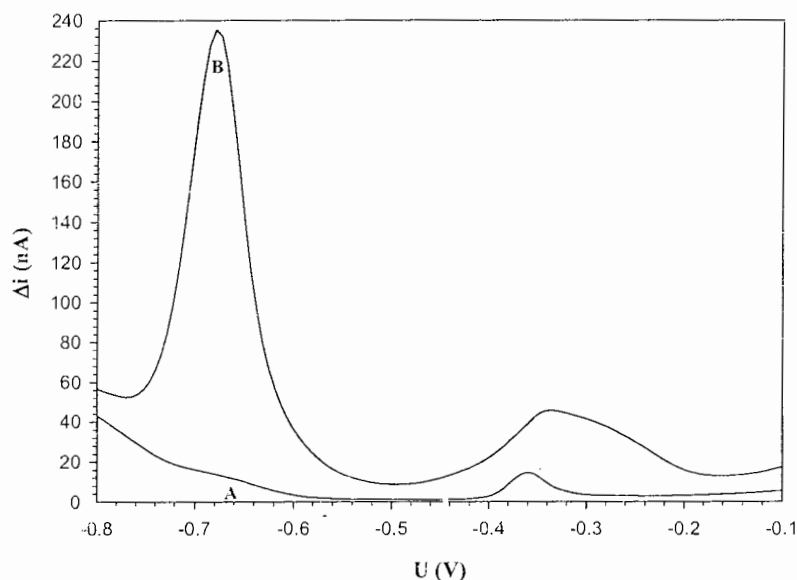
به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی لیتر مولیبدن (VI) ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی^۲ $1/25 \times 10^{-2}$ مولار با $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی لیتر کروم (VI) ۱/۶ میکروگرم بر میلی لیتر و ۱/۰ میلی لیتر پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-5}$ مولار منتقل شد و به حجم ۱۰ میلی لیتر رسید. سپس الکتروودها در محلول فوق قرار گرفته و به مدت ۴ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد. بعد از گاززدایی پتانسیل تغلیظ +۱۰۰ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به مدت ۵۰ ثانیه برای تغلیظ نمونه بر روی الکتروود قطره آویزان جیوه اعمال گردید. بعد از ۱۰ ثانیه ساکن ماندن محلول، پتانسیل به سمت پتانسیل های منفی در دامنه ۱۰۰- تا ۸۰۰- میلی ولت با سرعت ۱۵ میلی ولت بر ثانیه روبش شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز به ترتیب فوق عمل شد با این تفاوت که مولیبدن به آن اضافه نمی شد. ولتاموگرام محلول های شاهد و نمونه در شکل (۳-۲) آمده است. اختلاف شدت جریان در پتانسیل ۰/۶۸- ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) برای محلول های شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه ای در بهینه سازی شرایط و رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۵- بررسی و بهینه سازی عوامل موثر بر حساسیت روش اندازه گیری مولیبدن

به منظور رسیدن به بهترین حساسیت و تکرار پذیری لازم بود که اثر عوامل مختلف بر حساسیت روش بررسی گردد. برای این منظور از روش یک فاکتور در یک زمان^۲ استفاده گردید. در این روش همه متغیرها ثابت در نظر گرفته می شود و فقط پارامتری که بایستی بهینه شود تغییر داده می شود. برای بهینه سازی تمام متغیرها به صورت زیر عمل شد:

^۱ Poly tetra Fluoro Ethylene

^۲ One at a time



شکل (۳-۲): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای محلولهای حاوی: (A) کروم(VI) 0.16 میکروگرم بر میلی لیتر، پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-6}$ مولار و (B) به اضافه مولیبدن(VI) 50 نانوگرم بر میلی لیتر (B) در بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$. شرایط: پتانسیل تغلیظ 100 میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$)، زمان تغلیظ 50 ثانیه و سرعت روبش 15 میلی ولت بر ثانیه.

به سل الکتروشیمیایی حجمهای مشخصی از مولیبدن(VI)، بافر فتالاتی، کروم(VI) و پیروکاتکول بنفش اضافه شد و به حجم 10 میلی لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکترودها در محلول فوق گاززدایی توسط نیتروژن به مدت 4 دقیقه انجام شد و سپس تغلیظ نمونه با اعمال پتانسیل (نسبت به $Ag/AgCl$) به الکتروود قطره آویزان جیوه در مدت زمان مورد نیاز انجام شد. بعد از 10 ثانیه ساکن نگه داشتن محلول، پتانسیل با سرعت مشخصی در دامنه -100 تا -800 میلی ولت به سمت پتانسیل های منفی روبش شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد مانند روش فوق عمل شد با این تفاوت که به محلول شاهد مولیبدن(VI)، اضافه نگردید. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت جریان در پتانسیل $-0/68$ ولت برای محلولهای شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آنها به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد. تمام آزمایشها در دمای اتاق انجام گرفت.

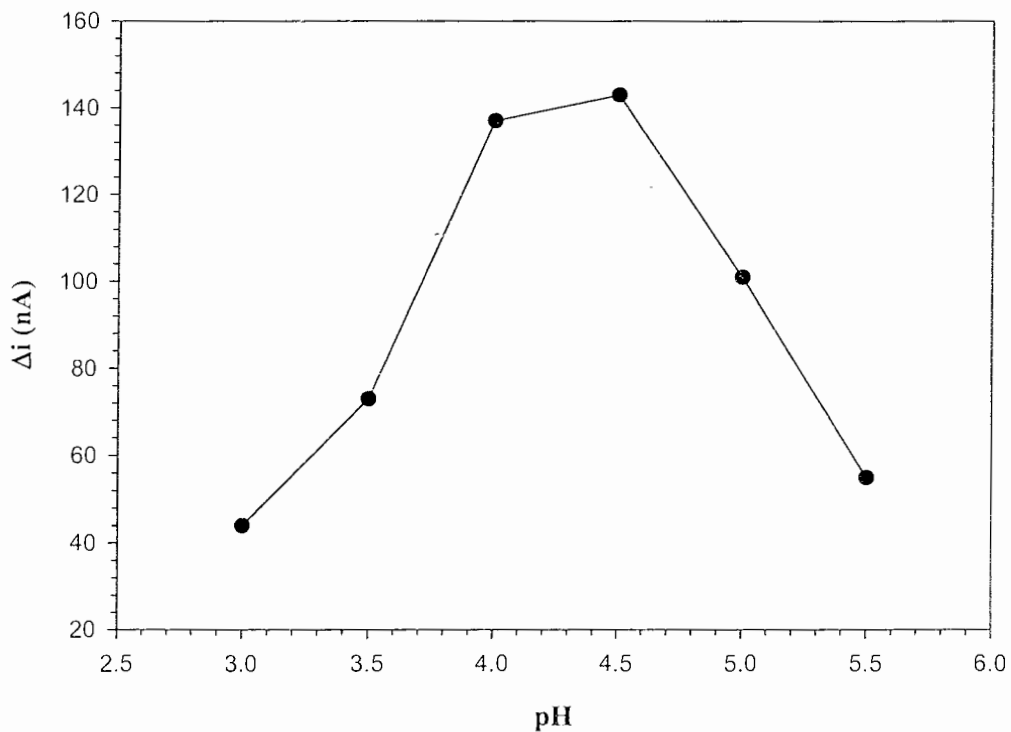
۳-۵-۱- بررسی اثر pH

برای بررسی اثر pH محیط بر شدت جریان، محلولهای بافر فتالاتی در محدوده pH ۳/۰ تا ۵/۵ مورد استفاده قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی‌لیتر مولیبدن (VI) ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر از بافر فتالاتی در دامنه pH ۳/۰ تا ۵/۵ با غلظت $2/5 \times 10^{-2}$ مولار، ۱/۰ میلی‌لیتر کروم (VI) ۲/۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پیروکاتکول بنفش $1/0 \times 10^{-5}$ مولار منتقل شد و به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکترودها درون محلول به مدت ۴ دقیقه گاززدایی توسط نیتروژن انجام شد و در ادامه تغلیظ نمونه در پتانسیل ۱۰۰- میلی‌ولت (نسبت به Ag/AgCl) به مدت ۵۰ ثانیه بر روی قطره جیوه انجام شد و بعد از ۱۰ ثانیه ساکن ماندن محلول روبش پتانسیل با سرعت ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه ۱۰۰- تا ۸۰۰- میلی‌ولت در جهت منفی انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به آن مولیبدن اضافه نشد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۳) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که شدت جریان با افزایش pH از ۳/۰ تا ۴/۵ افزایش می‌یابد، در حالی که در pH بالاتر از ۴/۵ کاهش پیدا می‌کند. لذا با در نظر گرفتن حساسیت روش، محلول بافری با $pH=4/5$ برای بررسی های بعدی انتخاب شد.

جدول (۲-۳): نتایج حاصل از بررسی اثر pH

Δi (nA)	pH
۴۴	۳/۰
۷۳	۳/۵
۱۳۷	۴/۰
۱۴۳	۴/۵
۱۰۱	۵/۰
۵۵	۵/۵



شکل (۳-۳): بررسی اثر pH محیط. شرایط: مولیبدن(VI) با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، کروم(VI) با غلظت ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، پیروکاتکول بنفش $۱/۰ \times ۱۰^{-۶}$ مولار و بافر فتالاتی با غلظت $۲/۵ \times ۱۰^{-۳}$ مولار، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰- میلی‌ولت (نسبت به AgAgCl)، زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه و سرعت روبش ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه.

بررسی نوع بافر

برای بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان، بافرهای مختلف با $\text{pH}=4/5$ مطابق روش به کار گرفته شده در بهینه‌سازی pH مورد آزمایش قرار گرفتند و مشاهده شد که بهترین نتیجه متعلق به بافر فتالاتی می‌باشد. بنابراین بافر فتالاتی برای آزمایش‌های بعدی انتخاب شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۳-۳) آمده است.

جدول (۳-۳): نتایج حاصل از بررسی نوع الکترولیت حامل

Δi (nA)	نوع الکترولیت حامل
۱۴۳	فتالاتی
۷۹	استاتی
۱۳	سیتراتی

اثر غلظت بافر

اثر غلظت بافر بر روی حساسیت روش در گستره $2/5 \times 10^{-4}$ تا $5/0 \times 10^{-2}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی $1/0$ میلی‌لیتر مولیبدن (VI) $0/50$ میکروگرم بر میلی‌لیتر، حجمهای متفاوتی از بافر فتالاتی با غلظت $2/5 \times 10^{-2}$ مولار، $1/0$ میلی‌لیتر کروم (VI) $2/0$ میکروگرم بر میلی‌لیتر و $1/0$ میلی‌لیتر پیروکاتکول بنفش $1/0 \times 10^{-5}$ مولار منتقل گردید و به حجم 10 میلی‌لیتر رسید. بعد از جاگذاری الکترودها در سل حاوی محلول فوق گاززدایی محلول به مدت 4 دقیقه توسط نیتروژن انجام شد. بعد از 50 ثانیه تغلیظ نمونه بر روی الکتروده قطره آویزان جیوه در پتانسیل -100 میلی‌ولت (نسبت به Ag/AgCl) و 10 ثانیه ساکن ماندن محلول، پتانسیل در محدوده -100 تا -800 میلی‌ولت با سرعت 15 میلی‌ولت بر ثانیه در جهت منفی روبش شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین صورت عمل شد ولی به آن مولیبدن اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل $-0/68$ ولت برای محلولهای شاهد و نمونه به دست آمد.

