

اللهم صل على محمد



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

استفاده از سیلیکای مزوپروس به همراه نانو لوله‌های کربنی چند جداره در اصلاح  
الکتروود کربن شیشه و کاربرد آن در ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه‌گیری

یون‌های فلزی

نگارنده:

سارا مشلول

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر قدمعلی باقریان دهقی

مهر ۱۴۰۰

صورت جلسه دفاع

## تقدیم بہ:

دستان پر تلاش و قلب مہربان و پر امید و مادر عزیزم،

بہ ذہن ہمیشہ آموزندہ و آموزش دہندہ، بہ اندیشہ‌های پویا و جست‌وجوگر استاد بزرگوارم،

بہ دل‌های پاک و دستان و ہم سفران سخت‌کوش زندگی ام.

# شکر و قدردانی

سپاس بی‌کران نثار آن عزیزان یگانه‌ای که بی‌مدد لطفشان گامی به پیش نتوان نهاد

در آغاز شکر می‌کنم از پدر و مادر عزیزم که وجودشان سیبان امن من و دستانشان بوسه‌گاه من است، برایشان صفای دل و سلامت

تن آرزو دارم.

شکر می‌کنم از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر منصور عرب‌چم، جنجلی و جناب آقای دکتر قدوسی باقریان دهمتی که راهنمون‌های

ایشان را هم را همچون چراغی روشن ساخت و کلامشان نویدبخش امید در عالم نومیدی بود. امیدوارم که همیشه موفق و تندرست باشند.

در پایان شکر می‌کنم از دوستان و هم‌کلاسی‌هایم، همانان که لطفشان را بی‌منت به من ارزانی داشتند و در گذر از سختی‌ها همراه و هم‌قدم

بودند. برایشان روزهای شاد با موفقیت روز افزون آرزو دارم.

## تعمیرنامه

اینجانب سارا مشلول دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه استفاده از سیلیکای مزوپروس به همراه نانو لوله های کربنی چند جداره در اصلاح الکتروود کربن شیشه و کاربرد آن در ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی برای اندازه گیری یون های فلزی تحت راهنمایی دکتر منصور عرب چم جنگلی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ و امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این پروژه کارایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند جداره - مزوپور سیلیکا SBA-15-NH<sub>2</sub> - بیسموت (GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi) با استفاده از ولتامتری برهنه سازی پالس تفاضلی آندی در تعیین همزمان یون های کادمیم (II) و سرب (II) در محلول بافر استاتی با pH = ۴/۵ مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/B عملکرد بهتری نسبت به الکتروود کربن شیشه ای برهنه نشان می دهد و حساسیت بیشتری دارد. همچنین اثر پارامترهای متعدد از قبیل غلظت اصلاح گرها، pH، زمان پیش تغلیظ، پتانسیل پیش تغلیظ، سرعت روبش و ارتفاع پالس بر جریان برهنه سازی بررسی و بهینه شدند. تحت شرایط بهینه، الکتروود یک رنج خطی وسیع برای یون های کادمیم (II) و سرب (II) به ترتیب در محدوده ی ۵-۵۵۰ و ۱۰-۵۵۰ میکروگرم بر لیتر نشان داد. حد تشخیص تئوری محاسبه شده به ترتیب ۱/۳ میکروگرم بر لیتر برای کادمیم (II) و ۱/۵ میکروگرم بر لیتر برای سرب (II) بود. اثر تداخل یونها برای هر دو آنالیت مورد بررسی قرار گرفت و کارایی روش پیشنهادی برای تعیین همزمان یون های کادمیم (II) و سرب (II) در نمونه های آب شهر، نمونه خاک مرداب و پساب کارخانه باتری سازی بررسی شد. مقایسه نتایج به دست آمده در نمونه های حقیقی با روش جذب اتمی شعله ای صحت روش پیشنهادی را تایید کرد.

**کلمات کلیدی:** مزوپور سیلیکا، SBA-15-NH<sub>2</sub>، نانو لوله های کربنی چند جداره، بیسموت، ولتامتری برهنه سازی،

کادمیم (II)، سرب (II)

## فهرست مطالب

۱ فصل اول:مقدمه.....	۱
۱-۱ کادمیوم.....	۲
۱-۱-۱ تاریخچه‌ی کادمیم.....	۲
۱-۱-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیم.....	۲
۱-۱-۳ کاربردهای کادمیم.....	۲
۱-۳-۱-۱ باتریهای نیکل-کادمیم.....	۳
۱-۳-۱-۲ رنگدانه‌های کادمیم.....	۳
۱-۳-۱-۳ روکش و آبرکاری.....	۴
۱-۳-۱-۴ تثبیت کننده‌های حاوی کادمیم.....	۴
۱-۳-۱-۵ آلیاژهای حاوی کادمیم.....	۵
۱-۴-۱ اثرات کادمیم بر سلامتی انسان.....	۵
۲-۱ سرب.....	۶
۱-۲-۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سرب.....	۶
۲-۲-۱ کاربردهای سرب.....	۷
۱-۲-۲-۱ باتری های اسید سرب.....	۷
۲-۲-۲-۱ مصارف ساختمانی لوله‌ها و ورق‌های سرب.....	۸
۳-۲-۲-۱ پوشش کابل‌های برق.....	۸



- ۹-۲-۲-۱-۴ محافظت در برابر اشعه ..... ۹
- ۹-۲-۲-۱-۵ شیشه های سربی و سرامیک ها ..... ۹
- ۱۰-۲-۲-۳ پایدار کننده های PVC ..... ۱۰
- ۱۰-۲-۳-۱-۱ افزودنی های نفت و بنزین ..... ۱۰
- ۱۱-۲-۴ اثرات سرب بر سلامتی انسان ..... ۱۱
- ۱۳-۲ فصل دوم: تئوری ..... ۱۳
- ۱۴-۲-۱ مقدمه ای بر روش های الکتروشیمی تجزیه ای ..... ۱۴
- ۱۵-۲-۲ مبانی روش های ولتامتری ..... ۱۵
- ۱۶-۲-۱-۱ پلاروگرافی ..... ۱۶
- ۱۸-۲-۲-۲ ولتامتری چرخه ای (CV) ..... ۱۸
- ۲۱-۲-۳-۲ ولتامتری پالسی ..... ۲۱
- ۲۲-۲-۳-۱-۱ ولتامتری نرمال پالس (NPV) ..... ۲۲
- ۲۳-۲-۳-۲-۲ ولتامتری پالس تفاضلی (DPV) ..... ۲۳
- ۲۵-۲-۳-۳-۲ ولتامتری موج مربعی (SWV) ..... ۲۵
- ۲۷-۲-۴-۲-۲ ولتامتری برهنه سازی ..... ۲۷
- ۲۸-۲-۴-۱-۱ ولتامتری برهنه سازی آندی (ASV) ..... ۲۸
- ۲۹-۲-۴-۲-۲ ولتامتری برهنه سازی کاتدی (CSV) ..... ۲۹
- ۲۹-۲-۴-۳-۲ ولتامتری برهنه سازی جذبی (AdSV) ..... ۲۹

- ۳-۲ ملاحظات عملی در ولتامتری ..... ۳۰
- ۱-۳-۲ سل الکتروشیمیایی ..... ۳۰
- ۲-۳-۲ انتخاب حلال و الکتrolیت ..... ۳۱
- ۳-۳-۲ الکترودهای کار ..... ۳۲
- ۱-۳-۳-۲ الکترودهای جیوه ..... ۳۲
- ۲-۳-۳-۲ میکروالکترودها ..... ۳۳
- ۳-۳-۳-۲ الکترودهای جامد ..... ۳۳
- ۴-۳-۳-۲ الکترودهای فلزات نجیب ..... ۳۴
- ۵-۳-۳-۲ الکترودهای مبتنی بر کربن ..... ۳۵
- ۶-۳-۳-۲ الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی ..... ۳۷
- ۴-۲ معرف‌های اصلاح کننده مورد استفاده در این پروژه ..... ۳۸
- ۱-۴-۲ نانو لوله‌های کربنی ..... ۳۸
- ۲-۴-۲ مزوپور سیلیکا ..... ۴۰
- ۱-۲-۴-۲ SBA-15 مزوپور ..... ۴۱
- ۳-۴-۲ نفیون ۱۱۷ ..... ۴۳
- ۴-۴-۲ بیسموت ..... ۴۴
- ۵-۲ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری یون‌های سرب و کادمیم با روش ولتامتری ..... ۴۵
- ۶-۲ نوآوری ..... ۴۹

۵۱	..... فصل سوم:تجربی
۵۲	..... ۱-۳ دستگاه‌های مورد استفاده
۵۲	..... ۲-۳ مواد و محلول‌های مورد نیاز
۵۴	..... ۳-۳ سنتز و مشخصه یابی مزوپور سیلیکای SBA-15 و SBA-15-NH2
۵۵	..... ۴-۳ روش آماده سازی و مشخصه یابی الکترودها
۵۵	..... ۱-۴-۳ الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله‌ی کربنی (GC/MWCNTs)
	..... ۲-۴-۳ الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله کربنی و مزوپور SBA-15-NH2 و نفیون
۵۶	..... (GC/MWCNTs/SBA-NH2)
	..... ۳-۴-۳ الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله‌ی کربنی، SBA-15-NH2، نفیون و
۵۶	..... بیسموت (GC/MWCNTs/SBA-NH2 /Bi)
۵۷	..... ۴-۴-۳ بررسی مورفولوژی سطح الکتروود
۵۸	..... ۵-۴-۳ رفتار ولتامتری انواع الکترودهای اصلاح شده
۶۰	..... ۵-۳ بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر حساسیت روش
۶۱	..... ۱-۵-۳ بهینه سازی پارامترهای مربوط به اصلاح الکتروود
۶۱	..... ۱-۱-۵-۳ بررسی اثر غلظت مزوپور SBA-15-NH2
۶۳	..... ۲-۱-۵-۳ بررسی اثر غلظت یون بیسموت (III)
۶۵	..... ۳-۱-۵-۳ بهینه‌سازی غلظت MWCNTs
۶۷	..... ۴-۱-۵-۳ بهینه سازی غلظت نفیون

- ۶۹ ..... SDS غلظت درصد ۵-۱-۵-۳
- ۷۱ ..... بهینه سازی پارامترهای مربوط به اندازه گیری‌های ولتامتری ۲-۵-۳
- ۷۱ ..... pH اثر ۱-۲-۵-۳
- ۷۳ ..... بررسی اثر نوع بافر ۲-۲-۵-۳
- ۷۵ ..... بررسی اثر حجم بافر ۳-۲-۵-۳
- ۷۶ ..... بررسی اثر زمان پیش تغلیظ ۴-۲-۵-۳
- ۷۸ ..... بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ ۵-۲-۵-۳
- ۸۰ ..... بررسی اثر ارتفاع پالس ۶-۲-۵-۳
- ۸۲ ..... بررسی اثر سرعت روبش ۷-۲-۵-۳
- ۸۴ ..... بر شرایط بهینه ۳-۵-۳
- ۸۵ ..... رسم منحنی کالیبراسیون ۶-۳
- ۹۳ ..... محاسبه حد تشخیص روش ۷-۳
- ۹۴ ..... ارزیابی دقت و صحت روش ۸-۳
- ۹۵ ..... بررسی تکرار پذیری پاسخ الکتروود ۹-۳
- ۹۷ ..... اثر مزاحمت یون‌ها ۱۰-۳
- ۹۸ ..... اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) در نمونه‌های حقیقی ۱۱-۳
- ۱۰۱ ..... مقایسه‌ی روش پیشنهادی با روش جذب اتمی شعله‌ای (FAAS) ۱۲-۳
- ۱۰۵ ..... فصل چهارم: نتیجه گیری و آینده نگری ۴

۱-۴ اندازه‌گیری یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) با الکتروود GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi به

روش DPASV ..... ۱۰۶

۱-۴-۱ ارقام شایستگی ..... ۱۰۶

۱-۴-۲ مقایسه‌ی روش پیشنهادی با سایر روش‌ها ..... ۱۰۶

۱-۴-۳ تجزیه‌ی نمونه‌های حقیقی ..... ۱۰۷

۱-۴-۴ نتیجه‌گیری ..... ۱۰۸

۲-۴ آینده نگری ..... ۱۰۸

منابع ..... ۱۰۹

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۲: پلاروگرام محلول  $1/0 M$  KCl و  $M \times 10^{-4} \times 3$  یون سرب (II) [۱۷]..... ۱۸
- شکل ۲-۲: سیگنال برنگیختگی پتانسیل-زمان در یک آزمایش ولتامتری [۱۶]..... ۱۹
- شکل ۳-۲: ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرآیند برگشت پذیر  $R + ne \rightleftharpoons O$  [16]..... ۲۰
- شکل ۴-۲: توزیع غلظت فرم اکسیده شده و احیا شده‌ی زوج ردوکس در زمان‌های مختلف در طول آزمایش ولتامتری چرخه‌ای متناظر با A پتانسیل اولیه، B و D پتانسیل‌های فرمال زوج ردوکس در فرآیندهای رو به جلو و معکوس و C دستیابی به غلظت صفر [۲۸]..... ۲۱
- شکل ۵-۲: روش پلاروگرافی پالس نرمال الکتروود DME [۱۹]. پتانسیل زمینه در طول آزمایش ثابت مانده اما ارتفاع پالس افزایش یافته است..... ۲۳
- شکل ۶-۲: A) ولتامتری پالس تفاضلی با الکتروود DME. B) بزرگ‌نمایی بخشی از شکل A که در آن جریان دو بار در هر پالس، یک بار درست قبل از پالس و یک بار قبل از خروج قطره در انتهای هر پالس نمونه‌برداری می‌شود [۱۹]..... ۲۴
- شکل ۷-۲: پروفایل پتانسیل-زمان مربوط به ولتامتری موج مربعی. ESW معمولاً حدوداً  $50 mV$  است در حالی که  $\Delta E$  حدوداً  $5 mV$  است [۲۹]..... ۲۶
- شکل ۸-۲: ولتاموگرام موج مربعی الکترو-احیای کمپلکس اگزالات فریک ( $5 \times 10^{-4} mol/dm^3$ ) در بافر اگزالات در آب که پارامترهای مربوطه عبارتند:  $\tau = 33/3 mS$ ,  $\Delta E = 5 mV$ ,  $ESW = 30 mV$ , [۱۹]..... ۲۶
- شکل ۹-۲: ولتاموگرام برهنه سازی آندی مخلوط حاوی Zn, Cd, Pb و Cu که غلظت هر یون  $100/0 \frac{mg}{L}$  و الکتروود کار، قطره جیوه‌ی آویزان (HMDE) است. زمان پیش تغلیظ  $120 S$ ، شکل موج مربعی و الکتروولیت پشتیبان  $0/1 M KNO_3$  می‌باشد [۲۱]..... ۲۸
- شکل ۱۰-۲: الکتروود قطره جیوه‌ی آویزان (الف)، الکتروود قطره جیوه‌ی معمولی (ب) [۱۷]..... ۳۳