نتایج حاصله در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۴) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش غلظت بافر از $2/5 \times 10^{-4}$ تا $1/25 \times 10^{-2}$ مولار باعث افزایش شدت جریان می‌شود در حالیکه با افزایش غلظت

بافر از $1/25 \times 10^{-3}$ تا $5/0 \times 10^{-3}$ مولار جریان از ۱۷۷ به ۱۲۵ نانو آمپر کاهش می‌یابد بنابراین با در نظر گرفتن حساسیت و ظرفیت بافر غلظت $1/25 \times 10^{-3}$ مولار برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۳-۴): نتایج بدست آمده برای بررسی غلظت الکترولیت حامل

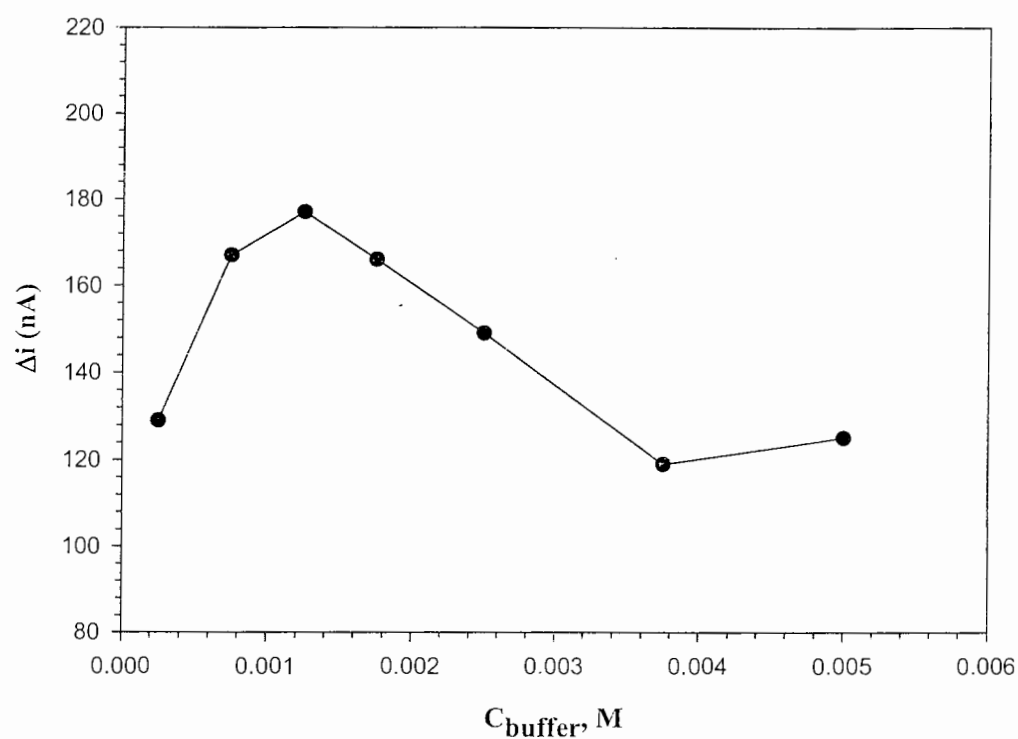
Δi (nA)	غلظت بافر فتالاتی (مولار)
۱۲۹	$2/5 \times 10^{-4}$
۱۶۷	$7/5 \times 10^{-4}$
۱۷۷	$1/25 \times 10^{-3}$
۱۶۶	$1/75 \times 10^{-3}$
۱۴۹	$2/50 \times 10^{-3}$
۱۱۹	$3/75 \times 10^{-3}$
۱۲۵	$5/0 \times 10^{-3}$

۳-۵-۲- بررسی اثر پتانسیل تغلیظ^۱

یکی از عوامل موثر در میزان جذب سطحی کمپلکس حاصله پتانسیل تغلیظ می‌باشد. اثر پتانسیل تغلیظ بر جریان پیک در گستره ۲۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌ولت مورد بررسی قرار گرفت. روش کار انجام شده به صورت زیر بود:

به سل الکتروشیمیایی $1/0$ میلی‌لیتر مولیبدن (VI) $0/50$ میکروگرم بر میلی‌لیتر، $1/0$ میلی‌لیتر بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-3}$ مولار، $1/0$ میلی‌لیتر کروم (VI) $2/0$ میکروگرم بر میلی‌لیتر و $1/0$ میلی‌لیتر پیروکاتکول بنفش $1/0 \times 10^{-5}$ مولار منتقل شد و به حجم 10 میلی‌لیتر رسید. سپس الکترودها در درون محلول قرار گرفت و محلول به مدت 4 دقیقه توسط نیتروژن گاززدایی شد. تغلیظ نمونه بر روی الکتروده قطره آویزان جیوه به مدت 50 ثانیه در پتانسیل‌های متفاوت (نسبت به $Ag/AgCl$) با استفاده از محلولهای جداگانه انجام شد و سپس بعد از 10 ثانیه ساکن ماندن محلول،

^۱ Accumulation potential



شکل (۳-۴): اثر غلظت الکترولیت حامل. شرایط: مولیبدن(VI) با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، کروم(VI) با غلظت ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، پیروکاتکول بنفش با غلظت $1/0 \times 10^{-6}$ مولار، پتانسیل تغلیظ -۱۰۰ میلی ولت (نسبت به Ag/AgCl)، زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه و سرعت روبش ۱۵ میلی ولت بر ثانیه.

پتانسیل در دامنه ۱۰۰- تا ۸۰۰- میلی‌ولت در جهت منفی با سرعت ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه رویش شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد نیز همانند بالا عمل شد ولی به آن مولیبدن اضافه نشد. اختلاف شدت جریان در پتانسیل ۰/۶۸- ولت برای محلولهای شاهد و نمونه به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در جدول (۵-۳) و شکل (۵-۳) آمده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌گردد، شدت جریان در ناحیه ۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت زیاد و تقریباً ثابت می‌باشد در حالی که در پتانسیل‌های منفی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین برای رسیدن به بهترین حساسیت، پتانسیل تغلیظ ۱۰۰+ میلی‌ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) برای آزمایش های بعدی انتخاب گردید.

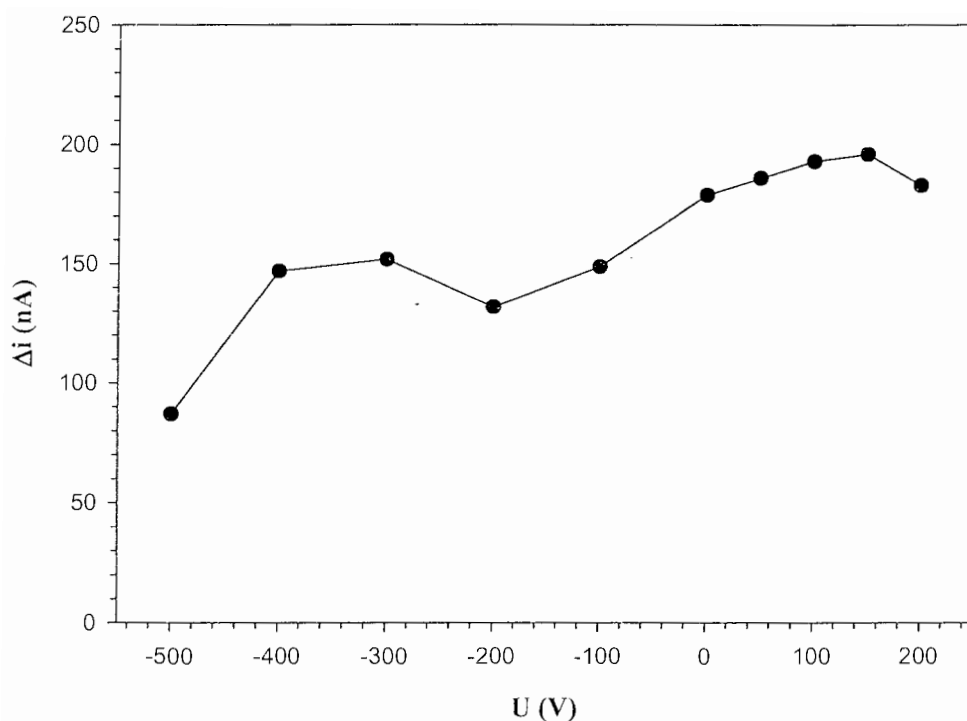
جدول (۵-۳): نتایج حاصل از بررسی پتانسیل تغلیظ

پتانسیل تغلیظ (میلی ولت)	جریان (نانو آمپر)
۲۰۰	۱۸۳
۱۵۰	۱۹۶
۱۰۰	۱۹۳
۵۰	۱۸۶
۰	۱۷۹
-۱۰۰	۱۴۹
-۲۰۰	۱۳۲
-۳۰۰	۱۵۲
-۴۰۰	۱۴۷
-۵۰۰	۸۷

۳-۵-۳- بررسی اثر غلظت کروم

اثر غلظت کروم بر حساسیت روش در دامنه غلظتی ۰/۲۸- تا ۰/۴۰- میکروگرم بر میلی‌لیتر

مورد بررسی قرار گرفت. بررسی به صورت زیر انجام شد:

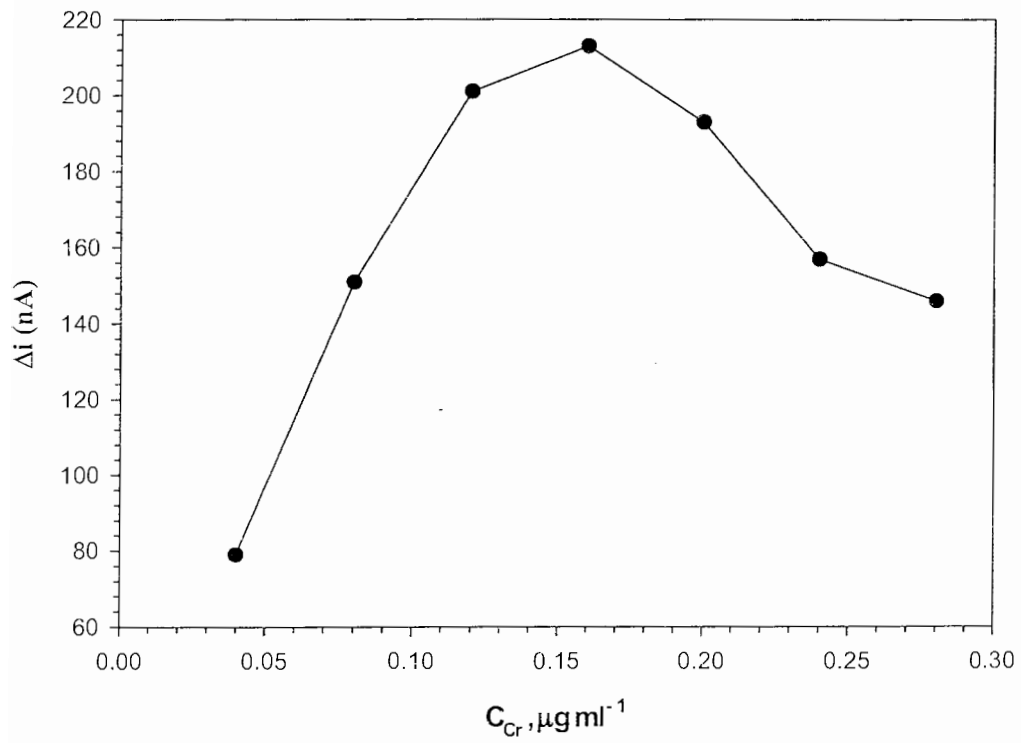


شکل (۳-۵): اثر پتانسیل تغلیظ بر روی شدت جریان. شرایط: مولیبدن(VI) با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، کروم (VI) با غلظت ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی لیتر، پیروکاتکول بنفش $۱۰^{-۶} \times ۱۰^{-۶}$ مولار و بافر فتالاتی با غلظت $۱/۲۵ \times ۱۰^{-۲}$ مولار و $pH=۴/۵$ ، زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه، سرعت روبش ۱۵ میلی ولت بر ثانیه.

به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی لیتر مولیبدن (VI) ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$ ، حجم های متفاوتی از محلول کروم (VI) با غلظت ۱۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر پیروکاتکول بنفش $1/0 \times 10^{-5}$ مولار منتقل شد و تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق شد. پس از قرار دادن الکترودها درون محلول و گاززدایی محلول به مدت ۴ دقیقه توسط نیتروژن، در پتانسیل +۱۰۰ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) تغلیظ نمونه بر روی قطره آویزان جیوه به مدت ۵۰ ثانیه انجام شد. پس از ساکن ماندن محلول به مدت ۱۰ ثانیه پتانسیل در جهت منفی در محدوده -۱۰۰ تا -۸۰۰ میلی ولت با سرعت ۱۵ میلی ولت بر ثانیه روبش شد و جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد با این تفاوت که مولیبدن اضافه نشد. اختلاف شدت جریانهای ثبت شده برای شاهد و نمونه در پتانسیل -۰/۶۸- ولت در غلظت های مختلف کروم (VI) محاسبه گردید. نتایج در جدول (۶-۳) و شکل (۶-۳) آمده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است، شدت پیک کاتدی با افزایش غلظت کروم از ۰/۰۴۰ تا ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر افزایش می یابد و در غلظت های بالاتر از ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر به آرامی کاهش پیدا می کند. بنابراین غلظت ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر برای بررسی های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۶-۳): نتایج حاصل از بررسی غلظت کروم

Δi (nA)	غلظت کروم (میکروگرم بر میلی لیتر)
۷۹	۰/۰۴۰
۱۵۱	۰/۰۸۰
۲۰۱	۰/۱۲
۲۱۳	۰/۱۶
۱۹۵	۰/۲۰
۱۵۷	۰/۲۴
۱۴۶	۰/۲۸



شکل (۳-۶): اثر غلظت کروم. شرایط: مولیبدن با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر، پیروکاتکول بنفش 1.0×10^{-6} مولار و بافر فتالاتی با غلظت 1.25×10^{-2} مولار و $\text{pH}=4/5$ ، پتانسیل تغلیظ +۱۰۰ میلی‌ولت (نسبت به Ag/AgCl)، زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه، سرعت روبش ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه.

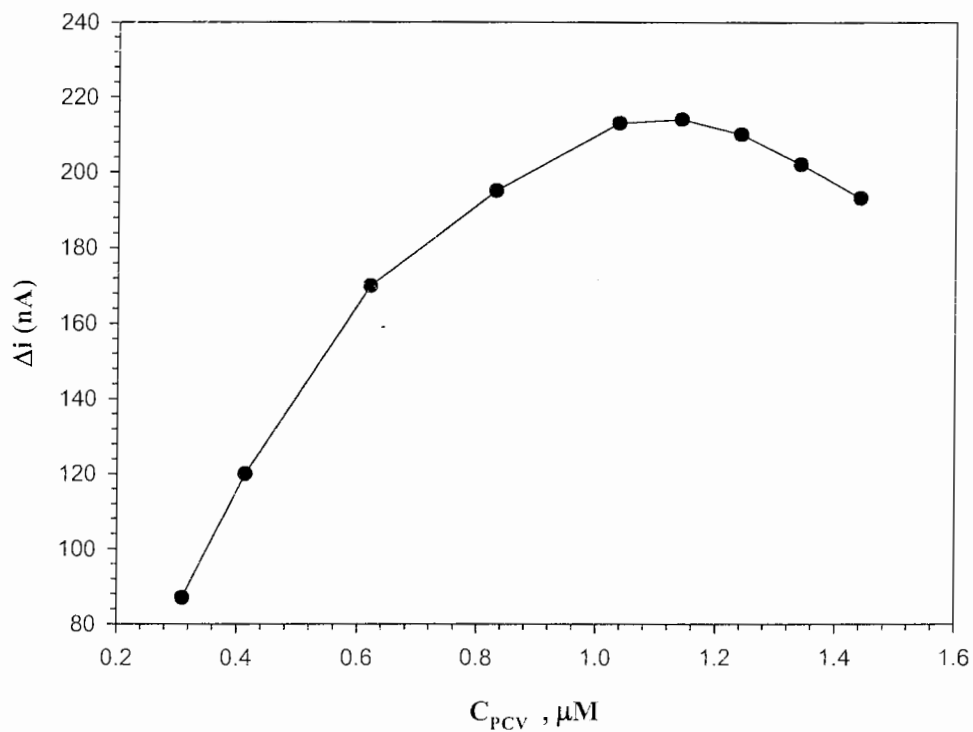
۳-۵-۴- بررسی اثر غلظت پیروکاتکول بنفش

تأثیر غلظت پیروکاتکول بنفش به عنوان عامل کمپلکس دهنده در دامنه غلظتی $10^{-7} \times 3/10$ تا $10^{-6} \times 1/45$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

۱۰ میلی لیتر مولیبدن ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با غلظت $10^{-2} \times 1/25$ مولار و $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی لیتر کروم(VI) ۱/۶ میکروگرم بر میلی لیتر و حجمهای متفاوتی از محلول پیروکاتکول بنفش به سل الکتروشیمیایی اضافه شد و حجم آن به ۱۰ میلی لیتر رسید. گاززدایی توسط نیتروژن برای ۴ دقیقه انجام شد و سپس با اعمال پتانسیل ۱۰۰+ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به الکتروود قطره آویزان جبهه و تغلیظ نمونه بر روی آن، روبش پتانسیل در جهت منفی در محدوده ۱۰۰- تا ۸۰۰- میلی ولت با سرعت ۱۵ میلی ولت بر ثانیه انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد مانند روش بالا عمل شد با این تفاوت که حاوی مولیبدن نمی باشد. شدت جریان برای محلولهای شاهد و نمونه در پتانسیل ۰/۶۸- ولت اندازه گیری و اختلاف آن به عنوان سیگنال تجزیه ای در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده در جدول (۷-۳) و شکل (۷-۳) آمده است. با توجه به نتایج غلظت ۱/۲۵ میکرومولار به عنوان بهترین غلظت انتخاب گردید. این غلظت بیشتر از غلظت بهینه است که علت به کارگیری عملی این غلظت کاهش آثار مزاحمت احتمالی سایر کاتیونها در اثر واکنش با پیروکاتکول بنفش می باشد.

جدول (۷-۳): نتایج بدست آمده از بررسی غلظت پیروکاتکول بنفش

Δi (nA)	غلظت پیروکاتکول بنفش (میکرو مولار)
۸۷	۰/۳۱۰
۱۲۰	۰/۴۱۴
۱۷۰	۰/۶۲۰
۱۹۵	۰/۸۳۰
۲۱۳	۱/۰۴
۲۱۴	۱/۱۴
۲۱۰	۱/۲۵
۲۰۲	۱/۳۴
۱۹۳	۱/۴۴



شکل (۷-۳): اثر غلظت پیروکانکول بنفش. شرایط: مولیبدن با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، کروم با غلظت ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر و بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-3}$ مولار و $pH=4/5$ ، پتانسیل تغلیظ +۱۰۰ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$)، زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه، سرعت روبش ۱۵ میلی ولت بر ثانیه.

۳-۵-۵- بررسی سرعت روبش

تأثیر سرعت روبش بر روی شدت جریان در دامنه ۱۰/۰-۳۰/۰ میلی‌ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی سرعت روبش به طریق زیر عمل شد:

به سل الکتروشیمیایی ۱/۰ میلی‌لیتر مولیبدن ۰/۵۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر، ۱/۰ میلی‌لیتر بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر کروم(VI) ۱/۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-5}$ مولار منتقل شد و محلول تا حجم ۱۰ میلی‌لیتر رقیق شد. بعد از قرار دادن الکترودها در سل، محلول به مدت ۴ دقیقه توسط نیتروژن گاززدایی شد، پتانسیل +۱۰۰ میلی‌ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به الکترودها قطره آویزان جیوه اعمال و تغلیظ نمونه برای ۵۰ ثانیه انجام شد. بعد از ۱۰ ثانیه ثابت بودن محلول، روبش پتانسیل در دامنه ۱۰۰- تا ۸۰۰- میلی‌ولت با سرعت‌های روبش متفاوت در جهت منفی انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. در بررسی‌های هر سرعت روبش محلول‌های جدید مورد استفاده قرار گرفت. برای محلول‌های شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که مولیبدن اضافه نگردید. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۸) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که با افزایش سرعت روبش تا ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه شدت جریان افزایش می‌یابد و در سرعت‌های روبش بالا، شدت جریان تقریباً ثابت است ولی شکل ولتاموگرامها پهن‌تر می‌شود. بنابراین با توجه به حساسیت و تیزی ولتاموگرامها سرعت روبش ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه برای کارهای بعدی انتخاب شد. برای تنظیم سرعت روبش ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه ارتفاع پله ۶ میلی‌ولت و طول پله ۰/۴ ثانیه مورد استفاده قرار گرفت.

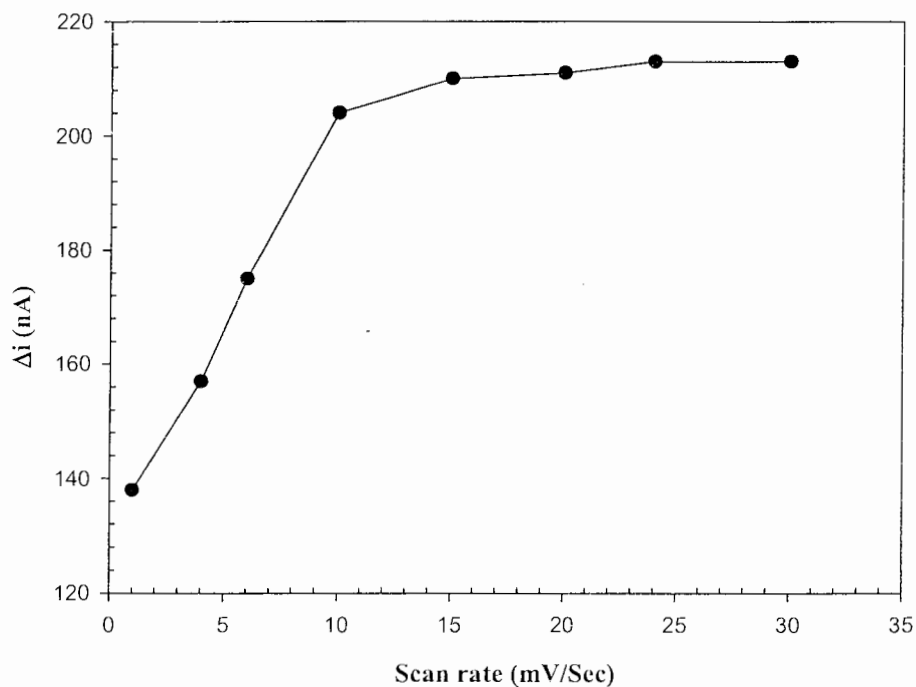
۳-۵-۶- بررسی زمان تغلیظ

تأثیر زمان تغلیظ کمپلکس مولیبدن(VI)-پیروکاتکول بنفش بر روی قطره جیوه در گستره زمانی ۰/۰-۷۰ ثانیه برای غلظتهای ۰/۵۰ و ۰/۲۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن مورد بررسی قرار گرفت. نحوه کار به صورت زیر بود:

جدول (۳-۸): نتایج حاصل از بررسی سرعت روبش

سرعت روبش (میلی ولت بر ثانیه)	Δi (nA)
۱	۱۳۸
۴	۱۵۷
۶	۱۷۵
۱۰	۲۰۴
۱۵	۲۱۰
۲۰	۲۱۱
۲۴	۲۱۳
۳۰	۲۱۳

۱/۰ میلی لیتر محلول مولیبدن با غلظتهای ذکر شده در بالا، ۱/۰ میلی لیتر بافر فتالاتی با غلظت $10^{-2} \times 1/25$ مولار و $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی لیتر کروم(VI) $1/6$ میکروگرم بر میلی لیتر و ۱/۰ میلی لیتر محلول پیروکانتکول بنفش $10^{-5} \times 1/25$ مولار به سل الکتروشیمیایی منتقل شد و محلول تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق شد. بعد از قرار دادن الکترودها در سل، محلول به مدت ۴ دقیقه توسط نیتروژن گاززدایی شد. در زمانهای تغلیظ مختلف در ناحیه ۷۰-۰٪ ثانیه پتانسیل $+100$ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به الکتروده قطره آویزان جیوه اعمال شد. بعد از ۱۰ ثانیه ثابت بودن محلول روبش پتانسیل در جهت منفی در دامنه -100 تا -800 میلی ولت با سرعت روبش ۱۵ میلی ولت بر ثانیه انجام شد و شدت جریان ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد با این تفاوت که مولیبدن اضافه نگردید. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۹) آمده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان تغلیظ تا ۵۰ ثانیه شدت جریان پیک افزایش می یابد و در زمانهای بالاتر از ۵۰ ثانیه به آرامی شدت پیک کاهش پیدا می کند. بنابراین زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید.



شکل (۸-۳): اثر سرعت روبش. شرایط: مولیدن با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر، کروم با غلظت ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر، پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-6}$ مولار و بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-3}$ مولار و $pH=4/5$. پتانسیل تغلیظ +۱۰۰ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$)، زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه.

جدول (۳-۹): نتایج حاصل از بررسی زمان تغلیظ

زمان تغلیظ (ثانیه)	Δi (nA) برای غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر	Δi (nA) برای غلظت ۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر
۵	۳۰	۱۲
۱۰	۴۵	۱۸
۲۰	۹۰	۳۳
۳۰	۱۴۴	۵۲
۴۰	۱۸۶	۶۸
۵۰	۲۱۰	۷۹
۶۰	۱۸۹	۶۰
۷۰	۱۶۱	۴۸

۳-۶- شرایط بهینه

با توجه به نتایج به دست آمده در بررسی و بهینه سازی پارامترهای موثر بر جذب سطحی و جریان کمپلکس کروم-مولیبدن-پیروکاتکول بنفش، شرایط بهینه زیر انتخاب شد و در رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت.