- شکل ۲-۱۱: ساختار مولکولی غشای نفیون ۱۱۷ [۳۳]..... ۴۴
- شکل ۳-۱: طیف FT-IR مربوط به مزوپور سیلیکای SBA-15-NH<sub>2</sub> و SBA-15..... ۵۵
- شکل ۳-۲: تصاویر FE-SEM الکترودهای اصلاح شده شیمیایی. تصویر (الف) الکترودهای GC/MWCNTs، (ب) الکترودهای GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>، (ج) الکترودهای GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub> و (د) الکترودهای GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi می باشد..... ۵۸
- شکل ۳-۳: ولتاموگرام پالس تفاضلی برای محلول‌های سرب و کادمیم با غلظت  $300 \frac{\mu g}{L}$ ، بافر استاتی  $pH = 4/5$ ، زمان پیش تغلیظ ۳۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ  $-1/1V$  و سرعت روبش  $20 \frac{mV}{s}$ ..... ۶۰
- شکل ۳-۴: اثر غلظت SBA-15-NH<sub>2</sub> بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۶۳
- شکل ۳-۵: اثر غلظت یون بیسموت (III) بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۶۵
- شکل ۳-۶: اثر غلظت MWCNTs بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۶۷
- شکل ۳-۷: اثر غلظت نفیون بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۶۹
- شکل ۳-۸: اثر غلظت SDS بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۷۱
- شکل ۳-۹: اثر pH بافر بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۷۳
- شکل ۳-۱۰: اثر نوع بافر بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۷۴
- شکل ۳-۱۱: اثر حجم بافر استاتی با غلظت  $0/1 M$  و  $pH = 4/5$  بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۷۶
- شکل ۳-۱۲: اثر زمان پیش تغلیظ بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۷۸
- شکل ۳-۱۳: اثر پتانسیل پیش تغلیظ بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۸۰
- شکل ۳-۱۴: اثر ارتفاع پالس بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۸۲
- شکل ۳-۱۵: اثر سرعت روبش بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم..... ۸۳

شکل ۳-۱۶: کالیبراسیون در حالت اول. الف) منحنی کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی  $5/0$  تا  $550/0 \frac{\mu g}{L}$  (ب. ولتاموگرام کادمیم در گستره غلظتی  $5/0$  تا  $550/0 \frac{\mu g}{L}$  در حالت اول در حضور  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون سرب (II)،  $2$  بافر استاتی با  $pH = 4/5$ ،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs،  $0/5\%$  نفیون،  $1/0\%$  SDS با زمان پیش تغلیظ  $300$  s، پتانسیل پیش تغلیظ  $1/1$  V، ارتفاع پالس  $90$  mV و سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  ..... ۸۷

شکل ۳-۱۷: کالیبراسیون در حالت دوم. الف) نمودار کالیبراسیون یون سرب (II) در گستره غلظتی  $10/0$  تا  $550/0 \frac{\mu g}{L}$  (ب. ولتاموگرام یون سرب (II) در گستره غلظتی  $10/0$  تا  $550/0 \frac{\mu g}{L}$  در حضور  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون کادمیم (II)، شرایط:  $2$  mL بافر استاتی  $pH = 4/5$ ،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs،  $0/5\%$  نفیون،  $1/0\%$  SDS، زمان پیش تغلیظ  $300$  s، پتانسیل پیش تغلیظ  $1/1$  V، ارتفاع پالس  $90$  mV و سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  ..... ۸۹

شکل ۳-۱۸: الف) نمودار کالیبراسیون سرب در گستره غلظتی  $1/0$  تا  $600 \frac{\mu g}{L}$  (ب. نمودار کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی  $1/0$  تا  $600 \frac{\mu g}{L}$  ..... ۹۲

شکل ۳-۱۹: ولتاموگرام مربوط به کالیبراسیون حالت سوم در گستره غلظتی  $1/0$  تا  $600/0 \frac{\mu g}{L}$  از یون‌های سرب (II) ( و کادمیم (II) در حضور  $2$  mL بافر استاتی با  $pH = 4/5$ ،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs،  $0/5\%$  نفیون،  $1/0\%$  SDS با زمان پیش تغلیظ  $300$  s، پتانسیل پیش تغلیظ  $1/1$  V، ارتفاع پالس  $90$  mV و سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  ..... ۹۳



## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۳: مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در این پروژه ..... ۵۳
- جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی رفتار انواع الکترودها ..... ۵۹
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت SBA-15-NH<sub>2</sub> ..... ۶۳
- جدول ۴-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت یون بیسموت (III) ..... ۶۴
- جدول ۵-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت MWCNTs ..... ۶۶
- جدول ۶-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت نفیون ..... ۶۸
- جدول ۷-۳: نتایج حاصل از بررسی غلظت SDS ..... ۷۰
- جدول ۸-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر pH ..... ۷۲
- جدول ۹-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر نوع بافر ..... ۷۴
- جدول ۱۰-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر ..... ۷۶
- جدول ۱۱-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان پیش تغلیظ ..... ۷۷
- جدول ۱۲-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ ..... ۷۹
- جدول ۱۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر ارتفاع پالس ..... ۸۱
- جدول ۱۴-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش ..... ۸۳
- جدول ۱۵-۳: داده‌های کالیبراسیون یون کادمیم (II) در حالت اول ..... ۸۶
- جدول ۱۶-۳: داده‌های کالیبراسیون یون سرب (II) در حالت دوم ..... ۹۰
- جدول ۱۷-۳: داده‌های منحنی کالیبراسیون یون سرب (II) و کادمیم (II) در حالت سوم ..... ۹۱
- جدول ۱۸-۳: نتایج ارزیابی دقت و صحت روش پیشنهادی ..... ۹۵
- جدول ۱۹-۳: داده‌های (سیگنال تجزیه‌ای /  $\mu A$ ) مربوط به تکرار پذیری الکترودهای متفاوت در روزهای متوالی ..... ۹۶

- جدول ۳-۲۰: نتایج تحلیل واریانس مربوط به الکترودهای متفاوت در روزهای متوالی ..... ۹۶
- جدول ۳-۲۱: اثر گونه‌های مختلف بر اندازه‌گیری هم‌زمان  $300 \mu gL$  از یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) ..... ۹۸
- جدول ۳-۲۲: نتایج حاصل از نمونه‌های حقیقی ..... ۱۰۰
- جدول ۳-۲۳: نتایج یه دست آمده از روش پیشنهادی و جذب اتمی در نمونه‌ی خاک مرداب ..... ۱۰۲
- جدول ۳-۲۴: نتایج به دست آمده از روش DPASV و جذب اتمی در پساب کارخانه صبا باتری ..... ۱۰۳
- جدول ۴-۱: مقایسه‌ی روش پیشنهادی با برخی روش‌های گزارش شده در مراجع ..... ۱۰۷

# فصل اول: مقدمه

## ۱-۱ کادمیوم

### ۱-۱-۱ تاریخچه کادمیم

کادمیم نامی است برگرفته از *cadmia* (لاتین) و *kadmeia* (یونانی) که از اسامی باستانی برای کالامین یا اکسید روی هستند. کادمیم به طور هم‌زمان در سال ۱۸۱۷ در آلمان توسط اشترومایر<sup>۱</sup> و هرمان<sup>۲</sup> به عنوان ناخالصی در کربنات روی کشف شد. آلمان اولین فلز تجاری کادمیم را در اواخر قرن نوزدهم تولید کرد و تنها تولیدکننده‌ی مهم رنگدانه‌های فلز کادمیم و سولفید کادمیم تا زمان جنگ جهانی اول بود. تولیدات ایالات متحده از سال ۱۹۰۷ توسط شرکت شیمیایی گراسلی<sup>۳</sup> در اوهایو<sup>۴</sup> آغاز شد [۱].

### ۱-۱-۲ خواص فیزیکی و شیمیایی کادمیم

کادمیم چهل و هشتمین عنصر جدول تناوبی است که همراه با روی و جیوه در گروه ۱۲ جدول تناوبی جای دارد. بالاترین درجه اکسایش آن ۲+ است و به طور طبیعی در کمپلکس‌هایی با لیگاندهای معدنی و یا غیر معدنی یافت می‌شود. این ماده به عنوان یک فلز نرم و انعطاف‌پذیر با رنگ سفید-نقره‌ای یا سفید مایل به آبی شناخته می‌شود و حلالیت آن به pH وابسته است [۲].

### ۱-۱-۳ کاربردهای کادمیم

کادمیم تعدادی از ترکیبات بین فلزی را تشکیل می‌دهد که رفتار نیمه هادی یا الکترونیکی نشان می‌دهند و آنها را برای طیف وسیعی از برنامه‌ها مفید می‌کند. مقادیر مورد استفاده عموماً بسیار اندک است. این کاربردهای جزئی اغلب دارای مزایای عمده فناوری و اجتماعی هستند. به عنوان مثال سولفید و تلورید کادمیم هر دو در سلول‌های خورشیدی یا فوتو ولتائیک به کار می‌روند که نور خورشید را مستقیماً به انرژی تبدیل می‌کنند. از

---

1-Strohmeyer  
2-Herman  
3-Grasselli  
4-Ohio

آلیاژهای کادمیم-ایندیم-نقره به عنوان میله‌های کنترل در بعضی رآکتورهای هسته ای تحت فشار آب استفاده می‌شود و از ورق کادمیم به دلیل جذب بالای نوترون برای محافظت هسته‌ای استفاده می‌گردد [۱]. کادمیم همچنین در لحیم کاری نقره و الکترودهای جوشکاری و به عنوان فوتو هادی در درام‌های فتوکپی استفاده می‌شود [۳]. کادمیم به عنوان فلز خالص بسیار کم مورد استفاده قرار می‌گیرد، مثلاً از کادمیم به عنوان مواد تشکیل دهنده‌ی بسیاری از آلیاژها و اشکال مختلف نمکی آن استفاده شده است. کاربردهای اصلی کادمیم در باتری‌ها، آبکاری، تثبیت کننده‌ها و رنگدانه‌ها می‌باشد [۴]، که در ادامه بیشتر بررسی خواهند شد.

### ۱-۱-۳-۱ باتریهای نیکل-کادمیم

باتری‌های نیکل-کادمیم معمولاً در دو طرح یافت می‌شوند، فرم مهر و موم شده که بیشتر در تجهیزات قابل حمل دیده می‌شود و نوع منفذ دار آن (تهویه‌ای) که دارای دریچه انتشار فشار است تا در صورت شارژ شدن باتری یا تخلیه‌ی سریع امکان انتشار گاز  $H_2$  یا  $O_2$  وجود داشته باشد. در این باتری‌ها الکتروود مثبت از نیکل اکسی هیدروکسید ( $NiOOH$ ) به عنوان ماده‌ی فعال تشکیل شده است، الکتروود منفی حاوی کادمیم فلزی است و جدا کننده‌ی الکتروودها از جنس نایلون است. پتاسیم هیدروکسید ( $KOH$ ) به عنوان الکتروولیت موجود در باتری عمل می‌کند و در حین کار هیچ تغییر اساسی ایجاد نمی‌نماید در مقایسه با یک باتری اسید سرب، ولتاژ سل باتری‌های نیکل-کادمیم پایین تر است [۵]. این نوع باتری به طور گسترده‌ای در رایانه‌ها و تلفن‌های قابل حمل مورد استفاده قرار می‌گرفت اما اکنون با باتری‌های یون لیتیم جایگزین شده‌اند [۶].

### ۱-۱-۳-۲ رنگدانه‌های کادمیم

رنگدانه‌های کادمیم محدوده‌ی کامل از زرد کم‌رنگ تا قرمز تیره را با رنگ‌های بسیار درخشان و خالص پوشش می‌دهند، این رنگدانه‌ها بر پایه‌ی سولفید کادمیم شش ضلعی استوارند. این ترکیب دارای رنگ زرد طلایی است. جایگزینی جزئی کادمیم توسط روی باعث ایجاد رنگ‌های زرد مایل به سبز می‌شود. با تبادل مقداری گوگرد با سلنیم، رنگ‌های نارنجی تا قرمز به دست می‌آید. از رنگدانه‌های کادمیم در صنعت پلاستیک، شیشه و پوشش‌های

سطح استفاده می‌شود. رنگدانه‌های کادمیم می‌توانند دماهای بالا را تحمل کنند. دلیل عمده‌ی استفاده از رنگدانه‌های کادمیم در صنعت پلاستیک، پایداری عالی این رنگ‌ها است. این رنگدانه‌ها در همه‌ی مواد پلاستیکی نامحلول اند بنابراین ریزش ندارند و از ثبات بسیار خوبی برخوردار می‌باشند که می‌توانند پلیمر را از تخریب ناشی از نور محافظت کنند [۷].

### ۱-۳-۳-۱-۱ روکش و آبکاری

پوشش‌های کادمیم ممکن است با آبکاری مکانیکی، الکتروشیمیایی یا آبکاری خلاء روی سطوح آهن، فولاد، آلومینیوم و تیتانیوم به کار گرفته شود. کادمیم از خوردگی مواد پایه حتی در صورت وجود شکاف در پوشش سطح جلوگیری می‌کند. بیشتر پوشش‌های کادمیم در جاهایی استفاده می‌شود که فلز باید روی فلز دیگری بپیوندد، نمونه‌ی بارز آن بست‌ها، دریچه‌ها و قفل‌ها هستند. لایه‌های کادمیم از مقاومت کم در برابر تماس الکتریکی برخوردارند و به راحتی می‌توانند لحیم شوند. از این رو به منظور دستیابی به مقاومت بالا در برابر خوردگی به‌ویژه در محیط‌های نمکی و قلیایی، ضریب اصطکاک پایین، مقاومت الکتریکی کم و ویژگی‌های خوب لحیم‌کاری از پوشش‌های کادمیم استفاده می‌شود [۷].

### ۱-۳-۴-۱-۱ تثبیت کننده‌های حاوی کادمیم

در گذشته از تثبیت کننده‌های حاوی کادمیم مانند لورات و استئارات برای به تاخیر انداختن تخریب پلی‌وینیل کلراید (PVC) در اثر هوا، گرما و نور ماورای بنفش استفاده می‌شد. بیشتر این تثبیت کننده‌ها مخلوطی از نمک‌های آلی باریم و کادمیم بودند. با این حال در دهه‌ی ۱۹۹۰ صنعت PVC تصمیم گرفت استفاده از تثبیت کننده‌های حاوی کادمیم را کنار بگذارد و آنها را با تثبیت کننده‌های عاری از کادمیم مانند روی-باریم، روی-کلسیم و ترکیبات آلی قلع جایگزین کند. به نظر می‌رسد که PVC بدون کادمیم به همان اندازه مقرون به صرفه بوده و کیفیت تثبیت مناسبی دارد. کادمیم باقی‌مانده در این محصول نیز مربوط به بازیافت تولیدات قبل است [۱].