۱- بافر فتالاتی $\text{pH} = 4/5$ با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار.

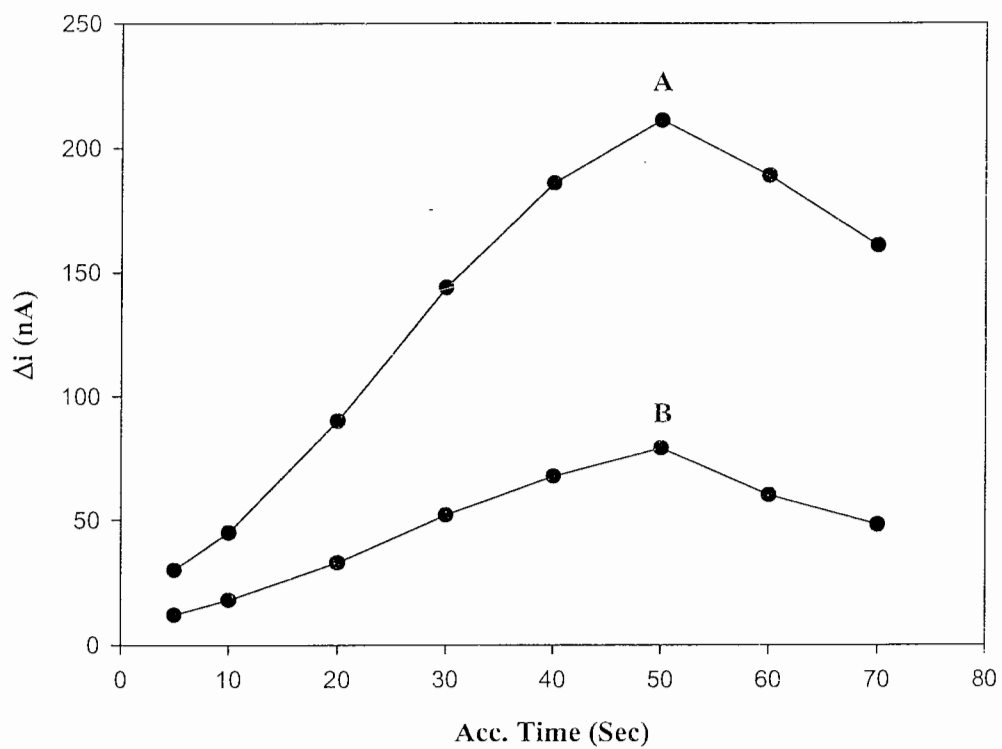
۲- پتانسیل تغلیظ برابر با $+100$ میلی ولت نسبت به Ag/AgCl .

۳- غلظت $0/16$ میکروگرم بر میلی لیتر کروم (VI).

۴- غلظت $1/25 \times 10^{-6}$ مولار از پیروکاتکول بنفش.

۵- سرعت روبش 15 میلی ولت بر ثانیه (ارتفاع پالس 6 میلی ولت و زمان پالس $0/4$ ثانیه)

۶- زمان تغلیظ 50 ثانیه.



شکل (۹-۳): اثر زمان تغلیظ. شرایط: مولیبدن با غلظت ۵۰ نانوگرم بر میلی لیتر منحنی (A) و با غلظت ۲۰ نانوگرم بر میلی لیتر منحنی (B)، کروم با غلظت ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر، پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-6}$ مولار و بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$. پتانسیل تغلیظ +۱۰۰ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$)، سرعت روبش ۱۵ میلی ولت بر ثانیه.

۳-۷- رسم منحنی کالیبراسیون

برای رسم منحنی کالیبراسیون به شکل زیر عمل شد:

به سل الکتروشیمیایی به ترتیب حجم‌های متفاوتی از محلول‌های استاندارد حاوی مولیبدن(VI)، ۱/۰ میلی‌لیتر بافر فتالاتی $1/25 \times 10^{-2}$ مولار با $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر کروم(VI) ۱/۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر و ۱/۰ میلی‌لیتر پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-5}$ مولار افزوده شد و محلول حاصل به حجم ۱۰ میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکترودها در سل الکتروشیمیایی حاوی محلول فوق، گازدایی توسط نیتروژن به مدت ۴ دقیقه انجام شد. بعد از انجام این مراحل به مدت ۵۰ ثانیه پتانسیل $+100$ میلی‌ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به الکتروده قطره آویزان جیوه برای تغلیظ نمونه بر روی آن اعمال شد و پس از آن محلول به مدت ۱۰ ثانیه ساکن نگه داشته شد. سپس پتانسیل با سرعت ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه در دامنه -100 تا -800 میلی‌ولت در جهت منفی روبش شد و شدت جریان برای غلظت‌های متفاوت مولیبدن ثبت گردید. برای محلول شاهد به همین طریق عمل شد ولی به آن مولیبدن اضافه نگردید. شدت جریان برای محلول‌های شاهد و نمونه در پتانسیل $-0/68$ ولت ثبت شد و اختلاف آنها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در رسم منحنی کالیبراسیون استفاده شد. نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۰) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه ذکر شده در بخش (۳-۷) رابطه خطی بین اختلاف شدت جریان اندازه‌گیری شده و غلظت مولیبدن، در گستره غلظتی $1/0-70/0$ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن وجود دارد.

با استفاده از روش حداقل مربعات^۱ [۶۸] معادله رگرسیون برای محدوده غلظتی $1/0-70/0$ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن به صورت زیر محاسبه گردید:

$$\Delta i = 4/04 C_{Mo(VI)} - 0/30 \quad ; \quad r = 0/9980 \quad (n=14) \quad (3-1)$$

که در آن Δi اختلاف شدت جریان محلول نمونه و شاهد در پتانسیل $-0/68$ ولت بر حسب نانوامپر و $C_{Mo(VI)}$ غلظت مولیبدن(VI) بر حسب نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد.

¹ Least Squares

جدول (۳-۱۰): ارقام عددی مربوط به تغییرات جریان به اندازه تغییرات غلظت مولیبدن

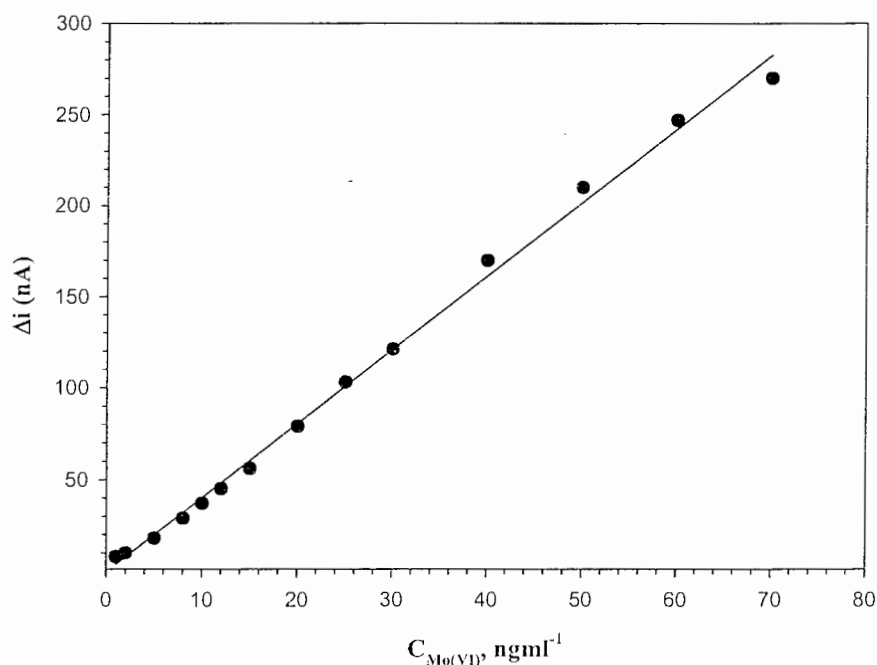
شدت جریان (نانوآمپر)	غلظت مولیبدن (نانوگرم بر میلی‌لیتر)
۸	۱/۰
۱۰	۲/۰
۱۸	۵/۰
۲۹	۸/۰
۳۷	۱۰/۰
۴۵	۱۲/۰
۵۶	۱۵/۰
۷۹	۲۰/۰
۱۰۳	۲۵/۰
۱۲۱	۳۰/۰
۱۷۰	۴۰/۰
۲۱۰	۵۰/۰
۲۴۷	۶۰/۰
۲۷۰	۷۰/۰

۳-۸- روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری مولیبدن

قبل از انجام کار ظروف آزمایشی و سل الکتروشیمیایی به وسیله شوینده شسته و به وسیله آب کر داده شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت درون نیتریک اسید ۲/۰ مولار قرار گرفتند و در نهایت به وسیله آب شسته شدند. آزمایشات طبق روش زیر انجام شد:

حجمهای مشخصی از محلولهای استاندارد مولیبدن یا محلول نمونه حاوی ۱۰/۰ تا ۷۰۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن (VI)، ۱/۰ میلی‌لیتر بافر فتالاتی با غلظت $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی‌لیتر پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-5}$ مولار و ۱/۰ میلی‌لیتر کروم (VI) ۱/۶ میکروگرم بر میلی‌لیتر به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. سپس محلول به حجم ده میلی‌لیتر رسید. بعد از قرار دادن الکترودها در سل، محلول به مدت ۴ دقیقه توسط نیتروژن گاززدایی شد. پتانسیل +۱۰۰ میلی‌ولت نسبت به $Ag/AgCl$ به مدت ۵۰/۰ ثانیه به قطره جیوه اعمال شد تا تغلیظ نمونه بر روی قطره انجام شود. بعد از تغلیظ نمونه محلول ۱۰/۰ ثانیه ساکن نگه داشته شد و سپس پتانسیل در

جهت منفی در محدوده ۱۰۰- تا ۸۰۰- میلی‌ولت با سرعت ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه (ارتفاع پالس ۶ میلی‌ولت و زمان پالس ۰/۴۰ ثانیه) روبش شد. برای محلول شاهد نیز به همین طریق عمل شد با این تفاوت که به آن مولیبدن اضافه نشد. هر آزمایش سه بار انجام شد و میانگین شدت جریان در پتانسیل ۰/۶۸- 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.



شکل (۳-۱۰): منحنی کالیبراسیون

۳-۹- دقت و صحت روش

برای مطالعه دقت و صحت روش، محلولهایی با غلظتهای متفاوتی از مولیبدن در محدوده خطی منحنی کالیبراسیون انتخاب شد. سپس پنج اندازه‌گیری تکراری برای هر غلظت مطابق روش پیشنهادی انجام گرفت و با استفاده از میانگین شدت جریان به دست آمده برای هر نمونه و معادله منحنی کالیبراسیون مقدار متوسط مولیبدن معادل با متوسط شدت جریان اندازه‌گیری شده به دست آمد و میزان انحراف استاندارد نسبی برای هر نمونه محاسبه شد. نتایج در جدول (۳-۱۱) آمده است.

جدول (۱۱-۳): نتایج حاصل از بررسی دقت و صحت روش پیشنهادی

RSD% n=5	میزان مولیبدن اندازه گیری شده (نانوگرم بر میلی لیتر)	میزان مولیبدن موجود (نانوگرم بر میلی لیتر)
۱/۵	۲۵/۳	۲۵/۰
۱/۴	۴۰/۵	۴۰/۰

۳-۱۰- حد تشخیص روش

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

$$L.O.D. = \frac{K \cdot S_{bl}}{m} \quad (۲-۳)$$

که در این رابطه K ضریب اطمینان، S_{bl} انحراف استاندارد سیگنال های تکراری اندازه گیری شده برای شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون است. کیزر^۱ نشان داد که مقدار منطقی برای K برابر با ۳ است [۶۹]. برای به دست آوردن حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر عمل شد:

به سل الکتروشیمیایی به ترتیب ۱/۰ میلی لیتر محلول بافر فتالاتی $1/25 \times 10^{-2}$ مولار با $pH=4/5$ ، ۱/۰ میلی لیتر کروم (VI) ۱/۶ میکروگرم بر میلی لیتر، ۱/۰ پیروکاتکول بنفش $1/25 \times 10^{-5}$ مولار اضافه شد و تا حجم ۱۰ میلی لیتر رقیق شد و الکترودها درون آن قرار داده شد. بعد از ۴ دقیقه گاززدایی محلول توسط نیتروژن پتانسیل +۱۰۰ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) به قطره جیوه به مدت ۵۰ ثانیه اعمال شد تا اینکه نمونه بر روی قطره جیوه تغلیظ شود. سپس ۱۰ ثانیه محلول ساکن نگه داشته شد و بعد از آن پتانسیل در جهت منفی در دامنه -۱۰۰ تا -۸۰۰ میلی ولت با سرعت ۱۵ میلی ولت بر ثانیه روبش شد و شدت جریان محلول شاهد در پتانسیل -۰/۶۸ ولت (نسبت به $Ag/AgCl$) ثبت گردید. با استفاده از محلولهای جدید شاهد این عمل ۱۰ بار تکرار شد و مقدار انحراف استاندارد برای شدت جریان شاهد مطابق رابطه زیر محاسبه گردید:

$$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.13 \text{ nA} \quad (۳-۳)$$

مقدار حد تشخیص به صورت زیر محاسبه شد:

^۱ Kaiser

$$L.O.D. = \frac{3 \times 0.3}{4.04} = 0.22 \text{ ng ml}^{-1}$$

بدین ترتیب حد تشخیص تئوری روش ۰/۲۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر به دست آمد.