## ۱-۳-۱-۵ آلیاژهای حاوی کادمیم

قبلا آلیاژهای متنوع و بسیاری از کادمیم وجود داشت اما طی ۳۰ سال گذشته بسیاری از این موارد ناپدید شده‌اند و امروزه فقط چند مورد از آنها حائز اهمیت اند. از این میان می‌توان به آلیاژهای هادی حرارت و الکتریسیته و آلیاژهای اتصال الکتریکی اشاره کرد. آلیاژهای هادی الکتریسیته و حرارت سیستم‌های مبتنی بر مس هستند که افزودنی‌های کم کادمیم در آنها (۱/۸-۱/۲٪) باعث افزایش مقاومت مکانیکی و مقاومت در برابر سایش ولی کاهش جزئی (۱۰٪) هدایت حرارتی یا الکتریکی می‌شوند. عمده‌ی کاربردهای آنها شامل سیم‌های تلفن، سیم اتصال، کابل‌های مهار کاتناری برای برقی‌سازی راه آهن و رادیاتورها و اتصالات خودرو است. آلیاژهای اتصال الکتریکی نقره-اکسید کادمیم از ۱۰ تا ۱۵٪ کادمیم یا اکسید کادمیم برای کاربردهای الکتریکی سنگین مانند ایستگاه‌های تقویت ۱، سوئیچ‌ها و ترموستات‌ها استفاده می‌کنند. وجود کادمیم قوس الکتریکی را سرکوب می‌کند و مقاومت در برابر فرسایش الکتریکی و انتقال مواد را بهبود می‌بخشد. این آلیاژها به دلیل ارزش ذاتی بالای نقره در یک حلقه بسته بازیافت می‌شوند و از کادمیم و نقره بازیابی شده مجدداً استفاده می‌شود [۱].

## ۱-۱-۴ اثرات کادمیم بر سلامتی انسان

کادمیم می‌تواند اثرات سمی حاد و مزمن بر سلامتی انسان داشته باشد. اثرات حاد با مصرف دوز زیاد کادمیم از غذا یا نوشیدنی آلوده یا از طریق استنشاق در حوادث غیر مترقبه‌ی شغلی رخ می‌دهد. بلع می‌تواند باعث سوزش شدید دستگاه گوارش شود و علائمی از جمله تهوع، استفراغ، اسهال و درد شکم ایجاد کند. استنشاق آن می‌تواند باعث برونشیت، ورم ریوی و حتی مرگ شود. سمیت حاد با دوز بالای کادمیم در انسان اکنون یک اتفاق نادر است. اثرات مزمن قرار گرفتن در معرض کادمیم نگرانی بسیار بیشتری نسبت به اثرات حاد نادر دارد. اثرات مواجهه‌ی مزمن شامل آسیب کلیوی، انسداد ریوی، پوکی استخوان و بیماری‌های قلبی عروقی است [۸].

قرار گرفتن در معرض کادمیم با سرطان ریه و دیگر سرطان‌ها مانند پروستات، کلیه، کبد، مثانه، مجاری ادراری، لوزالمعده، بیضه و سرطان معده در ارتباط است. مطالعات متعدد نشان‌دهنده‌ی ارتباط افزایش غلظت کادمیم در بدن با عقب ماندگی ذهنی و کاهش توانایی‌های بینایی و حرکتی است. کادمیم همچنین به شدت بر عملکرد سیستم عصبی تاثیر می‌گذارد و با علائمی چون سردرد، سرگیجه، اختلال در عملکرد بویایی، به هم خوردن تعادل، کاهش توانایی تمرکز و ناتوانی در یادگیری همراه است [۹].

## ۱-۲ سرب

### ۱-۲-۱ خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سرب

سرب با عدد اتمی ۸۲ متعلق به گروه ۱۴ جدول تناوبی و ترکیبی از ایزوتوپ‌های جرمی  $^{204}\text{Pb}$  (۱۵٪)،  $^{206}\text{Pb}$  (۲۳٪)،  $^{207}\text{Pb}$  (۲۲٪) و  $^{208}\text{Pb}$  (۵۲٪) است. ایزوتوپ‌های پایدار  $^{206}\text{Pb}$ ،  $^{207}\text{Pb}$ ،  $^{208}\text{Pb}$  به ترتیب محصول فروپاشی سه عنصر رادیواکتیو اورانیوم، توریم و اکتینیم هستند. ساختار بلوری سرب مکعبی است. سرب دارای دو حالت اکسیداسیون +۲ و +۴ می‌باشد که حالت +۲ متداول‌تر است. ترکیبات سرب IV کووالانسی و ترکیبات سرب II یونی می‌باشند [۱۰].

سرب یک فلز سنگین با نقطه‌ی ذوب پایین و رنگ مایل به خاکستری است که به طور طبیعی در پوسته زمین یافت می‌شود. سرب فلزی در برابر خوردگی مقاوم است و وقتی در معرض هوا یا آب قرار می‌گیرد فیلم نازکی از ترکیبات سرب در سطح آن تشکیل می‌شود که از آسیب بیشتر فلز جلوگیری می‌کند. قالب زنی و تغییر شکل سرب بسیار آسان است و به راحتی با دیگر فلزات ترکیب شده و آلیاژ تشکیل می‌دهد [۱۱].

سرب فلزی به سختی در آب حل می‌شود اما در اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ به راحتی حل می‌گردد. بیشتر نمک‌های سرب II به سختی در آب حل می‌شوند (مثل سولفید و اکسید سرب) اما استثنائاتی هم چون نیترات و کلرات هم وجود دارد. کلرید سرب تا حدودی و سولفات سرب بسیار جزئی در آب محلول اند. برخی نمک‌های آن (مثل اگزالات سرب) با اسیدهای آلی غیر قابل حل اند [۱۲].



## ۱-۲-۲ کاربردهای سرب

سرب و آلیاژهای سرب معمولاً در لوله‌ها، باتری‌ها، وزنه‌ها، گلوله و تجهیزات نظامی، روکش کابل‌ها، ورقه‌های محافظ در برابر اشعه استفاده می‌شوند. تا پیش از دهه ۱۹۹۰ بیشترین استفاده از سرب در باتری‌های قابل حمل اتومبیل‌ها و سایر وسایل نقلیه بود. در گذشته ترکیبات آن به عنوان رنگدانه در رنگ‌های نقاشی، رنگ آمیزی، لعاب‌های سرامیکی و بتونه کاری و به عنوان افزودنی به بنزین استفاده می‌شدند. امروزه میزان سرب مورد استفاده در این محصولات کاهش یافته است تا اثرات مضر سرب بر سلامتی انسان و حیوانات به حداقل برسد [۱۱]. در ادامه برخی از مهم‌ترین کاربردهای سرب مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

### ۱-۲-۲-۱ باتری‌های اسید سرب

در حال حاضر باتری‌های اسید-سرب در موتور خودروها، وسایل نقلیه‌ی برقی، برخی سیستم‌های رایانه‌ای و ارتباطی و به میزان کمتری در بیمارستان‌ها برای استفاده از برق اضطراری به هنگام قطع برق مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساده‌ترین شکل باتری اسید-سرب از دو الکترود غوطه‌ور در مخزن اسید سولفوریک رقیق تشکیل شده است. الکترودهای آن عبارتند از: الکترود ساخته شده از سرب فلزی خاکستری (پایانه منفی) و الکترود ساخته شده از اکسیدهای مختلف سرب (پایانه مثبت). اگر این دو الکترود توسط یک هادی به هم متصل شوند، یک جریان الکتریکی از طریق رسانا جریان می‌یابد و به عنوان منبع تغذیه برای هر وسیله الکتریکی عمل می‌کند زیرا واکنش‌های شیمیایی زیر به طور هم‌زمان در هر دو الکترود رخ می‌دهد:



هر دو الکتروود با اسید سولفوریک واکنش می‌دهند تا سولفات سرب روی صفحات الکتروود انباشته شود. برای اینکه واکنش انجام نشود، باید اتصال با هادی الکتریکی قطع شود، یا اسید سولفوریک کاملاً مصرف شود یا الکتروودها تمام شوند یا سولفات سرب انباشته شده مانع واکنش بیشتر شود. باتری تخلیه شده را می‌توان با اتصال به منبع تغذیه جریان مستقیم (DC)<sup>۱</sup> مجدداً شارژ کرد [۱۳].

متداول ترین نوع باتری اسید-سرب از اجزای زیر تشکیل شده است [۱۴]:

- پایانه منفی متشکل از سرب فلزی آلیاژ شده با آنتیموان یا کلسیم
- پایانه مثبت شامل اکسید سرب
- الکتروولیت شامل اسید سولفوریک
- جدا کننده‌های ساخته شده از مواد عایق و محفظه‌ی نگهدارنده

#### ۱-۲-۲-۲ مصارف ساختمانی لوله‌ها و ورق‌های سرب

در گذشته از ورقه‌های سرب در ساخت و ساز برای جلوگیری از ورود آب باران، تضعیف اشعه‌های مضر، به عنوان عایق صدا و در اکثر کشورها لوله‌های سرب برای تامین آب خانگی استفاده می‌شد. اما در حال حاضر استفاده از آنها متوقف شده زیرا سرب موجود در این لوله‌ها به آرامی در آب نرم حل می‌شود و اثرات منفی بر سلامت انسان دارد. لوله‌های سربی به دلیل مقاومت در برابر خوردگی (خورنده‌های شیمیایی همچون اسید سولفوریک) هنوز هم در صنایع شیمیایی استفاده می‌شوند [۱۳].

#### ۱-۲-۲-۳ پوشش کابل‌های برق

از سرب به عنوان پوشش غیر قابل نفوذ در صنایع پتروشیمی، زیر دریا و کابل‌های با ولتاژ بالای زیر زمینی استفاده می‌شود. دلایل استفاده از سرب در این زمینه را می‌توان به صورت زیر عنوان کرد:

- کاملاً در برابر آب غیر قابل نفوذ است
- مقاومت بالایی در برابر خوردگی خصوصاً در محیط‌های دریایی دارد

---

۱-Direct Current (DC)

- می‌توان آن را در طول‌های زیاد قالب زد

- لحیم کاری آن آسان است

- چون انعطاف پذیر است در طول آماده سازی و حمل و نقل آسیب نمی‌بیند

نگرانی در مورد سرب مورد استفاده در کابل‌ها به دلیل خوردگی احتمالی است با این حال به دلیل استفاده از یک سطح خارجی، تاثیر پوشش‌های سربی کابل بر محیط نسبتاً کم می‌باشد [۱۳].

#### ۱-۲-۲-۴ محافظت در برابر اشعه

از سرب فلزی به طور گسترده برای محافظت در برابر انواع خاصی از اشعه مثل  $X$  و  $\gamma$  استفاده می‌شود. چگالی بالا و عدد اتمی سرب آن را به یک ماده بسیار مؤثر برای چنین اهدافی تبدیل می‌کند. از سرب در کانتینرهای مواد رادیواکتیو و پوشش اتاق‌های دارای تجهیزات اشعه‌ی  $X$  در بیمارستان‌ها و به مقدار زیاد در صنعت انرژی هسته‌ای استفاده می‌شود. وقتی سرب در معرض نوترون‌ها قرار می‌گیرد میزان جذب بسیار کمی دارد، این بدین معنی است که سرب برخلاف عناصر دیگر حتی بعد از بمباران طولانی مدت، خودش به درجه‌ی رادیواکتیویته نمی‌رسد، بنابراین می‌توان از آن به عنوان یک ماده محافظ با دوام استفاده کرد. برای چنین کاربردهایی برای اطمینان از کم‌ترین جذب نوترون باید از سرب خالص و بدون آلیاژ استفاده کرد [۱۳].

#### ۱-۲-۲-۵ شیشه‌های سربی و سرامیک‌ها

مهمترین مزیت افزودن اکسید سرب به شیشه‌ی اپتیک و کریستال افزایش ضریب شکست شیشه و براق‌تر شدن آن است. اکسید سرب همچنین باعث کاهش دمای ذوب شیشه می‌شود، شیشه را نرم‌تر و برش را راحت‌تر می‌کند.

چگالی بالا و خواص نوری خوب شیشه سرب دار باعث شده که از آن به عنوان شیشه محافظ تابش اشعه کاتدی و لامپ‌های فلوروسنت استفاده شود، این بزرگترین کاربرد فعلی ترکیبات سرب است. شیشه‌های سربی در بیمارستان‌ها، آزمایشگاه‌ها و نیروگاه‌های هسته‌ای، برای مشاهده تجهیزات پرتونگاری اشعه‌ی  $X$  و مواد رادیواکتیو از پشت صفحه محافظ استفاده می‌شود.

استفاده از ترکیبات سرب برای لعاب سابقه‌ی طولانی دارد. سرب هنوز هم در طیف گسترده‌ای از لعاب‌ها برای مواردی از قبیل کارد و چنگال، کاشی‌ها، وسایل چینی و سرویس‌های بهداشتی استفاده می‌شود. مزایای ترکیبات سرب در این زمینه شامل درجه‌ی ذوب نسبتاً پایین، سازگاری مناسب با سایر مواد، دامنه‌ی وسیعی از دما برای نرم شدن، خواص الکتریکی خوب، سختی در برابر سایش و دوام شیمیایی خوب در شرایط اسیدی و قلیایی (شوینده‌ها) است. برخی از سرامیک‌های حاوی سرب مثل زیرکونات سرب-تیتانات سرب دارای پیزوالکتریک و خواص مفید هستند که کاربردهایی از قبیل ژنراتور جرقه، حسگرها، فیلترهای برقی و ... پیدا می‌کنند [۱۳].

### ۱-۲-۳ پایدار کننده‌های PVC

دومین کاربرد مهم ترکیبات سرب استفاده به‌عنوان پایدار کننده‌ی PVC است. کلیه‌ی پلاستیک‌های حرارتی (پلاستیک‌هایی که با حرارت نرم می‌شوند) به مقدار کمی مواد افزودنی به‌عنوان تثبیت کننده نیاز دارند تا از تخریب سریع مواد حین ساخت یا استفاده جلوگیری شود. برای PVC نمکهای سرب مقرون به‌صرفه‌ترین تثبیت کننده‌ها هستند و برای ۷۵٪ کاربردهای PVC استفاده می‌شوند. ترکیبات سرب می‌توانند پایداری عالی در برابر گرما، نور UV و ویژگی‌های خوب مکانیکی و پردازش به پلاستیک بدهند. همچنین می‌تواند خاصیت دی‌الکتریک عایق را بهبود بخشد و به‌عنوان یک تثبیت کننده‌ی کارآمد به خصوص در دمای بالا مورد استفاده قرار گیرد [۱۳].

### ۱-۲-۳-۱ افزودنی‌های نفت و بنزین

از دهه‌ی ۱۹۲۰ ترکیبات آلی سرب شامل تترااتیل سرب و تترامتیل سرب برای بهبود عملکرد بنزین استفاده شدند. با این حال این مواد در چند دهه‌ی گذشته به‌ویژه در آمریکا و اروپا به شدت کاهش یافته است و اکنون تنها ۱٪ از مصرف سرب را تشکیل می‌دهد. افزودن ترکیبات سرب به بنزین باعث افزایش عدد اکتان (حتی از ۸۹ به ۹۷) می‌شود. دلیل استفاده‌ی بی‌رویه از سرب در بنزین، بهبود عملکرد سوخت بدون نیاز به تصفیه‌ی پیشرفته است، که باعث گران شدن بنزین می‌شود. [۱۳].

## ۱-۲-۴ اثرات سرب بر سلامتی انسان

سرب معدنی بدون شک یکی از قدیمی‌ترین سموم شغلی است. حداقل از ۵۰۰۰ سال پیش که تولید سرب صنعتی شروع شد، شیوع مسمومیت با سرب رخ داده است. از همان زمان به دلیل استفاده از ظروف سرامیکی با لعاب سرب، استفاده از لحیم سرب در صنعت مواد غذایی و کنسرو، سطح بالای سرب در آب آشامیدنی، استفاده از ترکیبات سرب در رنگ و مواد آرایشی و سوخت وسایل نقلیه، عموم مردم در معرض مسمومیت با سرب قرار گرفتند. این یکی از عوارض انقلاب صنعتی و عوامل مهم مرگ و میر بوده است. استفاده از ترکیبات آلی سرب در بنزین به شدت کاهش یافته است، اما نفت و سولفات‌های سرب هنوز در تثبیت کننده‌های پلاستیک و به عنوان صابون‌های سرب استفاده می‌شوند. در حقیقت تنها ترکیبی که اکنون برای مصرف بنزین تولید می‌شود، تترا اتیل سرب است. امروزه قرار گرفتن در معرض سرب به ویژه در صنایع اصلی مانند ذوب و تولید باتری به خوبی کنترل می‌شود [۱۵].

قرار گرفتن در معرض سرب ممکن است از طریق استنشاق یا بلع رخ دهد که دوز بالای آن حتی در مدت محدود می‌تواند اثرات شدیدی بر کلیه‌ها، مغز و دستگاه گوارش داشته باشد. قرار گرفتن طولانی در معرض دوز پایین آن ممکن است اثرات منفی بر سیستم عصبی مرکزی، فشار خون، کلیه‌ها و متابولیسم ویتامین D داشته باشد. سطح بالای سرب در خون به دستگاه تولید مثل مردان آسیب می‌رساند و در زنان باردار ممکن است باعث سقط جنین یا کاهش رشد جنین شود. دوزهای پایین سرب ممکن است سرطان کلیه هم ایجاد کند [۱۴].



# فصل دوم: تئوری

## ۱-۲ مقدمه ای بر روش‌های الکتروشیمی تجزیه‌ای

تکنیک‌های الکتروتجزیه‌ای اثر متقابل شیمی و الکتریسیته اند، یعنی اندازه‌گیری مقادیر الکتریکی مثل جریان، پتانسیل یا بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را دنبال می‌کنند. برخلاف بسیاری از اندازه‌گیری‌های شیمیایی که شامل محلول‌های توده همگن است، فرآیندهای الکتروشیمیایی در سطح مشترک الکتروود-محلول رخ می‌دهد. تمایز بین تکنیک‌های مختلف الکتروتجزیه‌ای نشان دهنده‌ی نوع سیگنال الکتریکی مورد استفاده برای اندازه‌گیری کمی است. پتانسیومتری و پتاسیو استاتیک دو نوع اصلی اندازه‌گیری‌های الکتروتجزیه‌ای هستند. هر دو روش حداقل به دو الکتروود (رسانا) و یک محلول نمونه (الکتروولیت) که سل الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد نیاز دارند. بنابراین سطح الکتروود محل اتصال هادی یونی و هادی الکترونیکی است. الکتروودی که به آنالیت هدف پاسخ می‌دهد الکتروود کار یا شناساگر نامیده می‌شود و الکتروودی که پتانسیل ثابت (مستقل از خواص محلول) دارد الکتروود مرجع نامیده می‌شود. سل‌های الکتروشیمیایی به دو دسته‌ی سل‌های الکتروولیتی (سل‌هایی که نیاز به منبع الکتریسیته‌ی خارجی دارند) و گالوانیک (سل‌هایی که با تولید انرژی الکتریکی همراه اند) طبقه بندی می‌شوند.

پتانسیومتری که از اهمیت علمی زیادی برخوردار است، یک تکنیک ایستا (جریان صفر) است که در آن اطلاعات مربوط به ترکیب نمونه از اندازه‌گیری پتانسیل ایجاد شده در غشاء یه دست می‌آید. تکنیک‌های کنترل پتانسیل (پتانسیواستات) با مطالعه‌ی فرآیندهای انتقال بار در سطح مشترک الکتروود-محلول در موقعیت‌های دینامیک یا پویا (با جریان غیر صفر) انجام می‌شوند. در تکنیک‌های پتانسیواستات از پتانسیل الکتروود ناشی از یک واکنش انتقال الکترون استفاده شده و جریان حاصل از آن اندازه‌گیری می‌شود. نقش پتانسیل مشابه نقش طول موج در اندازه‌گیری‌های نوری است. این پارامتر قابل کنترل به خاطر فشار الکترون است که گونه‌های شیمیایی را مجبور به گرفتن یا از دست دادن الکترون (اکسیداسیون یا احیا) می‌کند. بر این اساس جریان به دست آمده منعکس کننده‌ی سرعت الکترون‌ها در سطح مشترک الکتروود-محلول می‌باشد. از این رو تکنیک‌های پتانسیو



استات می‌توانند هرگونه ماده‌ی شیمیایی را که دارای خاصیت الکتریکی است اندازه‌گیری کنند یعنی ممکن است برای کاهش یا اکسیداسیون به کار روند.

با دانستن واکنش پذیری (فعالیت مجدد) گروه‌های عاملی در یک ترکیب معین می‌توان میزان مقاومت الکتریکی آن را پیش بینی کرد. ترکیبات غیر الکترو اکتیو ممکن است در ارتباط با روش‌های غیر مستقیم یا مشتقی شناسایی شوند. از مزایای روش‌های کنترل پتانسیل می‌توان به حساسیت بالا، گزینش‌پذیری به گونه‌های الکترو اکتیو، رنج خطی وسیع، ابزار دقیق قابل حمل و کم هزینه و قابلیت استفاده از طیف وسیعی از الکترودها اشاره کرد که امکان عیار سنجی محیط‌های غیر معمول را فراهم می‌کند. در این تکنیک‌ها می‌توان حد تشخیص بسیار کم (nM) حتی با حجم نمونه‌ی بسیار کم ( $20\text{-}50\ \mu\text{L}$ ) به دست آورد. گزینش‌پذیری ممکن است با کوپل کردن تکنیک‌های کنترل پتانسیل با کروماتوگرافی یا روش‌های نوری به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش یابد [۱۶]. در ادامه برخی تکنیک‌های کنترل پتانسیل بررسی خواهد شد.

## ۲-۲ مبانی روش‌های ولتامتری

اصطلاح ولتامتری به گروهی از روش‌های الکتروتجزیه‌ای اطلاق می‌شود که در آن‌ها با اندازه‌گیری جریان در سل الکتروشیمیایی به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده، اطلاعات مربوط به آنالیت به دست می‌آید. این اطلاعات در صورتی قابل دستیابی است که قطبش یا پلاریزاسیون در یک الکتروود کار یا شناساگر کوچک گسترش یابد. اگر جریان متناسب با غلظت آنالیت در یک پتانسیل ثابت رصد شود، تکنیک را آمپرومتری می‌نامند. به منظور افزایش قطبش، مساحت سطح الکترودهای کار در ولتامتری و آمپرومتری در حد چند میلیمتر مربع، چند میکرو متر مربع یا حتی کم‌تر است. در ولتامتری جریان موجود در سل الکتروشیمیایی تحت شرایط قطبش غلظتی کامل اندازه‌گیری می‌باشد. درحالی‌که اندازه‌گیری‌های پتانسیومتری در نزدیکی جریان صفر و جایی که قطبش وجود ندارد انجام می‌شود. الکتروود قطبیده الکتروودی است که ولتاژی بیش از ولتاژ پیش بینی شده با معادله‌ی نرنست برای انجام واکنش ردوکس به آن اعمال شده باشد.

ولتامتری با کولومتری فرق دارد زیرا با کولومتری اقدامات لازم برای به حداقل رساندن یا جبران اثرات قطبش غلظتی انجام می‌شود. علاوه بر این در ولتامتری مصرف آنالیت حداقل است در حالی که در کولومتری تمام آنالیت به فرم دیگری تبدیل می‌شود. ولتامتری به عنوان ابزاری قدرتمند در زمینه‌های متنوعی از شیمی، بیوشیمی، علم مهندسی مواد و علوم محیطی برای مطالعه‌ی فرآیندهای اکسیداسیون، احیا و جذب استفاده می‌شود [۱۷]. در ادامه برخی تکنیک‌های ولتامتری بررسی خواهد شد.

## ۱-۲-۲ پلاروگرافی

پلاروگرافی نوع خاصی از ولتامتری است که در اوایل دهه‌ی ۱۹۲۰ توسط شیمی دان هیروسکی<sup>۱</sup> ابداع شد. اما الکتروود کار آن منحصر الکتروود قطره جیوه (DME)<sup>۲</sup> است که این مسئله آن را از انواع مختلف ولتامتری متمایز می‌کند. پلاروگرافی روبش خطی اولین نوع ولتامتری است که کشف شد و مورد استفاده قرار گرفت. در پلاروگرافی هیچ همرفت و مهاجرتی وجود ندارد و انتشار به تنهایی جریان‌های محدود کننده‌ی قطبش را کنترل می‌کند. جریان موجود در یک سل حاوی الکتروود قطره جیوه تحت تاثیر نوسانات دوره‌ای مربوط به فرکانس سرعت قطره است. هنگام خارج شدن قطره از کاپیلاری جریان به صفر می‌رسد (شکل ۱-۲)، با افزایش سطح قطره‌ی جیوه جریان نیز افزایش می‌یابد. برای به دست آوردن معادله‌ای برای جریان‌های انتشار پلاروگرافی، باید سرعت رشد الکتروود کروی را محاسبه کنیم که به زمان قطره سازی (t ثانیه)، سرعت عبور (m) جیوه از کاپیلاری و ضریب انتشار بستگی دارد، این متغیرها در معادله‌ی ایکوویک<sup>۳</sup> لحاظ شده است:

$$(i_d)_{\max} = 708n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C \quad (1-2)$$

که  $(i_d)_{\max}$  حداکثر جریان انتشار ( $\mu A$ ) C غلظت آنالیت (mM) است.

---

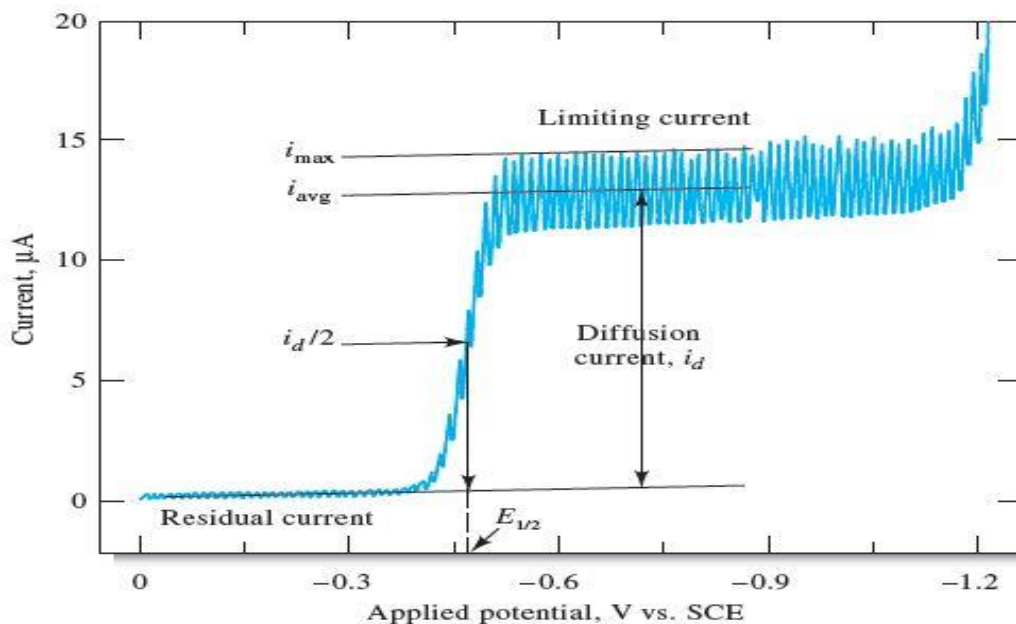
1-Heyrovsky  
2- Drop mercury Electrode (DME)  
3-Ilkovic

شکل (۱-۲) پلاروگرام محلول  $1/0\text{M KCl}$  و  $3 \times 10^{-4}$  یون سرب (II) را نشان می‌دهد. موج پلاروگرافی از واکنش زیر ناشی می‌شود:



در این واکنش  $\text{Pb(Hg)}$  آمالگام تشکیل شده در اثر انحلال سرب عنصری در جیوه است. افزایش شدید و ناگهانی جریان در پتانسیل  $1/2\text{ V}$ ، در اثر احیای یون‌های هیدروژن به هیدروژن رخ می‌دهد. از آنجا که در پلاروگرافی تنها مکانیسم انتقال جرم انتشار است، جریان‌های محدود کننده‌ی پلاروگرافی جریان‌های انتشار نامیده شده و با  $i_d$  نشان داده می‌شود. جریان انتشار تفاوت بین حداکثر (یا میانگین) جریان محدود کننده و جریان باقی‌مانده می‌باشد. همان طور که در شکل ۱-۲ دیده می‌شود، همواره جریان باقی‌مانده به مقدار کم حتی در صورت عدم احیای سرب دیده می‌شود. جریان باقی‌مانده یک جریان خازنی و غیر فارادیک است که دو منبع اصلی شامل احیای آلودگی‌های موجود در توده‌ی محلول و بار دار شدن قطرات ریز جیوه در اثر سرعت جریان الکترون‌های اضافی منبع DC دارد.