۳-۱۱- بررسی اثر مزاحمتها در اندازه‌گیری مولیبدن

بعد از به دست آوردن بهترین شرایط برای اندازه‌گیری مولیبدن لازم بود که میزان مزاحمت ایجاد شده در نتیجه حضور سایر یونها در نمونه‌های حقیقی بررسی شود. به همین منظور مزاحمت کاتیونها و آنیونهاى مختلف در شرایط بهینه در حضور ۵۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن مورد بررسی قرار گرفت.

برای بررسی مزاحمت‌ها ابتدا شدت جریان احیاء در پتانسیل ۰/۶۸- ولت برای محلول حاوی ۵۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن ۵ بار تکراری مطابق روش پیشنهادی اندازه‌گیری شد و انحراف استاندارد شدت جریان حاصله (سیگنال تجزیه‌ای) محاسبه گردید. سپس هر گونه به میزان ۱۰۰۰ برابر وزنی مولیبدن (VI) 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 ۵۰/۰ نانوگرم بر میلی‌لیتر نمونه است) بود در اینصورت گونه مورد بررسی مزاحم محسوب نمی‌شد در غیر اینصورت نسبت وزنی گونه مزاحم به مولیبدن (VI) آنقدر کاهش می‌یافت تا اینکه اختلاف سیگنالهای تجزیه‌ای در حضور و غیاب گونه مزاحم کمتر از $\pm 3S$ گردد. نتایج حاصله در جدول (۳-۱۲) آمده است.

با توجه به نتایج به دست آمده معلوم گردید که تعدادی از یونها موقعیکه به اندازه ۱۰۰۰ برابر مقدار مولیبدن در نمونه حضور داشته باشند در تعیین مولیبدن مزاحمت جدی ایجاد نمی‌کنند. حضور بعضی از یونها تا ۵۰۰ برابر غلظت مولیبدن در اندازه‌گیری مولیبدن تاثیری ندارد. بیشترین اثر مزاحمت برای Sn^{2+} می‌باشد که در غلظت‌های بیش از ۱۰ برابر غلظت مولیبدن ایجاد مزاحمت می‌نماید. نتایج در جدول (۳-۱۲) آمده است.

جدول (۳-۱۲): بررسی اثر گونه های خارجی و نسبت آنها در محیط واکنش

حد مجاز (نسبت وزنی گونه مورد بررسی به مولیبدن)	گونه اضافه شده
۱۰۰۰	$Cd^{2+}, Pb^{2+}, K^+, Cr^{3+}, Pt^{2+}, NO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}$
۵۰۰	$Zn^{2+}, Sr^{2+}, F^-, Ag^+, Ba^{2+}, Tartaric\ acid$
۴۰۰	Cl^-
۲۵۰	$Ni^{2+}, Mn^{2+}, Br^-, Cu^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}$
۱۵۰	CN^-, Na^+, PO_4^{3-}
۱۰۰	$SCN^-, C_2O_4^{2-}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, CO_3^{2-}$
۲۵	$I^-, WO_4^{2-}, Bi^{3+}, Au^{3+}$
۱۰	Sn^{2+}

۳-۱۲- کاربرد روش

برای بررسی کارایی یک روش باید آنرا در تجزیه نمونه های حقیقی بکار گرفت. روش پیشنهادی برای اندازه گیری غلظت مولیبدن در نمونه های سنتزی و یونجه بکار گرفته شد. برای تجزیه نمونه یونجه ابتدا ۵/۰ گرم از یونجه خشک با وزن ثابت به داخل بوتله چینی منتقل شد و به مدت ۴ ساعت در کوره در دمای ۶۰۰-۵۵۰ درجه سانتیگراد به خاکستر تبدیل شد. خاکستر تولید شده به درون بشر منتقل شده و به آن ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۴/۰ مولار اضافه شد و تا نزدیکی خشک شدن حرارت داده شد. سپس به آن ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۲/۰ مولار اضافه شد و بعد از آن یک قطره پرمنگنات پتاسیم ۰/۱ درصد اضافه شد تا تمامی مولیبدن موجود در نمونه به مولیبدن(VI) تبدیل شود. در مرحله بعد برای از بین بردن اضافی پرمنگنات پتاسیم، به محلول حاصل کم کم اوره ۱/۰ درصد اضافه شد تا محلول بی رنگ شود و سپس محلول برای از بین رفتن اوره جوشانده شد. برای خنثی سازی محلول به دست آمده به آن قطره قطره سدیم هیدروکسید ۰/۱۰ مولار اضافه شد محلول حاصله با کاغذ صافی (واتمن شماره ۱) صاف شده و به بالن ۵۰ میلی لیتری منتقل شد و تا خط نشانه رقیق شد. ۱/۰ میلی لیتر از این محلول برای اندازه گیری مولیبدن موجود در یونجه با استفاده از روش پیشنهادی (بخش ۳-۶) و به کمک روش افزایش استاندارد مورد تجزیه قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۱۳) آمده است.

جدول (۳-۱۳) نتایج حاصل از اندازه گیری مولیبدن در یونجه

نمونه	مولیبدن اضافه شده (نانوگرم بر میلی لیتر)	مولیبدن اندازه گیری شده (نانوگرم بر میلی لیتر)	RSD% (n=5)	مقدار مولیبدن در یونجه خشک (میکروگرم بر گرم)	درصد بازیافت
یونجه	-----	۴۳/۰	۳/۲۵	۴/۳۰	-----
	۵/۰	۴۸/۱	۲/۹۰		۱۰۲
	۱۰/۰	۵۳/۴	۲/۶۰		۱۰۴
	۱۵/۰	۵۸/۳	۲/۵۰		۱۰۲

برای تهیه نمونه‌های سنتزی از آب شهر شاهرود و آلیاژهای سنتزی به عنوان بافت ثابت نمونه‌ها استفاده گردید. روش کار به این صورت بود که مقادیر مشخصی از مولیبدن به آب شهر شاهرود و آلیاژ سنتزی اضافه گردید تا نمونه‌های سنتزی بدست آید. این نمونه‌ها با روش پیشنهادی مورد تجزیه قرار گرفت و مولیبدن موجود در آنها اندازه‌گیری شد. هر اندازه‌گیری پنج بار تکرار شد و در اندازه‌گیری‌ها از روش افزایش استاندارد استفاده گردید. نتایج حاصل از این اندازه‌گیری در جدول (۳-۱۴) آمده است.

ترکیب آلیاژهای سنتزی بر حسب میکروگرم بر میلی لیتر به صورت زیر است:

آلیاژ ۱: $Zn^{2+}(۰/۲۰)$ ، $Al^{3+}(۰/۱۰)$ ، $Co^{2+}(۰/۱۰)$ ، $Ni^{2+}(۰/۱۰)$ ، $Cu^{2+}(۰/۱۰)$ ، $Pb^{2+}(۰/۴۰)$
 $Cd^{2+}(۰/۴۰)$
 آلیاژ ۲: $Cd^{2+}(۱/۸)$ ، $Pb^{2+}(۱/۸)$ ، $Mg^{2+}(۱/۳۵)$ ، $Zn^{2+}(۱/۱۰)$ ، $Al^{3+}(۱/۱۰)$ ، $Sr^{2+}(۱/۱۰)$ ، $Ba^{2+}(۱/۱۰)$ ،
 $W(VI)(۰/۰۴)$ ، $CN^{-}(۰/۳۰)$ ، $Co^{2+}(۰/۴۵)$ ، $Ni^{2+}(۰/۴۵)$ ، $Cu^{2+}(۰/۴۵)$ ، $Cl^{-}(۰/۸۰)$

جدول (۳-۱۴): نتایج حاصل از اندازه گیری مولیبدن در آب شهر و آلیاژهای سنتزی

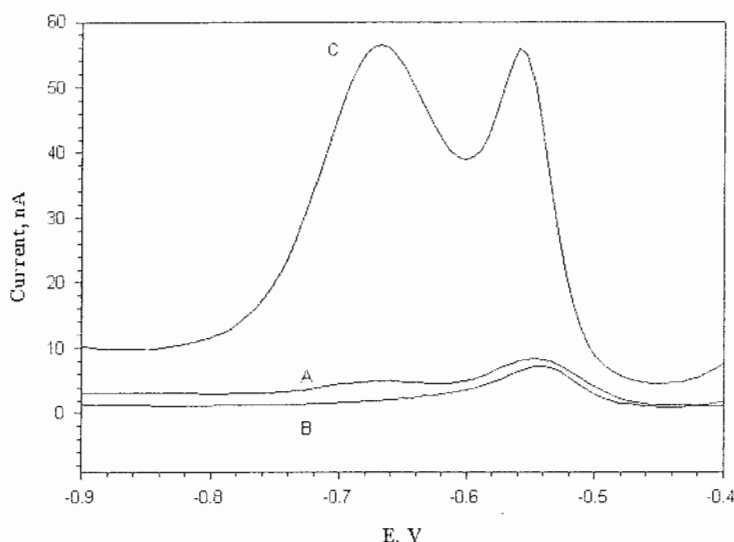
درصد بازیافت	RSD% (n=5)	مولیبدن اندازه گیری شده (نانوگرم بر میلی لیتر)	مولیبدن اضافه شده (نانوگرم بر میلی لیتر)	نمونه
-----		شناسایی نشد	-----	آب شهر
۹۸/۰	۲/۲	۴/۹	۵/۰	
۹۹/۰	۷/۱۰	۹/۹	۱۰/۰	
۹۷/۵	۳/۰۱	۱۹/۵	۲۰/۰	آلیاژ ۱
۹۷/۳	۳/۵۰	۲۹/۲	۳۰/۰	آلیاژ ۲

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

۱-۴- سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده

پیروکاتکول بنفش که ساختمان آن در شکل (۱-۳) نشان داده شده است به عنوان یک عامل کمپلکس دهنده در اندازه‌گیری مولیبدن به روش ولتامتری عاری سازی جذب سطحی استفاده شده است. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس مولیبدن (VI)-پیروکاتکول بنفش-کروم (VI) بر روی سطح قطره جیوه، محلولهای بافر-مولیبدن و بافر-پیروکاتکول بنفش در شرایط بهینه روش، مورد آزمایش قرار گرفتند و مشخص شد که هیچکدام از این محلولها شدت جریان قابل ملاحظه‌ای نمی‌توانند ایجاد کنند (منحنی‌های A و B شکل (۱-۴)). هنگامی که مقدار بسیار کمی از مولیبدن (VI) به محلول بافر حاوی پیروکاتکول بنفش (PCV) اضافه می‌شود یک پیک ضعیف در پتانسیل ۰/۶۷- ولت (نسبت به Ag/AgCl) مشاهده می‌شود (منحنی C شکل (۱-۴)) که احتمالاً مربوط به کاهش کمپلکس مولیبدن-پیروکاتکول بنفش می‌باشد. شدت جریان کاهشی پیک مربوط به کاهش مولیبدن ضعیف بوده و برای اندازه‌گیری حساس مولیبدن مناسب نمی‌باشد. برای افزایش شدت جریان کاهشی این پیک از عواملی نظیر کلرات، برومات، و نیتريت که دارای خاصیت الکتروکاتالیتیکی می‌باشند استفاده شد و مشاهده شد که در pH مورد استفاده این ترکیبات قادر به افزایش شدت جریان پیک نمی‌باشند. بعد از انجام آزمایشات بیشتر برای افزایش شدت جریان پیک، همانطور که در منحنی D شکل (۲-۴) نشان مشاهده می‌شود با افزودن مقدار کمی از کروم (VI) شدت جریان پیک در حوالی ۰/۶۸- ولت (نسبت به Ag/AgCl) به شدت افزایش می‌یابد بنابراین جریان این پیک برای اندازه‌گیری حساس مولیبدن (VI) مورد استفاده قرار گرفت.



شکل (۴-۱): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای مولیبدن(VI) 5.0×10^{-7} نانوگرم بر میلی لیتر (منحنی A)، PCV 1.25×10^{-6} مولار (منحنی B) و مولیبدن-PCV (منحنی C) در بافر فتالاتی 1.25×10^{-3} مولار با $\text{pH}=4/5$. شرایط: پتانسیل تغلیظ $+100$ میلی ولت (نسبت به Ag/AgCl)، زمان تغلیظ 50 ثانیه و سرعت روبش 15 میلی ولت بر ثانیه.

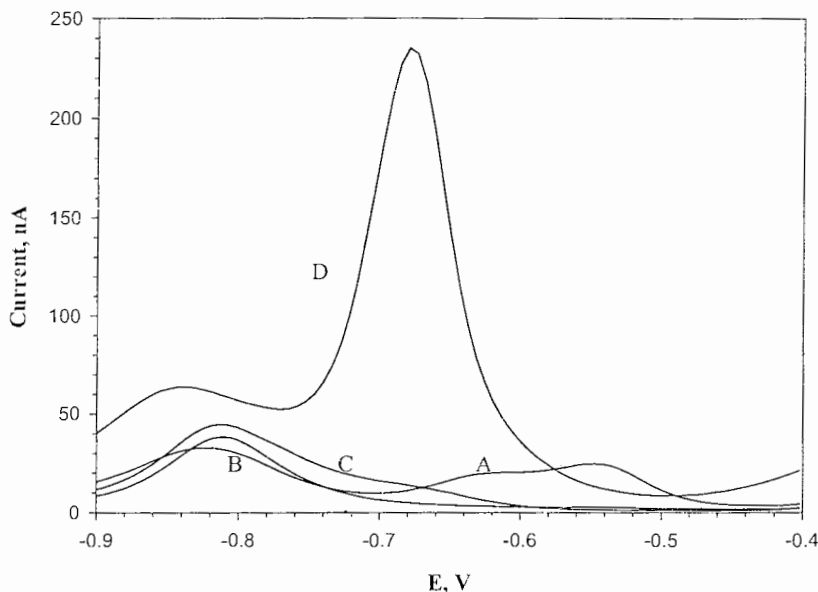
۴-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی گونه های موجود در محلول

با توجه به اینکه با افزودن کروم(VI) شدت جریان پیک در حوالی -0.68 ولت (نسبت به Ag/AgCl) افزایش یافت (منحنی D شکل (۴-۲)) پس لازم بود که مطالعات بیشتری انجام شود تا منشأ شکل گیری این پیک مشخص گردد برای این کار مطالعات ولتامتری پالسی دیفرانسیلی و ولتامتری چرخه ای انجام شد.

۴-۲-۱- مطالعه سیستم الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری پالسی دیفرانسیلی

در شکل (۴-۲) ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی محلول های حاوی کروم(VI)، کروم(VI)-مولیبدن(VI)، کروم(VI)-پیروکاتکول بنفش و مولیبدن(VI)-کروم(VI)-پیروکاتکول بنفش در بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ نشان داده شده است. با توجه به شکل های (۴-۱) و (۴-۲) نتایج زیر به وضوح قابل مشاهده است:

الف) محلول حاوی پیروکاتکول بنفش (PCV) در بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ پیکی ایجاد نمی کند. حتی در غلظت های بالای پیروکاتکول بنفش نیز پیک احیاء یا اکسیدی مشاهده نمی شود. این پدیده به علت غیر الکترواکتیو بودن پیروکاتکول بنفش باشد. (منحنی B شکل (۴-۱)).



شکل (۴-۲): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای: مولیبدن (VI) 5.0×10^{-6} نانوگرم بر میلی لیتر و کروم (VI) 0.16 میکروگرم بر میلی لیتر منحنی (A)، کروم (VI) 0.16 میکروگرم بر میلی لیتر منحنی (B)، کروم (VI) 0.16 میکروگرم بر میلی لیتر منحنی (C) و کروم (VI) 0.16 میکروگرم بر میلی لیتر منحنی (D) در بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ و غلظت $1/25 \times 10^{-6}$ مولار PCV و 50 نانوگرم بر میلی لیتر مولیبدن منحنی (D) در بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ و غلظت $1/25 \times 10^{-6}$ مولار. پتانسیل تغلیظ $+100$ میلی‌ولت (نسبت به Ag/AgCl)، زمان تغلیظ 50 ثانیه و سرعت روبش 15 میلی‌ولت بر ثانیه.

ب) محلول حاوی بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ و مولیبدن (VI) پیک با شدت جریان بسیار کم در پتانسیل -0.66 ولت ایجاد می‌کند. جریان این پیک با افزایش غلظت مولیبدن افزایش می‌یابد (منحنی A شکل (۴-۱)) بنابراین می‌توان گفت که این پیک مربوط به احیاء مولیبدن (VI) موجود در محلول می‌باشد.

ج) منحنی C در شکل (۴-۱) نشان می‌دهد که با افزودن پیروکاتکول بنفش به محلول حاوی مولیبدن (VI) و بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ شدت جریان پیک افزایش یافته و پتانسیل به سمت مقادیر منفی جابه‌جا می‌شود. پیک ایجاد شده در مقایسه با منحنی A در شکل (۴-۱) دارای شدت جریان بیشتری می‌باشد. با توجه به جابجایی پتانسیل به سمت مقادیر منفی نسبت به موقعی که مولیبدن (VI) به تنهایی در محلول وجود داشت می‌توان گفت که پیروکاتکول با مولیبدن کمپلکس ایجاد کرده است. کمپلکس تشکیل شده قادر به جذب سطحی می‌باشد ولی به علت جذب سطحی ضعیف بر روی قطره جیوه، شدت جریان تولید شده نسبتاً پایین است.

د) محلول کروم(VI)-پيروكاتكول بنفش در بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ پيكي در پتانسيل $0/8-$ ولت ايجاد می کند که این پيک مربوط به احیای کروم(III) به کروم(II) است [70] (منحنی C شکل (4-2)). این پيک با افزودن مولیبدن از بین نرفته و حتی یک جابجایی منفی نشان می دهد منحنی D شکل (4-2). پس می توان نتیجه گرفت پيک تجزیه ای مورد استفاده در $0/68-$ ولت مربوط به جابجایی پيک کروم نمی باشد.

و) نتایج نشان می دهد که با افزودن کروم(VI) به محلول مولیبدن-پيروكاتكول یک جابه جایی جزئی به اندازه 10 میلی ولت در پتانسيل پيک مولیبدن-پيروكاتكول بنفش ايجاد می شود که می تواند نشانی از تشکیل کمپلکس کروم-مولیبدن-پيروكاتكول بنفش باشد.

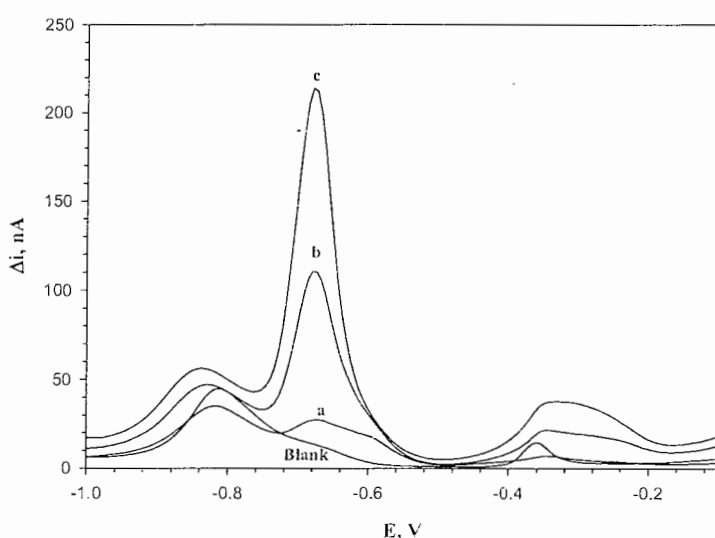
ه) اگر به جای کروم(VI)، مقداری کروم(III) به محلول حاوی مولیبدن-پيروكاتكول بنفش اضافه شود ولتاموگرام مشابهی به دست می آید و شدت جریان افزایش می یابد. این به آن معناست که کروم(III) نیز رفتار مشابه کروم(VI) از خود نشان می دهد. با انجام مطالعات کتابخانه ای نتایج زیر استخراج شد:

الف) با مطالعه بر روی کارهای انجام شده برای اندازه گیری همزمان کروم(VI) و (III) به روش ولتامتری جذب سطحی مشخص شد که کروم(VI) در مرحله تغلیظ توسط جیوه فلزی به کروم(III) تبدیل می شود [71].

ب) در حضور مقادیر بسیار کم مولیبدن(VI) و کروم(III) در دمای محیط کمپلکس محلول در آب با فرمول $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ با سرعت بالایی در ناحیه pH مورد آزمایشی (یعنی $4/5-3$) تشکیل می شود. ولی کروم(VI) قادر به تشکیل چنین کمپلکسی نمی باشد [72]. با توجه به نتایج تجربی به دست آمده و نتایج حاصل از مطالعات کتابخانه ای می توان فرضیه زیر را مطرح کرد:

بعد از افزایش کروم(VI) به محلول مولیبدن(VI)-پيروكاتكول بنفش در بافر فتالاتی با $\text{pH}=4/5$ ، کروم(VI) در مرحله تغلیظ بر روی قطره جیوه به کروم(III) تبدیل می شود. کروم(III) تولید شده در این مرحله با مولیبدن و پيروكاتكول بنفش تشکیل کمپلکس سه تایی داده و جذب سطحی می شود. این کمپلکس توانایی جذب سطحی بیشتری نسبت به کمپلکس مولیبدن(VI)-پيروكاتكول بنفش دارد و به همین خاطر شدت جریان افزایش پیدا می کند.

برای اثبات جذب سطحی کمپلکس تشکیل شده بر روی قطره جیوه، در شرایط بهینه غلظتی و دستگاهی پتانسیل +۱۰۰ میلی‌ولت (نسبت به Ag/AgCl) در زمانهای صفر، بیست و چهل ثانیه به قطره جیوه اعمال شد. نتایج حاصله در شکل (۳-۴) نشان می‌دهد در زمان تغلیظ صفر ثانیه شدت جریان مشاهده شده تقریباً در حد محلول شاهد می‌باشد ولی با افزایش زمان تغلیظ شدت جریان نیز افزایش پیدا می‌کند. این نتایج بیانگر آن است که کمپلکس حاصله بر روی قطره جیوه جذب سطحی می‌شود.

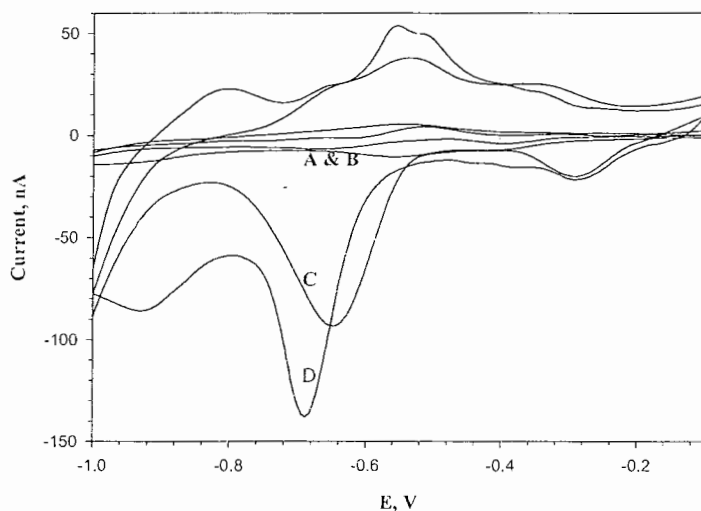


شکل (۳-۴): ولتاموگرام پالسی دیفرانسیلی برای ۰ ثانیه منحنی (a)، ۲۰ ثانیه منحنی (b) و ۴۰ ثانیه منحنی (c) تغلیظ نمونه بر روی قطره جیوه.