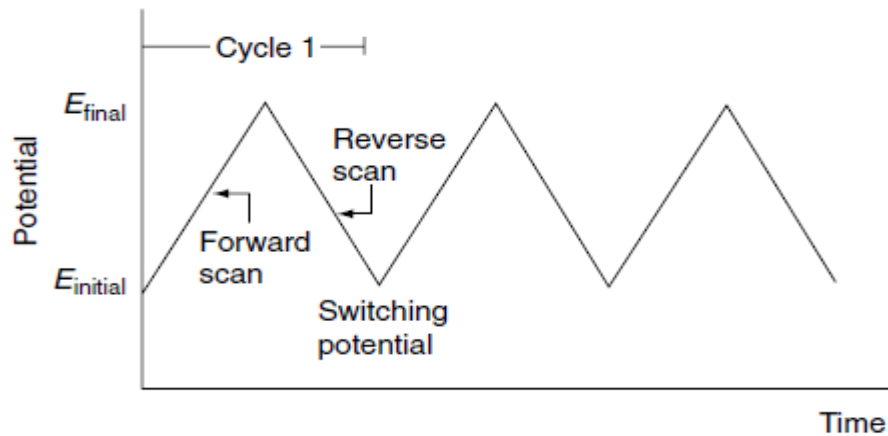
صحت و دقت روش پلاروگرافی به میزان جریان باقی‌مانده‌ی غیر فارادیک و تصحیح اثر آن بستگی دارد و از معایب آن محسوب می‌گردد. در سال‌های اخیر کاربردهای پلاروگرافی در آزمایشگاه‌های تجزیه به شدت کاهش یافته است، این کاهش عمدتاً به دلیل نگرانی در مورد اثرات جیوه در آزمایشگاه‌ها و آلودگی محیط، دست و پا گیر بودن دستگاه‌های آن و در دسترس بودن روش‌های سریع‌تر و راحت‌تر است [۱۷].



شکل ۱-۲: پلاروگرام محلول  $1/0 \text{ M KCl}$  و  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  یون سرب (II) [۱۷].

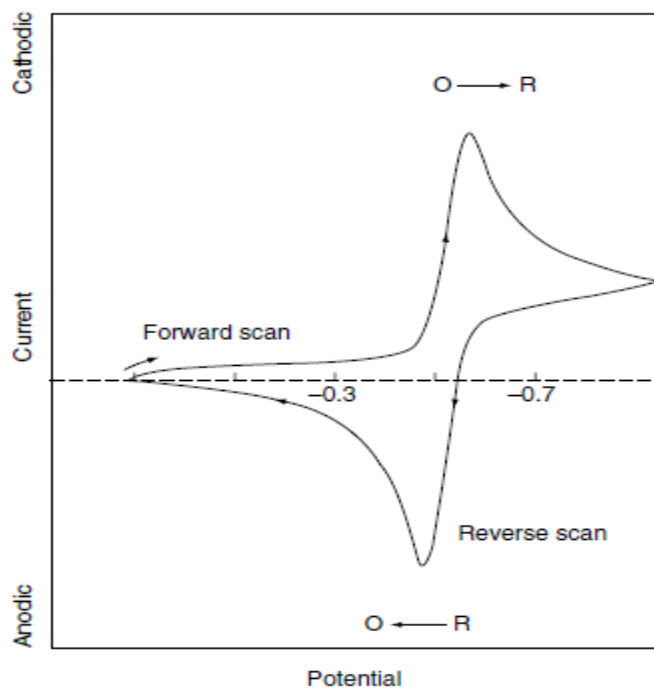
## ۲-۲-۲ ولتامتری چرخه‌ای (CV)

ولتامتری چرخه‌ای رایج‌ترین تکنیک برای به‌دست آوردن اطلاعات کیفی در مورد واکنش‌های الکتروشیمیایی است. قدرت ولتامتری چرخه‌ای ناشی از توانایی آن در ارائه‌ی اطلاعات سریع در مورد ترمودینامیک فرآیندهای ردوکس و سینتیک واکنش‌های انتقال الکترون ناهمگن است. ولتامتری چرخه‌ای از اولین آزمایشاتی است که در یک مطالعه الکتروآنالیتیک انجام می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای شامل روبش خطی پتانسیل یک الکتروود کار ثابت (در یک محلول هم‌زده) با شکل موج پتانسیل مثلثی (شکل ۲-۲) است. بسته به اطلاعات مورد نیاز می‌توان از یک یا چند چرخه استفاده کرد. در طول روبش خطی پتانسیل، پتانسیواستات جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه‌گیری می‌کند.



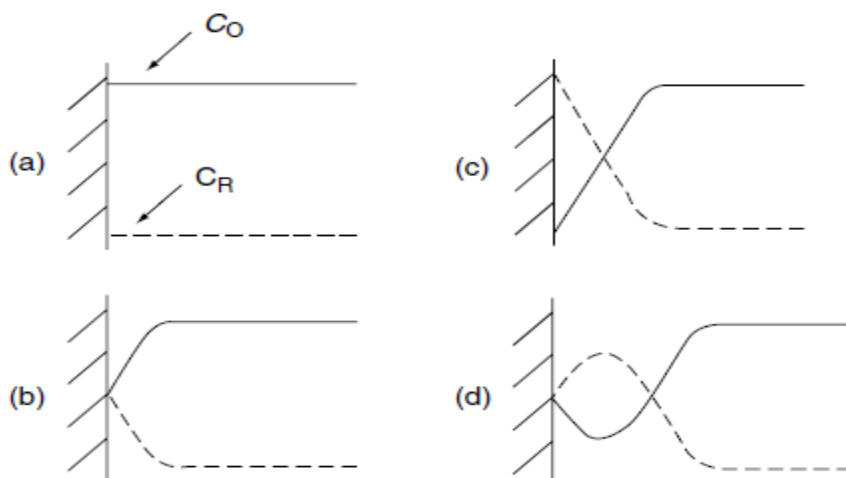
شکل ۲-۲: سیگنال برنگیختگی پتانسیل-زمان در یک آزمایش ولتامتری [۱۶].

نمودار جریان-پتانسیل حاصل، ولتاموگرام چرخه‌ای نامیده می‌شود. شکل ۲-۳ پاسخ مورد انتظار از یک زوج ردوکس برگشت‌پذیر طی یک چرخه پتانسیل منفرد می‌باشد. فرض بر این است که فقط فرم اکسیده شده (O) در ابتدا وجود دارد، بنابراین اسکن پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر برای نیمه‌ی اول چرخه انتخاب می‌شود و شروع از پتانسیلی است که احیا در آن اتفاق نمی‌افتد. با رسیدن پتانسیل اعمال شده به  $E^\circ$  فرآیند ردوکس، جریان کاتدی افزایش می‌یابد تا قله‌ی کاتدی را به نمایش بگذارد. پس از پیمودن گستره پتانسیلی که در آن احیا اتفاق می‌افتد (حداقل  $\frac{90}{n}$  mV پس از پتانسیل آغاز احیا به سمت مقادیر منفی‌تر)، جهت روبش پتانسیل عوض می‌شود. در حین اسکن معکوس مولکول‌های احیا شده (R) که در نیمه‌ی اول سیکل تولید و در سطح الکتروود انباشته شده‌اند، دوباره به O تبدیل شده و یک قله‌ی آندی نمایان می‌شود.



شکل ۲-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرآیند برگشت پذیر  $O + ne^- \rightleftharpoons R$  [16].

قله‌های ولتاموگرام چرخه‌ای نتیجه‌ی تشکیل لایه انتشار در نزدیکی سطح الکتروود هستند، این مسئله را می‌توان با بررسی دقیق پروفایل‌های غلظت-فاصله طی روبش پتانسیل درک کرد. به عنوان مثال، شکل ۲-۴ چهار شیب غلظتی را برای واکنش‌دهنده و محصول در زمان‌های مختلف متناظر با (a) مقدار پتانسیل اولیه، (b) و (d) پتانسیل فرمال زوج (به ترتیب در اسکن‌های رو به جلو و معکوس) و (c) دستیابی به سطح غلظتی صفر برای واکنش‌دهنده نشان می‌دهد. تغییر مداوم در غلظت با گسترش ضخامت لایه انتشار (همانطور که در محلول‌های ساکن انتظار می‌رود) همراه است، در نتیجه قله‌های فعلی به دلیل تغییر مداوم گرادیان غلظت با زمان می‌باشد. از این‌رو، افزایش در جریان اوج مربوط به کنترل انتشار است، در حالی که افت جریان (فراتر از اوج) وابستگی به  $t_{\frac{1}{2}}$  (مستقل از پتانسیل اعمال شده) را نشان می‌دهد، به همین دلایل جریان واژگونی همان شکل قبلی را خواهد داشت [۱۶].



شکل ۲-۴: توزیع غلظت فرم اکسید شده و احیا شده‌ی زوج ردوکس در زمان‌های مختلف در طول آزمایش ولتامتری چرخه‌ای متناظر با a پتانسیل اولیه، b و d پتانسیل‌های فرمال زوج ردوکس در فرآیندهای رو به جلو و معکوس و c دستیابی به غلظت صفر [۲۸].

## ۳-۲-۲ ولتامتری پالسی

پیمایش یک تپ مثبت و به دنبال آن یک تپ منفی در جهت مخالف، پالس نامیده می‌شود. روش‌های بسیاری وجود دارد که می‌توانند یک توالی پالس را به تدریج به پتانسیل‌های مثبت‌تر (منفی‌تر) برسانند. بسیاری از این روش‌های ولتامتری پالسی توسط الکتروشیمیست‌ها بررسی شده‌اند، در اینجا فقط به سه مورد از آن‌ها اشاره خواهد شد [۱۸]. حساسیت تجزیه‌ای روش‌های پلاروگرافی کلاسیک یا ولتامتری معمولاً در حدود

$5 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  است. با این حال، در غلظت‌های کمتر آنالیت، جریان‌های ناشی از اثرات لایه‌ی دوگانه یا سایر منابع غیرفارادیک باعث می‌شوند که دقت به طور غیر قابل قبولی پایین باشد. روش‌های پالسی برای اولین بار در دهه‌ی ۱۹۵۰ برای بهبود حساسیت اندازه‌گیری‌های پلاروگرافی توسط شرکت‌های داروسازی معرفی شدند. در حال حاضر، دو روش نرمال پالس (NP)<sup>۱</sup> و پالس تفاضلی (DP)<sup>۲</sup> بیشتر در تجزیه به کار می‌روند، اما روش‌های

1- Normal Pulse (NP)  
2- Differential Pulse (DP)

موج مربعی (SW)<sup>۱</sup> نیز به شدت محبوب اند. در طول پلاروگرافی، چرخه تولید، رشد و پرکردن مجدد قطره باعث می‌شود که جریان در نوسان باشد و اثرات دندانه‌ای ایجاد کند. جریان‌ها در پایان عمر هر قطره بیشترین مقدار را دارند، بنابراین اگر جریان در انتهای هر سیکل قطره نمونه برداری شود، می‌توان نسبت سیگنال به نویز را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشید زیرا جریان فارادیک بیش‌تر خواهد بود. این ایده اساس پلاروگرافی DC نمونه برداری شده، است. در یک آزمایش پلاروگرافی DC نمونه برداری شده‌ی نوعی، جریان فقط در ۱۵٪ آخر هر سیکل

قطره اندازه‌گیری می‌شود و حساسیت پلاروگرافی تا حدود  $10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  افزایش می‌یابد [۱۹].

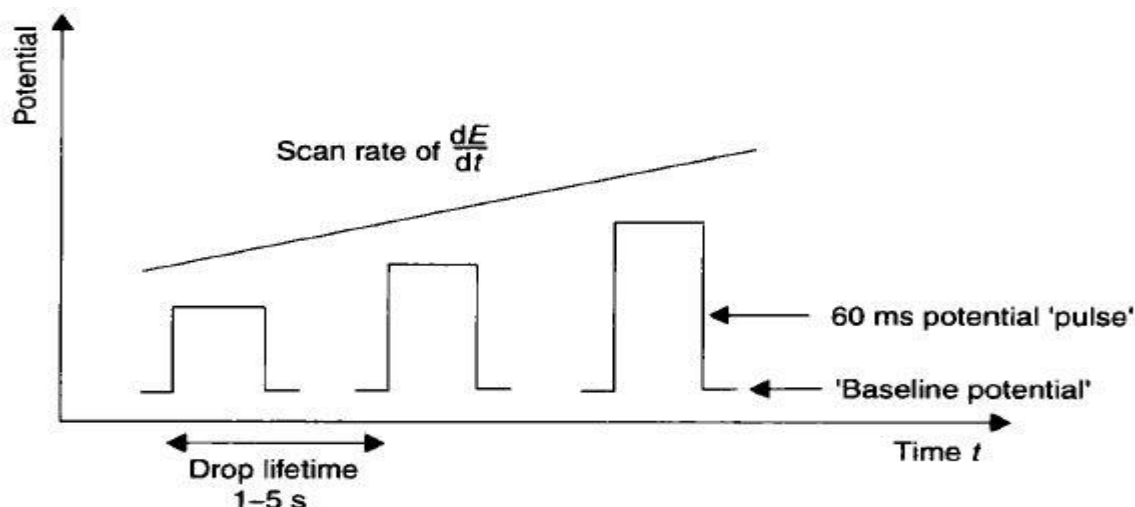
## ۲-۲-۳-۱ ولتامتری نرمال پالس (NPV)

در این روش به جای اینکه یک شیب پتانسیل ساده به الکتروود کار اعمال شود، یک سلسله پالس موج مربعی بر DME (شکل ۲-۵) به صورت یک پالس در هر قطره اعمال می‌شود. قطره‌ها عمر نسبتاً کوتاهی دارند (حدوداً ۱/۵ s)، اگر قطره در بیشتر طول عمر خود پلاریزه نشود حساسیت بهتر می‌شود. در اکثر اوقات پتانسیل سقوط هر قطره به حدی است که نمی‌توان الکتروولیز ایجاد کرد این پتانسیل را پتانسیل پایه  $E_b$  می‌نامند. مدت زمان الکتروولیز با چنین روش پالسی به طور واضحی کوتاه‌تر از پلاروگرافی پیوسته است بنابراین هرگز اجازه‌ی گسترش منطقه‌ی تهی را نمی‌دهد. اگر جریان فقط در چند میلی ثانیه‌ی آخر هر پالس نمونه‌برداری شود، می‌توان از مزایای پلاروگرافی DC نمونه برداری شده نیز بهره برد. جدایی هر قطره حدود ۱/۵ s است. ارتفاع هر پالس کمی بالاتر از پالس قبلی است، به گونه‌ای که سرعت اسکن  $\frac{dE}{dt}$  به ارتفاع پیک‌های پالس اضافه می‌شود [۱۹].