۲-۲-۴- مطالعہ سیستم الکتروشیمیایی با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای

برای مطالعه بیشتر رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس مولیبدن-پیروکاتکول بنفش و مولیبدن-پیروکاتکول بنفش-کروم بر روی قطره جیوه از ولتامتری چرخه‌ای نیز استفاده شد. شکل (۴-۴) ولتاموگرامهای چرخه‌ای پیروکاتکول بنفش، مولیبدن(VI)، مولیبدن(VI)- پیروکاتکول بنفش و مولیبدن(VI)- پیروکاتکول بنفش- کروم (VI) در بافر فتالاتی ($\text{pH}=4/5$) برای زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه در پتانسیل ۰/۱ ولت در محدوده رویش ۰/۱- تا ۱/۱- را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود پیک قابل ملاحظه‌ای برای محلولهای مولیبدن و پیروکاتکول بنفش به تنهایی ملاحظه نمی‌شود (منحنی‌های A و B شکل (۴-۴)). محلول حاوی مولیبدن(VI)- پیروکاتکول بنفش، دارای یک پیک

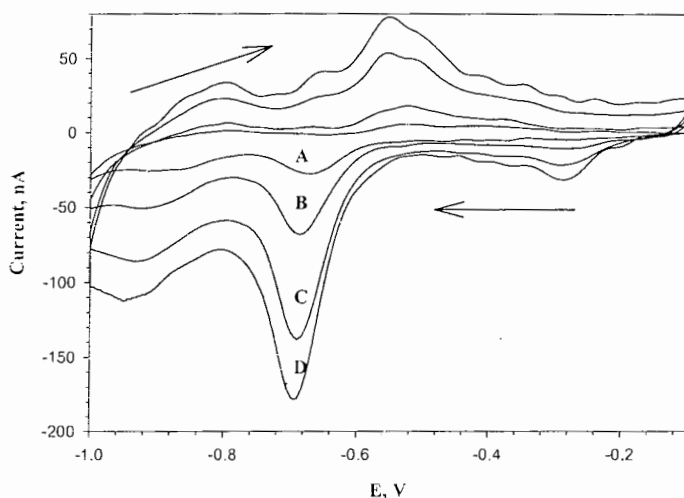
در پتانسیل ۰/۶۷- ولت می‌باشد که مربوط به کاهش کمپلکس مولیبدن(VI)-پیروکاتکول بنفش است (منحنی C شکل (۴-۴)). منحنی D ولتاموگرام محلول مولیبدن و پیروکاتکول بنفش را بعد از افزایش ۰/۱۶ میکروگرم بر میلی لیتر کروم (VI) نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود شدت جریان پیک افزایش یافته و به علت تشکیل کمپلکس سه تایی مولیبدن-پیروکاتکول-کروم یک جابجایی منفی در پتانسیل پیک نسبت به پیک مولیبدن-پیروکاتکول بنفش مشاهده می‌شود.



شکل (۴-۴): ولتاموگرام چرخه ای برای $PCV \times 10^{-6} / 1/25$ مولار منحنی (A)، $20/0$ نانوگرم بر میلی لیتر مولیبدن منحنی (B)، $20/0$ نانوگرم بر میلی لیتر مولیبدن و $PCV \times 10^{-6} / 1/25$ مولار منحنی (C) و $20/0$ نانوگرم بر میلی لیتر مولیبدن - $PCV \times 10^{-6} / 1/25$ مولار و کروم (VI) $0/16$ میکروگرم بر میلی لیتر در بافر فتالاتی (pH=۴/۵). شرایط زمان تغلیظ ۵۰ ثانیه، پتانسیل تغلیظ ۰/۱ ولت و سرعت روبش ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

برای بررسی و اثبات جذب سطحی کمپلکس سه تایی مولیبدن-پیروکاتکول-کروم از ولتامتری چرخه‌ای نیز استفاده شد. شکل (۴-۵) ولتاموگرامهای چرخه‌ای محلول مولیبدن(VI) $20/0$ نانوگرم بر میلی‌لیتر را در شرایط بهینه و سرعت‌های روبش متفاوت نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود شدت پیک کاتدی متناسب با سرعت روبش به طور خطی افزایش پیدا می‌کند ($r=0/9990$) و شدت جریان پیک آندی نیز به میزان کمتری نسبت به شدت جریان پیک کاتدی افزایش پیدا می‌کند در نتیجه رابطه $\frac{I_{pa}}{I_{pc}}$ تابعی از سرعت روبش بوده و دارای مقداری کمتر از یک

می‌باشد. با توجه به این نتایج می‌توان گفت که گونه الکتروفعال (کمپلکس) به صورت ضعیف جذب سطحی قطره می‌شود [۷۳].



شکل (۴-۵): ولتاموگرام چرخه ای محلول حاوی $1/25 \times 10^{-6}$ مولار، مولیبدن (VI) $20/10$ نانوگرم بر میلی لیتر و کروم (VI) $0/16$ میکروگرم بر میلی لیتر در بافر فتالاتی $1/25 \times 10^{-2}$ مولار و $pH=4/5$ در سرعت های روبش 50 منحنی (A)، 100 منحنی (B)، 200 منحنی (C) و 250 منحنی (D) میلی ولت بر ثانیه، در 50 ثانیه زمان تغلیظ و پتانسیل $+100$ میلی ولت (نسبت به $Ag/AgCl$).

۴-۳- بررسی و بهینه سازی پارامترهای تجربی

pH عامل مهمی بر توانایی تشکیل کمپلکس می‌باشد [۶۸]. برای بررسی اثر pH محیط بر شدت جریان از بافر فتالاتی استفاده گردید. نتایج در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH از 3 تا $4/5$ کمپلکس بیشتری تشکیل شده و میزان شدت جریان کمپلکس مولیبدن-پیروکاتکول بنفش-کروم افزایش می‌یابد در حالی که در pH های بالاتر از $4/5$ و pH های بازی تشکیل کمپلکس به خوبی صورت نگرفته و کاهش در شدت جریان مشاهده می‌شود. بنابراین با توجه به اینکه در $pH=4/5$ کمپلکس بیشتری تشکیل شده و جذب سطحی افزایش می‌یابد بنابراین به عنوان بهینه انتخاب شد و در بررسی های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. در بررسی اثر pH همچنین مشاهده شد که افزایش pH از 3 تا $5/5$ باعث جابه جایی پتانسیل پیکها به سمت مقادیر منفی می‌شود. بنابراین می‌توان گفت که پتانسیل پیکها به pH محیط آزمایشی وابسته می‌باشد.

اثر نوع بافر بر شدت جریان، در $\text{pH}=4/5$ بافرهای سیتراتی، استاتی و فتالاتی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج در جدول (۲-۳) آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود کمترین شدت جریان در بافر سیتراتی به دست آمده است که احتمالاً به خاطر توانایی سیترات در ماسک کردن مولیبدن و کروم می‌باشد. در بافر استاتی نیز شدت جریان احیاء کمپلکس ضعیف می‌باشد که احتمالاً به خاطر توانایی استات در جذب سطحی بر روی قطره و ماسک کردن کروم می‌باشد. بیشترین شدت جریان تولید شده متعلق به بافر فتالاتی می‌باشد. بنابراین بافر فتالاتی برای بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

اثر غلظت الکتروولیت حامل به عنوان عاملی که توانایی جذب بر روی سطح قطره را دارد مورد بررسی قرار گرفت نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۴) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که افزایش غلظت بافر از $2/5 \times 10^{-4}$ تا $1/25 \times 10^{-3}$ مولار باعث افزایش شدت جریان می‌گردد. در غلظت‌های بالاتر از $1/25 \times 10^{-3}$ مولار شدت جریان کاهش پیدا می‌کند. کاهش شدت جریان در اثر افزایش غلظت بافر می‌تواند به خاطر توانایی جذب سطحی آنیون فتالات بر روی قطره جیوه باشد [۷۴]. در نتیجه غلظت $1/25 \times 10^{-3}$ مولار برای کارهای بعدی انتخاب گردید.

بار موجود در سطح قطره جیوه عامل موثری در جذب کمپلکس بر روی قطره می‌باشد [۷۵]. در نتیجه پتانسیل تغلیظ اعمال شده بر قطره جیوه برای جذب سطحی کمپلکس تشکیل شده مهم می‌باشد. اثر پتانسیل تغلیظ بر شدت جریان پیک در گستره ۲۵۰ تا ۵۰۰ میلی ولت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل (۳-۵) آمده است. با توجه به اینکه کمپلکس تشکیل شده تمایل به جذب سطحی قطره در پتانسیلهای مثبت دارد احتمالاً کمپلکس تشکیل شده دارای بار منفی بوده و در نتیجه در پتانسیل ۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت (نسبت به Ag/AgCl) شدت جریان پیک زیاد و تقریباً ثابت است در حالی که در پتانسیل‌های منفی کاهش در شدت جریان مشاهده می‌شود. در نتیجه برای رسیدن به بهترین حساسیت و با توجه به توضیحات بالا پتانسیل تغلیظ $+0/100$ ولت برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید.

تأثیر غلظت کروم به عنوان عاملی برای تشکیل کمپلکس با مولیبدن و پیروکاتکول بنفش که نهایتاً منجر به افزایش جذب سطحی کمپلکس مولیبدن-پیروکاتکول بنفش و افزایش سیگنال می‌شود در دامنه غلظتی $0/28-0/40$ میکروگرم بر میلی لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول و

شکل (۳-۶) آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود شدت جریان پیک با افزایش غلظت کروم (VI) تا $0/16$ میکروگرم بر میلی‌لیتر به علت بیشتر تشکیل شدن کمپلکس سه تایی مولیبدن-پیروکاتکول-کروم افزایش می‌یابد. در غلظتهای بالاتر از $0/16$ میکروگرم بر میلی‌لیتر شدت جریان پیک کاتدی به علت افزایش جذب سطحی کمپلکس کروم-پیروکاتکول بنفش و رقابت با کمپلکس مولیبدن-پیروکاتکول-کروم برای جذب سطحی به آرامی کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه غلظت $0/16$ میکروگرم بر میلی‌لیتر به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

تاثیر غلظت پیروکاتکول بنفش به عنوان عامل کمپلکس دهنده در دامنه غلظتی $3/10 \times 10^{-7}$ تا $1/45 \times 10^{-6}$ مولار مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در شکل (۳-۷) و جدول (۳-۷) نشان می‌دهد که میزان جریان احیای مولیبدن (VI) در عدم حضور پیروکاتکول بنفش بسیار کم می‌باشد. با افزایش غلظت پیروکاتکول بنفش تا $1/14 \times 10^{-6}$ مولار جریان احیاء کمپلکس افزایش می‌یابد. پیروکاتکول بنفش به عنوان عامل کمپلکس دهنده با مولیبدن (VI) تشکیل کمپلکس داده و روی سطح الکتروود جیوه آویزان جذب می‌شود. در غلظتهای بالاتر از $1/14 \times 10^{-6}$ مولار به علت رقابت پیروکاتکول بنفش با کمپلکس برای جذب سطحی بر روی قطره جیوه شدت جریان کاهش پیدا می‌کند. همان طور که نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت پیروکاتکول از $1/14 \times 10^{-6}$ مولار به $1/25 \times 10^{-6}$ مولار باعث کاهش کمی در شدت جریان می‌شود ولی این غلظت به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد که علت به کارگیری عملی این غلظت کاهش آثار مزاحمت احتمالی سایر کاتیونها در اثر واکنش با پیروکاتکول بنفش می‌باشد.

یکی دیگر از عوامل موثر برای افزایش شدت جریان پیک کاتدی سرعت روبش پتانسیل می‌باشد. اثر سرعت روبش در محدوده ۳۰-۱ میلی‌ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل (۳-۸) نشان داده شده است. با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که با افزایش سرعت روبش تا ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه شدت جریان افزایش می‌یابد. در سرعت های روبش بالا، شدت جریان کمی افزایش می‌یابد ولی شکل ولتاموگرامها پهن تر می‌شود. پهن شدن شکل ولتاموگرام در نتیجه افزایش سرعت روبش، منجر به افزایش مزاحمت ها و در نتیجه کاهش انتخابگری می‌شود. در نتیجه با توجه به حساسیت و تیزی ولتاموگرامها سرعت روبش ۱۵ میلی‌ولت بر ثانیه انتخاب شد.

زمان تغلیظ، یکی دیگر از عوامل موثر بر حساسیت روش و محدوده خطی منحنی کالیبراسیون می‌باشد. تاثیر زمان تغلیظ کمپلکس مولیبدن (VI)-پیروکاتکول بنفش بر روی قطره جیوه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل (۳-۹) و جدول (۳-۹) نشان داده شده است. با افزایش زمان تغلیظ تا ۵۰ ثانیه به علت اینکه کمپلکس تشکیل شده زمان بیشتری برای جذب سطحی در اختیار دارد شدت جریان پیک کاتدی افزایش می‌یابد. در زمانهای بالاتر از ۵۰ ثانیه به علت رقابت گونه‌های دیگر برای جذب بر روی قطره جیوه و احتمالاً ناپایداری کمپلکس جذب شده بر روی قطره جیوه شدت پیک کاهش پیدا می‌کند.

۴-۴- ارقام شایستگی روش

نتایج به دست آمده برای بررسی دقت و صحت روش که در جدول (۳-۱۱) آمده است نشان می‌دهد که روش پیشنهادی دارای دقت بهتری نسبت به روشهای [۱۳-۱۲-۶] در اندازه‌گیری مولیبدن می‌باشد و حد تشخیص تئوری روش برابر با 0.22 نانوگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد که نسبت به روشهای [۳ و ۴ و ۱۵-۱۸ و ۲۳ و ۲۵] بهتر می‌باشد. پس می‌توان مقادیر کم مولیبدن را با دقت و صحت خوبی اندازه‌گیری کرد.

بررسی‌های انجام شده نشان داد که در محدوده غلظتی $70/0 - 1/0$ نانوگرم بر میلی‌لیتر مولیبدن (VI) رابطه خطی بین شدت جریان اندازه‌گیری شده و غلظت مولیبدن (VI) وجود دارد که نسبت به کارهای انجام شده [۱۹ و ۲۳] دارای محدوده وسیع‌تری است. معادله منحنی کالیبراسیون و ضریب همبستگی روش در بخش (۳-۷) آمده است.

نتایج حاصل از بررسی مزاحمتها در جدول (۳-۱۲) نشان می‌دهد که روش پیشنهادی نسبت به روشهای دیگر [۱۱ و ۱۳ و ۱۴] عاری از مزاحمت بسیاری از کاتیونها بوده و تعدادی از یونها موقعیکه به اندازه ۱۰۰۰ برابر مقدار مولیبدن در نمونه حضور داشته باشند روی تعیین مولیبدن مزاحمت ایجاد نمی‌کنند. حضور بعضی از یونها تا ۵۰۰ برابر غلظت مولیبدن در اندازه‌گیری مولیبدن تاثیری ندارد. لذا روش از انتخاب پذیری خوبی برخوردار است.

کاربرد این روش در آنالیز نمونه‌های آب و آلیاژهای سنتزی و یونجه نشان می‌دهد که این روش قادر به اندازه‌گیری مولیبدن در بافت‌های مختلف می‌باشد.

مراجع:

[۱]- س. احمدی، دائرة المعارف شیمی و مهندسی شیمی، انتشارات شرکت بنیاد استاندارد، ۱۳۷۳.

- [2]- <http://www.ngdir.ir/Minemineral/PMineMineralDetail.asp?PID=153>
- [3]- C.M.G. Vanden Berg, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 1532.
- [4]- A. Fogg, *Analyst*, 113 (1988) 361.
- [5]- C. M. G. Vanden Berg, *J. Marchem*, 27 (1989) 31.
- [6]- M. karakaplan, S. Gucer, G. henze, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342 (1992) 186.
- [7]- K. Yokoi, C. M. G. Vanden Berg, *Anal. Chim. Acta*, 257 (1992) 293.
- [8]- K. Jiao, J. Wenrui, H. Metzner, *Anal. Chim. Acta*, 260 (1992) 35.
- [9]- P.A. M. Farias, A.K. Ohara, A.W. Nobrega, J. S. Gold, *Electroanal.*, 6 (1994) 333.
- [10]- S. B. O. Adeloju, F. Pablo, *Electroanal.*, 7 (1995) 476.
- [11]- Z. Q. Gao, K. S. Siow, *Talanta*, 43 (1996) 719.
- [12]- Z. Q. Gao, K. S. Siow, *Mikrochim. Acta*, 124 (1996) 211
- [13]- L. Hong, B. S. Ronald, *Electroanal. Chem.*, 429(1997) 169.
- [14]- A. Safavi, E. Shams, *Anal. Chim. Acta*, 396 (1999) 215.
- [15]- S. Sylvia, *Anal. Chim. Acta*, 394 (1999) 81.
- [16]- F. Quentel, *Electroanal.* 11 (1999) 1355.
- [17]- M. M. Azza, M. A. Ghandour, S. A. El-Shatoury, S. M. Ahmed, *Electroanal.*, 12 (2000) 155.
- [18]- Y. Chang, J. Mierzwa, C. Lan, *Talanta*, 52 (2000) 417.
- [19]- I. C. S. Fraga, P. M. E. Farias, A. K. Ohara, *Fresenius J. Anal. Chem.* 366 (2000) 307.
- [20]- J. C. de Andrade, A. M. de Almeida, A. R. Coscione, L. M. Aleixo, *Analyst*, 126 (2001) 892.
- [21]- A. A. Ensafi, T. Khayamian, M. Atabati, *Talanta*, 57 (2002) 785.
- [22]- A. A. Ensafi, T. Khayamian, S. S. Khaloo, *Anal. Chim. Acta*, 505 (2004) 201.
- [23]- R. Jugade, A. P. Joshi, *Acta Chim. Slov.*, 52 (2005) 145.
- [24]- A. A. Ensafi, S. S. Khaloo, *Talanta*, 65 (2005) 781.
- [25]- R. Hajian, E. Shams, *J. Iran. Chem. Soc.*, 3 (2006) 32.
- [26]- M. F. El-Shahat, M. Z. Mostafa, M. Monshi, *Microchem. J.*, 31 (1985) 56.
- [27]- M. Farid Hussain, M. Katyal, B. Krishan Puri, M. Satake, *Analyst*, 111 (1986) 1171.
- [28]- S. Sato, M. Iwamoto, S. Uchikawa, *Talanta*, 34 (1987) 419.
- [29]- H. Z. Fa, L. Xi-man, *Talanta*, 35 (1988) 1007.
- [30]- B. D. Thorburn, N. Tungkannuruk, *Anal. Chim. Acta*, 219 (1989) 323.
- [31]- M. Tarek, M. Zaki, K. Abdel-Kader, M. M. Abdalla, *Talanta*, 37 (1990) 1091.

- [32]- M. Sanchez, D. Gazquez, P. Garcia, *Talanta*, 38 (1991) 747.
- [33]- A. K. Hsieh, T. H. Ong, *Anal. Chim. Acta*, 256 (1992) 237.
- [34]- D. T. Burns, M. Harriot, P. Pornsinlapatip, *Anal. Chim. Acta*, 281 (1993) 607.
- [35]- S. J. J. Tsai, H. T. Yan, *Analyst*, 118 (1993) 521.
- [36]- A. M. Almuaided, A. Townshend, *Microchem. J.*, 49 (1994) 56.
- [37]- H. Chen, S. Xu, Z. Fang, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10 (1995) 533.
- [38]- M. Soylak, U. Ahin, L. Elci, *Anal. Chim. Acta*, 322 (1996) 111.
- [39]- P. Viñas, N. Campillo, I. López-García, M. Hernández-Córdoba, *Anal. Chim. Acta*, 356 (1997) 267.
- [40]- X. Huang, W. Zhang, G. Xu, S. Han, Y. Li, C. Li, *Talanta*, 47 (1998) 869.
- [41]- M. F. Mousavi, A. R. Karami, *Microchem. J.*, 64 (2000) 33.
- [42]- H. C. dos Santos, M. G. A. Korn, S. L. C. Ferreira, *Anal. Chim. Acta*, 426 (2001) 79.
- [43]- J. Di, Y. Tu, *Talanta*, 55 (2001) 783.
- [44]- J. Du, J. Li, L. Yang, J. Lu, *Anal. Chim. Acta*, 481 (2003) 239.
- [45]- M. Alkan, M. Kharun, F. Chmilenko, *Talanta*, 59 (2003) 605.
- [46]- A. R. Ghiasvand, S. Shadabi, E. Mohagheghzadeh, P. Hashemi, *Talanta*, 66 (2005) 912.
- [47]- L. Zaijun, Y. Yuling, T. Jian, P. Jiaomai, *J. Food Composit. and Anal.*, 18 (2005) 561.
- [48]- J. Heyrovsky, J. Kuta, "Principles of Polarography", Academic Press, New York, 1966.
- [49]- I. M. Kolthoff, J. J. Lingane, "Polarography", Vol 1 and 2, 2nd edn., Interscience, New York, 1952.
- [50]- B. H. Vassos, G. W. Ewing, "Electroanalytical Chemistry", John Wiley, New York, 1983.
- [51]- R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.
- [52]- E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 52 (1974) 355.
- [53]- S. Srinivasan, E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 321.
- [54]- A. P. Brown, F. C. Anson, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1589.
- [55]- R. H. Wopschall, I. Shain, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1514, 1527, 1532.
- [56]- J. Wang, "Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications", VCH publishers, Deerfield Beach, FL, 1985.
- [57]- T. R. Copeland, R. K. Skogerboe, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1257A.
- [58]- J. Wang, "Voltammetry after Nonelectrolytic Preconcentration", in A. J. Bard ED., *Electroanal. Chem.*, Vol. 16, p. 1, Marcel Dekker, New York, 1989.
- [59]- C. M. G. Van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, 250 (1991) 265.

- [60]- T. P. DeAngelis, R. E. Bond, E. E. Brooks, W. R. Hieneman, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 1792.
- [61]- G. G. Wallace, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 4 (1985) 145.
- [62]- W. Kemula, K. Kublik, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 104.
- [63]- W. Peterson, *Am. Lab.*, 12 (1979) 69.
- [64]- O. Dominguez, M. Julia Arcos, *Anal. Chim. Acta.*, 470 (2002) 241.
- [65]- A. M. Bond, S. Kratsis, O. Michael, G. Newman, *Electroanal.*, 10 (1998) 387.
- [66]- D. V. Vukomanovic, A. John, G. W. Vanloon, *Can. J. Chem./Rev. can. chim.*, 69 (1991) 1418.
- [67]- M. I. Pascual-Reguera, A. Molina-Diaz, M. C. Pacheco-Castillo, M. C. Anguita-Fernández, M. L. Fernández-de Córdoba, L. F. Capitán-Vallvey, *Microchim. Acta*, 112 (1994) 225.
- [68]- D. A. Skoog, J. J. Leary, "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, 1992.
- [69]- H. Kaiser, *Anal. Chem.*, 42 (1987) 100
- [70]- NASS-2 Seawater Reference Material, National Research Council Canada, *Marine Anal. Chem. Standards Program*, Ottawa.
- [71]- S. Himeno, Y. Nakashima, K. Sano, *Anal. Sci.* 14 (1998) 369.
- [72]- D.V. Vukomanovic, G.W. VanLoon, K. Nakatsu, D.E. Zoutman, *Microchem. J.* 57 (1997) 86.
- [73] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods Fundamental and Applications", John Wiley & Sons, Inc., 2nd ed., 2001, p 599.
- [74] O.A. Farghaly, M.A. Ghandour, *Talanta*, 49 (1999) 31.
- [75]- F. Vydra, K. Stulik, E. Julakova, "Electrochemical Stripping Analysis", Wiley, New York, 1976.

Determination of Molybdenum by Adsorptive Stripping Voltammetry

Abstract:

In this study a new selective and sensitive method for determination of trace amounts of molybdenum(VI) by adsorptive stripping voltammetry is proposed. The method is based on adsorptive accumulation of Mo-pyrocatechol violet (PCV)-Cr(III) complex onto hanging mercury drop electrode (HMDE), followed by reduction of adsorbed species by voltammetric scanning in differential modulation. The reduction current is enhanced by addition of dichromate. The effect of instrumental and chemical variables on the sensitivity of the method were studied and optimized. In the optimum condition the limit of detection was found 0.20 ng mL^{-1} . The relationship between the peak current and molybdenum concentration is linear in the range of $1.0 - 70 \text{ ng mL}^{-1}$. The relative standard deviations for ten replicate determinations of 40 and 25 ng mL^{-1} Mo(VI) are 1.4 and 1.5%, respectively. The effect of interferences ion were studied and it was found that the method is free from interferences of some common cations. The procedure is applied to the determination of molybdenum in real and synthetic samples with satisfactory results.

Keywords: Molybdenum; Stripping voltammetry; pyrocatechol violet; Chromium