---

1- Square Wavw (SW)





شکل ۲-۵: روش پلاروگرافی پالس نرمال الکتروود DME [۱۹]. پتانسیل زمینه در طول آزمایش ثابت مانده اما ارتفاع پالس افزایش یافته است.

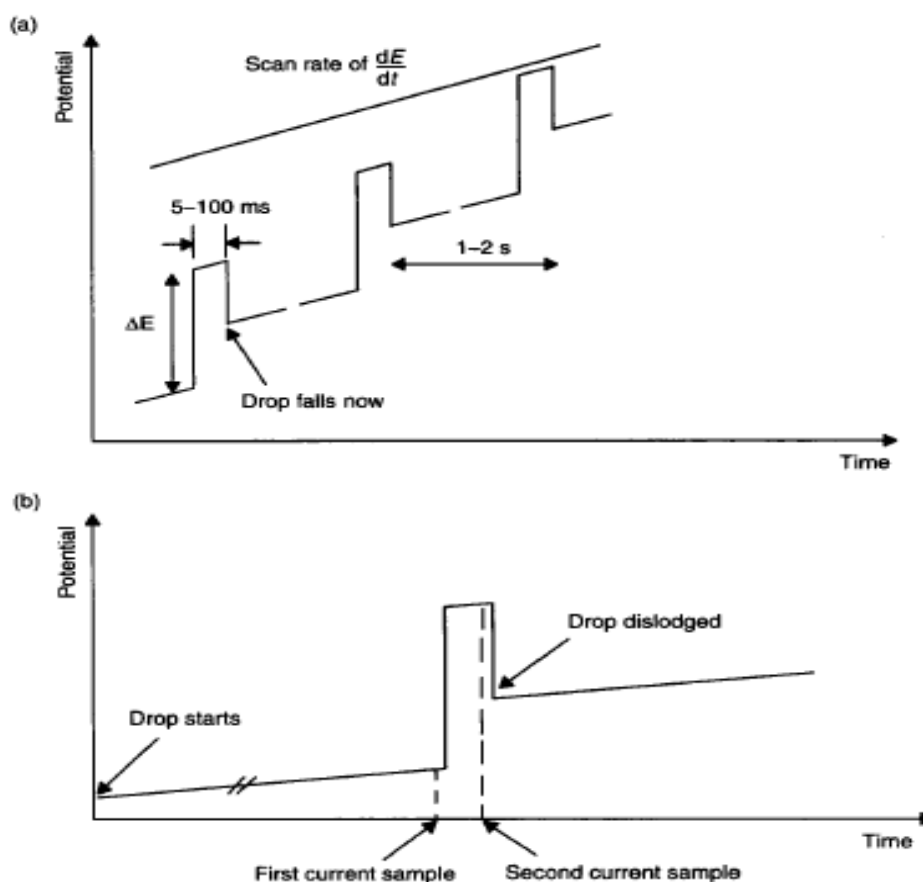
## ۲-۳-۲-۲ ولتامتری پالس تفاضلی (DPV)

در این روش یک شیب پتانسیل خطی  $\frac{dE}{dt}$  و یک توالی پالسی به الکتروود کار اعمال می‌شود. الکتروود کار غالباً DME می‌باشد. تفاوت بین پتانسیل زمینه و پیک به اندازه‌ی  $\Delta E$  است، که مقدار ثابتی می‌باشد. از آنجایی که در این روش پیک‌ها روی یک زمینه‌ی شیب‌دار قرار می‌گیرند (مطابق شکل ۲-۶a)، پیک‌های به دست آمده مربعی نیستند (چون زمینه با سرعت ثابت  $\frac{dE}{dt}$  در حال افزایش است). در ولتامتری پالس تفاضلی جریان دوبار در هر قطره کنترل می‌شود: نمونه‌ی اول دقیقاً قبل از افزایش پتانسیل هنگام شروع پالس و نمونه‌ی دوم در انتهای پالس درست قبل از کاهش دوباره به سمت زمینه (شکل ۲-۶b)، تفاوت بین این دو جریان  $\Delta I_{\text{pulse}}$  است. ولتاموگرام پالس تفاضلی، نمودار تفاوت جریان در برابر پتانسیل می‌باشد. در عمل تفاوت بین بخش‌های فارادیک جریان بسیار ناچیز است.  $\Delta I_{\text{pulse}}$  فقط زمانی قابل ملاحظه است که فعالیت ردوکس اتفاق بیافتد. به طور خلاصه  $\Delta I_{\text{pulse}}$  بدون احیای آنالیت در الکتروود کار صفر است. مقدار  $\Delta I_{\text{pulse}}$  هنگامی که پتانسیل به  $E_{\frac{1}{2}}$  نزدیک می‌شود، نسبت به پتانسیل‌های دیگر بیش‌تر افزایش می‌یابد، بنابراین ولتاموگرام پالس تفاضلی دارای یک پیک در  $E_{\frac{1}{2}}$  است. پتانسیل

پیک می‌تواند به شناسایی کاتیون در محلول کمک کند. ارتفاع پیک جریان  $\Delta I_{\text{pulse}}$  به غلظت آنالیت و  $\Delta E$  (مطابق رابطه‌ی زیر) وابسته است:

$$\Delta I_{\text{pulse}} = \frac{n^2 F^2 A}{4RT} \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} C_{\text{analyte}} \Delta E \quad (3-2)$$

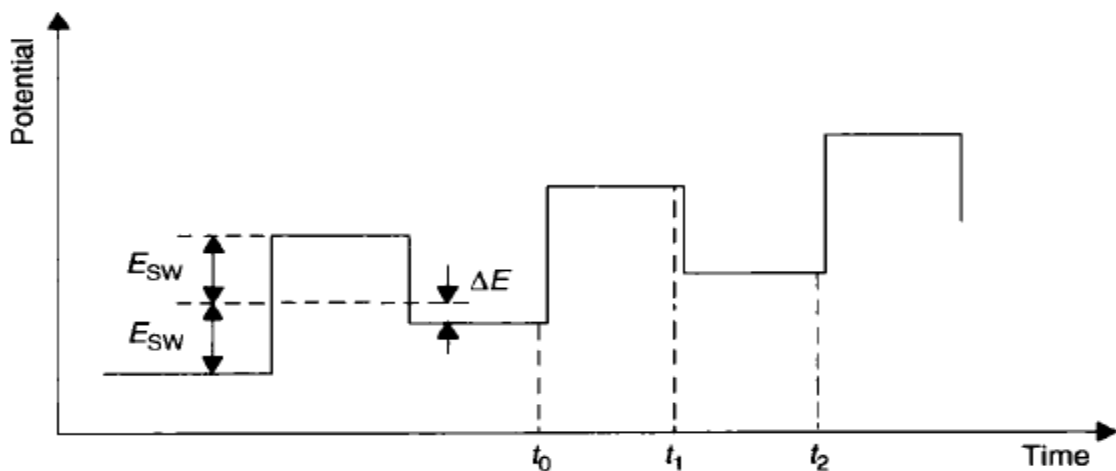
در این رابطه  $t$  زمان بین پالس‌ها است، و مابقی عبارات نیز معنای معمول خود را دارند. وابستگی  $\Delta I_{\text{pulse}}$  به  $D^{\frac{1}{2}}$  دلالت بر این دارد که نفوذ آنالیت به الکتروود عامل مهمی در تعیین  $\Delta I_{\text{pulse}}$  است [۱۹].



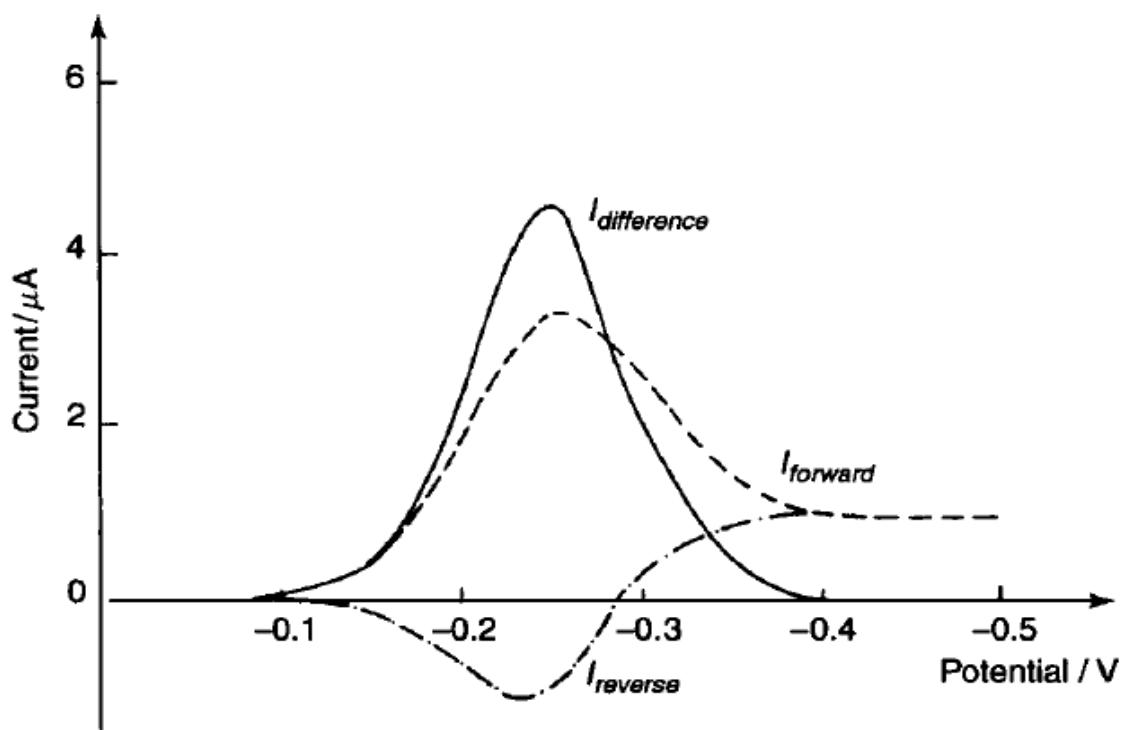
شکل ۲-۶: (a) ولتامتری پالس تفاضلی با الکتروود DME. (b) بزرگ‌نمایی بخشی از شکل a که در آن جریان دو بار در هر پالس، یک بار درست قبل از پالس و یک بار قبل از خروج قطره در انتهای هر پالس نمونه‌برداری می‌شود [۱۹].

## ۳-۳-۲-۲ ولتامتری موج مربعی (SWV)

ولتامتری موج مربعی یک ابزار الکتروتجزیه‌ای جدید و متناوب است که اکنون بیش‌تر از نرمال پالس و پالس تفاضلی استفاده می‌شود. در این تکنیک موجی از پتانسیل (مطابق شکل ۲-۷) به الکتروود کار اعمال می‌شود. یک جفت اندازه‌گیری جریان ( $t_1$  و  $t_2$ ) در هر دوره‌ی موج انجام و به عنوان اندازه‌گیری‌های بعد از  $t_0$  لحاظ می‌شود. جریان مرتبط با بخش رو به جلو  $I_{forward}$  و جریان مرتبط با بخش معکوس  $I_{reverse}$  نامیده می‌شود. ولتاموگرام موج مربعی تفاوت این دو جریان را به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده به نمایش می‌گذارد. ولتاموگرام موج مربعی اغزالات آهن (یک سیستم برگشت‌پذیر) در شکل ۲-۸ نشان داده شده است. ارتفاع پیک مستقیماً متناسب با غلظت آنالیت است. بنابراین  $I_{difference}$  همان سیگنال تجزیه‌ای است که اندازه‌گیری می‌شود. ولتامتری موج مربعی مزایای بسیاری برای الکتروآنالیز دارد. اولاً  $I_{difference}$  از  $I_{forward}$  و  $I_{reverse}$  بزرگتر است، بنابراین ارتفاع پیک ولتامتری خوانش آسان و دقت بالایی دارد و حد تشخیص  $10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$  در شرایط بهینه شده قابل دست‌یابی است. دوماً سهم جریان خازنی نسبت به جریان کل به حداقل می‌رسد پس می‌توان سرعت اسکن را به صورت چشم‌گیری افزایش داد (سرعت اسکن  $\frac{V}{s}$  به راحتی قابل دست‌یابی است). سوماً لازم نیست اکسیژن از محلول خارج شود، به شرط اینکه پیک ولتامتری نسبت به احیای اکسیژن کاتدی‌تر باشد، در این صورت  $I_{forward}$  و  $I_{reverse}$  مربوط به احیای اکسیژن جریان یکسانی ثبت کرده و حذف می‌شوند و  $I_{difference}$  مستقل از غلظت اکسیژن در محلول آنالیت می‌شود [۱۹].



شکل ۷-۲: پروفایل پتانسیل-زمان مربوط به ولتاژتری موج مربعی.  $E_{SW}$  معمولاً حدوداً  $50\text{ mV}$  است در حالی که  $\Delta E$  حدوداً  $5\text{ mV}$  است [۲۹].



شکل ۸-۲: ولتاموگرام موج مربعی الکترو-احیای کمپلکس اگزالات فریک ( $5 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ) در بافر اگزالات در آب که پارامترهای مربوطه عبارتند:  $\tau = 0.33/3\text{ mS}$ ,  $\Delta E = 5\text{ mV}$ ,  $E_{SW} = 30\text{ mV}$ . [۱۹].

## ۴-۲-۲ ولتامتری برهنه سازی<sup>۱</sup>

برهنه سازی الکتروشیمیایی به معنی حذف اکسیدانیو یا کاهشی اتم‌ها، یون‌ها یا ترکیبات از سطح الکتروود است. به طور کلی این اتم‌ها، یون‌ها یا ترکیبات در نتیجه‌ی مرحله‌ی پیش تغلیظ بر سطح یا درون الکتروود کار جمع شده و پس از آن محصولات برهنه سازی الکتروشیمیایی در محلول الکتروولیت حل می‌شود. غالباً محصول برهنه سازی الکتروشیمیایی با آنالیت قبل از پیش تغلیظ یکسان است [۲۰]. روش‌های برهنه سازی الکتروشیمیایی شامل دو مرحله است:

مرحله‌ی اول را مرحله‌ی رسوب گذاری<sup>۲</sup> یا پیش تغلیظ<sup>۳</sup> می‌نامند که معمولاً تحت شرایط همرفت اجباری انجام می‌شود تا انتقال جرم به سطح الکتروود تسهیل شود. انتقال جرم همرفتی عمدتاً با چرخش الکتروود، هم‌زدن محلول و روش جریان<sup>۴</sup> حاصل می‌شود و باید تکرارپذیر باشد. مدت زمان مرحله‌ی پیش تغلیظ معمولاً چند دقیقه است و با کاهش سطح غلظت آنالیت مورد نظر افزایش می‌یابد. از آنجا که فقط مقدار ناچیزی از آنالیت در سطح الکتروود رسوب می‌کند این روش مخرب نمونه نیست. مرحله‌ی پیش تغلیظ علاوه بر افزایش حساسیت روش، با جداسازی آنالیت از ماتریس نمونه گزینش پذیری و پایداری آن را نیز بهبود می‌بخشد.

مرحله‌ی دوم که برهنه سازی یا سلب نام دارد، در یک محلول ساکن انجام می‌شود زیرا در این بخش نیاز به حذف اثرات مهاجرت و کنترل انتقال جرم با انتشار مد نظر است. متداول‌ترین شکل موج ولتامتری برای این مرحله روبش خطی، پالس تفاضلی و موج مربعی است. ولتاموگرام جریان-پتانسیل حاصل از این مرحله امکان شناسایی کیفی (از طریق پتانسیل قله‌ی پیک) و استخراج اطلاعات کمی (از جریان قله‌ی پیک) را فراهم می‌سازد. اندازه‌گیری‌های اخیر معمولاً با کالیبراسیون خارجی و روش افزایش استاندارد انجام می‌شود [۲۱].

---

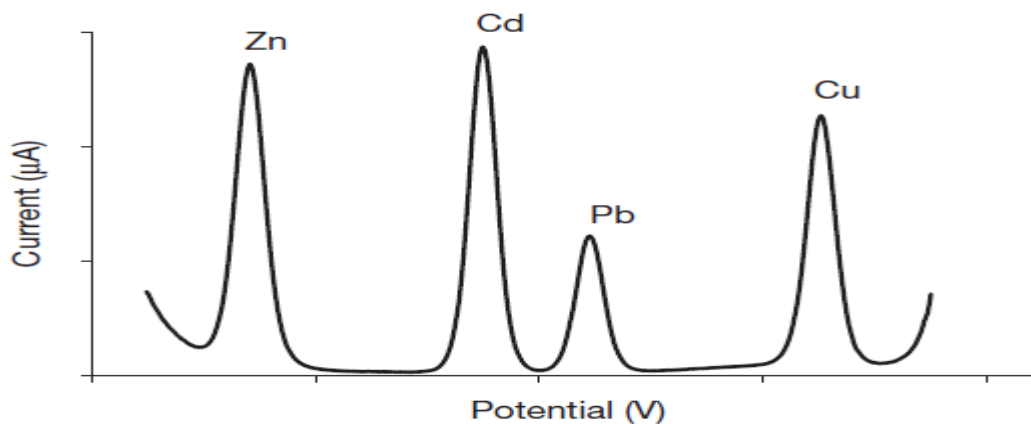
1-Stripping Voltammetry(SV)  
2-Deposition  
3-Preconcentration  
4-Flow

## ۲-۴-۱-۲ ولتامتری برهنه سازی آندی (ASV)<sup>۱</sup>

در ولتامتری برهنه سازی آندی آنالیت با کاهش الکترولیتی در یک پتانسیل ثابت مطابق واکنش زیر در سطح الکتروود مستقر می‌شود (که M یون فلزی و S سطح الکتروود است):



پتانسیل رسوب گذاری باید ۰/۳ تا ۰/۴ V منفی‌تر از پتانسیل کاهش یون مورد نظر باشد تا از رسوب گذاری موثر اطمینان حاصل شود. مدت زمان مرحله‌ی پیش تغلیظ متناسب با غلظت یون فلزی در محلول انتخاب می‌شود، مثلاً کمتر از یک دقیقه برای غلظت تقریبی  $10^{-7} \frac{mol}{L}$  و ۵ تا ۱۰ دقیقه برای محدوده‌ی غلظتی تا  $10^{-10} \frac{mol}{L}$  مناسب است. در شکل (۲-۱۰) ولتاموگرام (ASV) حاصل از محلول حاوی چهار عنصر روی، کادمیم، سرب و مس نشان داده شده است. مرحله‌ی برهنه سازی با اسکن پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر انجام می‌شود که نتیجه‌ی آن اکسایش مجدد عناصر احیا شده در مرحله‌ی پیش تغلیظ است و یک پیک آندی مطابق واکنش زیر به نمایش می‌گذارد [۲۱]:



شکل ۲-۹: ولتاموگرام برهنه سازی آندی مخلوط حاوی Zn, Cd, Pb و Cu که غلظت هر یون  $100/0 \frac{mg}{L}$  و الکتروود کار، قطره جیوه‌ی آویزان (HMDE)<sup>۲</sup> است. زمان پیش تغلیظ ۱۲۰S، شکل موج مربعی و الکترولیت پشتیبان ۰/۱ M KNO<sub>3</sub> می‌باشد [۲۱].

- 1-Anodic Stripping Voltammetry(ASV)
- 2- Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE)

## ۲-۴-۲-۲ ولتامتری برهنه سازی کاتدی (CSV)<sup>۱</sup>

تفاوت اساسی بین برهنه سازی آندی و کاتدی وجود ندارد. قطبش الکتروود به خصوصیات ماده‌ی انباشته شده در سطح الکتروود وابسته است. قطبش آندی مربوط به آمالگام‌ها، رسوبات فلزی و برخی از مواد آلی جذب شده، می‌باشد که می‌توانند در پنجره پتانسیل الکتروود کار اکسید شوند. قطبش کاتدی مربوط به اکسیدها، جیوه و نمک‌های جیوه، کمپلکس‌های یونی فلزی جذب شده و مولکول‌های آلی کاهش‌پذیر است [۲۰]. در این روش مرحله‌ی برهنه سازی با اسکن پتانسیل به سمت مقادیر منفی‌تر انجام شده و طی آن رسوب از الکتروود جدا می‌شود. CSV تصویر آینه‌ای ASV است [۲۱].

## ۳-۴-۲-۲ ولتامتری برهنه سازی جذبی (AdSV)<sup>۲</sup>

ولتامتری برهنه سازی جذبی نوعی ولتامتری برهنه سازی است که به سلب گونه‌هایی که به صورت خود جوش و بدون نیاز به مرحله‌ی الکتروولیز قبلی جذب شده‌اند اشاره دارد [۲۲]. یعنی مرحله‌ی پیش تغلیظ شامل جذب غیر الکتروولیتی جزئی از آنالیت در سطح الکتروود است. پتانسیل جذب باید با دقت انتخاب شود چون کارایی جذب را تعیین می‌کند، پتانسیل جذب در اکثر موارد کمی مثبت‌تر (۰/۱۷ یا بیشتر) از پتانسیل کاهش آنالیت یا کمی منفی‌تر از پتانسیل اکسیداسیون آن است. مرحله‌ی برهنه سازی شامل اسکن پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر یا منفی‌تر، بسته به واکنش (کاهش یا اکسایش) مورد انتظار برای آنالیت می‌باشد که جریان حاصل از فرایند ردوکس آنالیت و گونه مربوط به آن اندازه‌گیری می‌شود. AdSV برای تعیین یون‌های فلزی و ترکیبات آلی مناسب است. حد تشخیص این روش معمولاً  $10^{-9}$  تا  $10^{-11} \frac{mol}{L}$  است درحالی‌که دامنه‌ی خطی AdSV به دلیل اشباع کامل سطح محدود می‌شود اما با کاهش زمان پیش تغلیظ و رقیق کردن محلول نمونه می‌توان بر این مشکل غلبه کرد [۲۱].

1-Catodic Stripping Voltammetry(CSV)

2-Adsorptive Stripping Voltammetry(AdSV)

## ۲-۳ ملاحظات عملی در ولتامتری

ابزار اصلی ولتامتری برای تجزیه و تحلیل محلول‌های آبی متشکل از یک آنالیزور ولتامتری، یک سلول سه الکترودی (الکتروود کار، الکتروود مرجع و الکتروود کمکی) و یک کامپیوتر برای جمع آوری و ذخیره‌ی داده‌ها است. آنالیزورهای ولتامتری مدرن ساده و کم هزینه بوده و قادر به انجام طیف وسیعی از فرم‌های اسکن هستند. معمولاً الکتروود مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$  و الکتروود کمکی سیم پلاتین یا میله کربن است [۲۳]. الکتروودهای کاری که در ولتامتری استفاده می‌شوند اشکال و انواع متفاوتی دارند. غالباً دیسک‌های مسطح کوچکی از یک رسانا هستند که با فشار بالا در میله‌ای از ماده‌ی بی‌اثر قرار می‌گیرند (مثل تفلون) که در آن یک تماس سیمی برقرار است. دامنه‌ی پتانسیل قابل استفاده با این الکتروودها در محلول‌های آبی متفاوت بوده و نه تنها به ماده‌ی الکتروودی بلکه به ترکیب محلول غوطه‌ور در آن بستگی دارد. به طور کلی محدودیت‌های پتانسیل مثبت در اثر جریان‌های زیاد ناشی از اکسیداسیون آب و تولید اکسیژن و محدودیت‌های پتانسیل منفی ناشی از کاهش آب و تولید هیدروژن است. پتانسیل‌های منفی نسبتاً بزرگ با الکتروود جیوه قابل تحمل می‌باشد که به دلیل اضافه ولتاژ هیدروژن روی این الکتروود است [۱۷]. در ادامه انواع الکتروودهای کار مورد استفاده معرفی خواهد شد.

### ۲-۳-۱ سل الکتروشیمیایی

سلول‌های سه الکتروودی معمولاً در آزمایش‌های کنترل-پتانسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند. سلول معمولاً یک لیوان درپوش‌دار با حجم ۵ تا ۵۰ ml است و شامل سه الکتروود (کار، مرجع و کمکی) می‌باشد که در محلول نمونه غوطه‌ور هستند. الکتروود کار الکتروودی است که واکنش مورد نظر در آن اتفاق می‌افتد. درحالی‌که الکتروود مرجع پتانسیل پایدار و قابل تکرار (مستقل از ترکیب نمونه) را فراهم می‌کند و پتانسیل الکتروود کار با آن مقایسه می‌شود.



شیشه به دلیل کم هزینه بودن، شفافیت، بی‌اثر بودن شیمیایی و نفوذ ناپذیری معمولاً در ساخت سل‌های ولتامتری استفاده می‌شود. تفلون و کوارتز نمایانگر سایر مواد مناسب برای ساخت سل هستند. پوشش سل نیز از هر ماده‌ای که نسبت به نمونه بی‌اثر باشد، ساخته می‌شود.

## ۲-۳-۲ انتخاب حلال و الکترولیت

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی معمولاً در محیطی متشکل از حلال حاوی یک الکترولیت پشتیبان انجام می‌شود. انتخاب حلال در درجه‌ی اول توسط قابلیت انحلال آنالیت و فعالیت ردوکس آن و با توجه به خصوصیات حلال مانند رسانایی الکتریکی، فعالیت الکتروشیمیایی و واکنش‌پذیری شیمیایی تعیین می‌شود. حلال نباید با آنالیت (یا فرآورده‌ها) واکنش دهد و همچنین نباید در محدوده‌ی وسیعی از پتانسیل واکنش الکتروشیمیایی انجام دهد.

برای کاهش مقاومت محلول، از بین بردن اثرات الکترو مهاجرت و ثابت نگه داشتن قدرت یونی در آزمایش‌های کنترل-پتانسیل، الکترولیت پشتیبان مورد نیاز است. الکترولیت حامی بی‌اثر ممکن است یک نمک غیر آلی، یک اسید معدنی یا یک بافر باشد. هنگامی که کنترل pH ضروری است، از سیستم‌های بافری (مانند استات، فسفات یا سترات) استفاده می‌شود. ترکیب الکترولیت ممکن است بر گزینش‌پذیری ولتامتری تأثیر بگذارد. به عنوان مثال، تمایل اکثر الکترولیت‌ها به کمپلکس یون‌های فلزی می‌تواند برای آنالیز مخلوط فلزات سودمند باشد. الکترولیت پشتیبان باید از معرف‌های بسیار خالص تهیه شود و نباید به راحتی اکسید یا احیا شود. محدوده غلظت الکترولیت معمولاً ۰/۱ تا ۱/۰ M، یعنی بیش‌تر از غلظت تمام گونه‌های الکترو فعال است [۱۶].

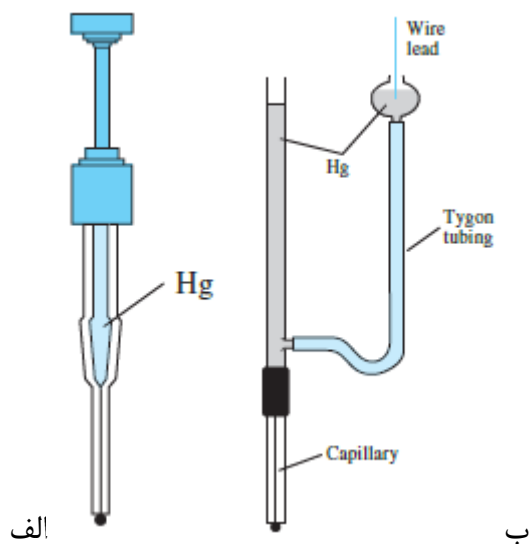
## ۲-۳-۳ الکترودهای کار

### ۲-۳-۳-۱ الکترودهای جیوه

از الکترودهای کار جیوه به طور گسترده در ولتامتری استفاده شده است زیرا دامنه‌ی پتانسیل منفی نسبتاً زیادی داشته و بسیاری از یون‌های فلزی به صورت برگشت پذیر در سطح الکترودهای جیوه به آمالگام تبدیل می‌شوند، این امر باعث ساده سازی شیمیایی می‌شود.

الکترودهای جیوه اشکال مختلفی دارند، ساده‌ترین آن‌ها الکترودهای فیلم جیوه (MFE) است که در اثر رسوب دهی الکتروشیمیایی فلز در سطح الکترودهای دیسکی ایجاد می‌شود [۱۷]. MFE ممکن است با آبکاری به روش در محل بر روی کربن شیشه نیز ساخته شود. این الکترودها مقاومت بالایی داشته و به دلیل نسبت سطح به حجم زیاد، حساسیت بسیار خوبی دارد. Hg معمولاً روی الکترودهای کربن شیشه آبکاری می‌شود، اما از طلا، ایریدیم، مداد گرافیت و الیاف کربن نیز استفاده شده است [۲۳].

شکل (۱-۱۲-الف) یک الکترودهای HMDE را نشان می‌دهد. این الکترودها از یک لوله‌ی موئینه بسیار ریز تشکیل شده، که به مخزن حاوی جیوه متصل است. این فلز توسط پیستون تنظیم و با یک میکرومتر به خارج از کاپیلاری هدایت می‌شود. از الکترودهای DME تقریباً در تمام آزمایشات پلاروگرافی اولیه استفاده می‌شود. این الکترودها شامل لوله‌ی کاپیلاری ۱۰ cm با قطر داخلی ۰/۵ mm است که جیوه از سر آن بیرون رانده می‌شود. قطر کاپیلاری به حدی است که قطره ایجاد می‌کند و هر ۲ تا ۶ ثانیه آن را جدا می‌کند. در برخی موارد زمان ریزش قطره توسط یک ضربه‌گیر مکانیکی کنترل شده و قطره را پس از تشکیل در یک زمان ثابت جدا می‌کند (شکل ۱-۱۲-ب) [۱۷].



شکل ۲-۱۰: الکتروود قطره جیوهی آویزان (الف)، الکتروود قطره جیوهی معمولی (ب) [۱۷].

## ۲-۳-۳-۲ میکروالکتروودها

در سالهای اخیر پیشرفت زیادی در زمینه‌ی میکروالکتروودها حاصل شده است. اندازه‌ی این الکتروودها کمتر از ۱۰ mm بوده و ممکن است دارای یک سطح پوشش داده شده با جیوه یا برهنه از جیوه باشند. میکروالکتروودها دارای یک ظرفیت خازنی کاهش یافته و یک نسبت سیگنال به نویز بسیار عالی هستند. علاوه بر این، آنها افزایش تجمع آنالیت در سطح الکتروود را به دلیل انتقال جرم در اثر انتشار، ارائه می‌دهند [۲۳].

## ۲-۳-۳-۲ الکتروودهای جامد

طی سالیان متمادی، انواع زیادی از الکتروودهای جامد در تکنیک‌های مختلف ولتامتری استفاده شده است. محبوبیت زیاد آنها را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که اکسایش بسیاری از مولکول‌های آلی توسط الکتروود جیوه به دلیل محدودیت گستره‌ی پتانسیل آندی قابل مطالعه نیست. الکتروود جیوه محدودیت‌های خاصی دارد: ۱- گونه‌های الکتروفعال باید اکسید شوند یا با به طریقی دیگر با جیوه برهم‌کنش کنند، ۲- از جیوه نمی‌توان در سیستم‌های جریان‌ی (flow) استفاده کرد و گاهی به دلیل جذب زیاد برخی از یون‌های آنالیت امواج نامطلوبی

ایجاد می‌کند. الکترودهای جیوه برخی از مهم‌ترین کاربردها، به‌ویژه واکنش‌های اکسیداتیو را ندارند. بنابراین، پژوهشگرانی که در زمینه‌ی الکتروشیمی کار می‌کنند، باید علاوه بر شناخت مشکلات مربوط به الکترودهای جیوه، از پتانسیل الکترودهای جامد نیز آگاه باشند. به طور کلی، مواد الکترودی جامد دارای مزیت پایداری مکانیکی هستند و دامنه‌ی آندی بیش‌تری نسبت به الکترودهای مبتنی بر جیوه فراهم می‌کنند. همچنین، کار با الکترودهای جامد بسیار آسان‌تر است به طوری که به‌دلیل پایداری مکانیکی و سختی آنها ممکن است به‌راحتی در سیستم‌های جریان‌ی استفاده شوند [۲۴].

## ۲-۳-۳-۴ الکترودهای فلزات نجیب

فلزات نجیب مانند Pt، Au و Pd معمولاً بی‌اثر تلقی می‌شوند، اما تحت برخی شرایط الکتروشیمیایی این الکترودها بسیار فعال هستند. یک مزیت کلی این الکترودهای فلزی رسانایی بالای آنها است. فلزات نجیب نسبتاً بی‌اثر اغلب به عنوان الکترودهای تجزیه‌ای یا مطالعه مکانیزم‌های الکتروشیمیایی استفاده می‌شوند. الکترودهای جامد بر پایه فلزاتی همچون Pt، Au، Bi، Pd، Rh، Cu، Ru و Ag در حال حاضر به دلیل دامنه‌ی پتانسیل گسترده، جریان کم پس‌زمینه، هزینه‌ی کم، سطح غنی، کاربردهای مختلف به منظور سنجش و شناسایی در شیمی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. و از آنجا که نتایج قابل تکرار ارائه می‌دهند، استفاده از این الکترودها در روش‌های الکتروتجزیه به دلیل اضافه ولتاژ هیدروژن نسبتاً کم برای Pt، Au، Ru، Ag و سایر موارد محدود است. محدودیت دیگر الکترودهای جامد فلزی نجیب تشکیل لایه‌های اکسید یا انحلال فلزات است. پیش‌بینی چگونگی تاثیر چنین لایه‌هایی بر فرآیندهای الکترودی اغلب دشوار است. یک عامل پیچیده در هنگام استفاده از روش‌های جریان‌سازی نیز برهم‌کنش فلز الکترودی با فلزات آنالیتی است که در طول تغلیظ رسوب می‌کنند، که می‌تواند منجر به یک خطای تعیین‌کننده‌ی سیستماتیک شود [۲۴].

## ۲-۳-۳-۵ الکترودهای مبتنی بر کربن

الکترودهای مبتنی بر کربن را می‌توان به دو دسته‌ی همگن (کربن شیشه‌ای، گرافیت، کربن شبه شیشه<sup>۱</sup>، فلورن‌ها، نانو لوله‌های کربنی و الماس) و ناهمگن (خمیر کربن و خمیر کربن اصلاح شده) تقسیم کرد. الکترودهای مبتنی بر کربن به طور کلی ارزان بوده و به اشکال مختلفی در دسترس هستند. الکترودهای مبتنی بر کربن سینتیک کند، اما دامنه پتانسیل گسترده خصوصاً در جهت آندی دارند. از بهترین مزایای این الکترودها می‌توان به پایداری زیاد شیمیایی و الکتروشیمیایی مواد کربنی، اضافه ولتاژ نسبتاً بالای اکسیژن و هیدروژن روی این مواد، دامنه پتانسیل گسترده، سادگی تجدید سطح، و در دسترس بودن اشاره کرد. این مواد با یون‌های آنالیت یا ترکیبات رسوب کرده تداخل ندارند که همین مسئله منجر به حذف خطای سیستماتیک می‌شود.

الکترودهای کربن شیشه‌ای (GC)<sup>۲</sup> برخی از خصوصیات شیشه و برخی از خصوصیات کربن صنعتی معمولی را با هم دارد. کربن شیشه به دلیل خواص الکتریکی و مکانیکی عالی، دامنه پتانسیل وسیع، بی‌اثر بودن شیمیایی و عملکرد نسبتاً قابل تکرار بسیار محبوب است. کربن شیشه بر خلاف بسیاری از کربن‌های گرافیتی در برابر گازها نفوذناپذیر و در محیط‌های اسیدی مقاوم می‌باشد. تقریباً تمام الکترودهای کربن شیشه‌ای نیاز به پیش اصلاح داشته و معمولاً قبل از آنالیز به صورت پی‌درپی با دوغاب آلومینا و یک پارچه‌ی لطیف صیقل داده می‌شوند.

الکترودهای خمیر کربن حاصل اختلاط پودر گرافیت با انواع چسب‌های آلی غیر رسانای غیر قابل تجمع در آب است. سطح این نوع الکترودهای کربنی به راحتی قابل تجدید و اصلاح بوده، هزینه‌ی کم و سهم پس‌زمینه‌ی بسیار اندکی دارد. الکترودهای خمیر کربن به عنوان الکترودهای کربنی برهنه یا اصلاح نشده طبقه‌بندی می‌شوند. پس از اختلاط کامل پودر گرافیت و مایع چسبنده، خمیر درون یک نگه‌دارنده‌ی کوچک قرار می‌گیرد که دارای تماس الکتریکی در پشت است. مایعات چسبنده به شدت بر واکنش الکترودی تاثیر می‌گذارد. مقدار مایع چسبنده

---

1-Vitreous

2- Glassy Carbon

میزان انتقال الکترون و سهم پس‌زمینه را کنترل می‌کند. در حقیقت انگیزه‌ی اصلی برای تولید الکترودهای خمیر کربن، سهولت تجدید سطح، قابلیت تولید مجدد آن و سادگی اصلاح سطح آن است.

نانو لوله‌های کربنی به دلیل ویژگی‌های جذاب الکترونیکی، شیمیایی و مکانیکی اخیراً مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانو لوله‌های کربنی از واحدهای کربنی  $sp^2$  تشکیل شده‌اند و ساختارهای یکپارچه‌ای با شبکه‌های لانه زنبوری شش ضلعی دارند. نانو لوله‌های کربنی از ورقه‌های گرافیت استوانه‌ای یکپارچه تشکیل شده‌اند که ممکن است تک جداره با یک ورق گرافیتی یا چند جداره با چند ورق گرافیتی باشند. اندازه‌ی کوچک با سطح بزرگ، حساسیت بالا، پاسخ سریع و انتقال الکترون سریع از ویژگی‌های مطلوب این نوع الکترودهای کربنی است.

گرافیت پیرولیتیک<sup>۱</sup> ماده‌ای ناهمسان‌گرد (با خواص فیزیکی غیر مشابه) است که به عنوان ماده‌ی الکترودی استفاده می‌شود. استفاده از آن زیاد رایج نیست چون خواص ناهمسان داشته، کم منفذ است و آماده‌سازی سختی دارد. پیش اصلاح و پرداخت این الکترودها به دلیل خواص ناهمسان‌گردشان بسیار سخت است. بسته به اندازه‌ی بلور و شکل ذرات گرافیت، به صورت ورقه، رگه‌دار<sup>۲</sup> یا میکرو بلور (آمورف) دسته‌بندی می‌شوند. پودر گرافیت با پرکننده‌ی مناسب مخلوط شده و سپس به صورت فیزیکی یا شیمیایی پیوند می‌خورد و یک کامپوزیت جامد رسانا ایجاد می‌کند. الکترودهای کامپوزیت کربن نیز با اتصال متقابل یک پلیمر پس از مخلوط شدن با گرافیت پودری یا کربن سیاه ساخته می‌شوند. لازم به ذکر است که این دسته از الکترودهای کربنی به اندازه‌ی کربن شیشه، خمیر کربن، الماس و نانو لوله‌های کربنی مورد استفاده قرار نمی‌گیرند.

الماس به عنوان یک ماده‌ی الکترودی به دلیل خواص فوق‌العاده‌ای چون سختی بالا، چگالی اتمی بالا، بی‌اثر بودن شیمیایی، شفافیت نوری و رسانایی گرمایی خوب جایگاه ویژه‌ای در بین الکترودهای کربنی دارد. دو نوع ساختار برای الماس وجود دارد: الماس مکعبی (فرم رایج) و الماس شش ضلعی لونسدالیت<sup>۳</sup> (غیر معمول). در مطالعات اولیه از فیلم‌های الماس بلورین دوپه نشده استفاده شده است. با این حال الماس‌های دوپه شده با بور

---

1-Pyrolytic  
2-Vein  
3-Lonsdaleite

تبدیل به یک هدف در مطالعات الکتروشیمی شده است. در فرم دوپه شده بور اجازه می‌دهد تا الماس به یک رسانای الکتریکی خوب تبدیل شود و بتوان از آن در پتانسیل‌های بسیار منفی یا مثبت (بدون اینکه الکترولیت تجزیه شود) استفاده کرد. الکترودهای الماس دوپه شده با بور در مقایسه با سایر الکترودهای کربنی و فلزی به دلیل بی‌اثر بودن شیمیایی و پایداری خوب، قابل استفاده در محیط‌های شدیداً اسیدی هستند. الکترودهای الماس دوپه شده دامنه پتانسیل گسترده، نسبت نویز به سیگنال و پس‌زمینه به سیگنال کمی دارند. الماس از نظر رنج خطی دینامیک، حد تشخیص، زمان، دقت و پایداری پاسخ نسبت به سایر الکترودها برتر است. الماس یکی از بهترین عایق‌های طبیعت است اما در صورت دوپه شدن با بور دارای ویژگی‌های نیمه رسانا یا نیمه فلزی می‌شود [۲۴].

## ۲-۳-۳-۶ الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی

ارائه‌ی تعریفی از الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی دشوار است زیرا روش‌های مختلف تجربی برای تهیه‌ی الکترودهای با سطح اصلاح شده وجود دارد. متداول‌ترین روش‌ها مبتنی بر اتصال یک ترکیب خاص یا یک گروه شیمیایی خاص به سطح یک رسانای فلزی است، این ترکیبات اصلاح‌کننده نامیده می‌شوند. نقش آنها واکنش شیمیایی با آنالیت و اصلاح واکنش الکترودی آن (از طرق جذب، واکنش شیمیایی یا تشکیل فیلم پلیمری با آنالیت) است. اصلاح الکترودها ممکن است با هدف پیش‌تغلیظ یک ترکیب روی الکترودها یا الکتروکاتالیز یا نفوذپذیری انتخابی انجام شود. زمانی که هدف از اصلاح، پیش‌تغلیظ است، اتصال آنالیت به سطح با واکنش‌های تشکیل کمپلکس، تبادل یون یا استخراج انجام می‌شود. الکترودهای اصلاح شده‌ی الکتروکاتالیستی حاوی واسطه‌های انتقال الکترون هستند که واکنش الکترودی را تسریع می‌کنند. الکترودهای اصلاح شده با پلیمر با ریختن محلول پلیمر روی سطح الکترودها جامد و در نتیجه تبخیر حلال، یا با الکتروپلیمریزاسیون یک مونومر تهیه می‌شوند. فیلم پلیمری یک عایق الکترونیکی یا هادی یونی یا هردو است. اولین نوع این فیلم‌ها برای تهیه پوشش‌های گزینشی و به منظور جلوگیری از رسیدن مواد ناخواسته‌ی موجود در ماتریس به سطح الکترودها استفاده شد.

اصلاح الکتروود را می‌توان با یک روش در محل<sup>۱</sup> یا مقدماتی انجام داد. در حالت اول یک لیگاند فعال‌کننده‌ی سطح به نمونه اضافه می‌شود و کمپلکس روی سطح الکتروود جذب می‌شود. از الکتروودهای اصلاح شده‌ی اولیه می‌توان به طور مکرر استفاده کرد، اما پس از هر اندازه‌گیری باید احیا شوند. در واقع الکتروود درون محلول اصلاح‌کننده قرار گرفته، آماده و سپس شسته شده و در محلول نمونه قرار می‌گیرد و در نهایت به سل ولتامتری منتقل شده تا اندازه‌گیری انجام شود [۲۰].

## ۲-۴ معرفی‌های اصلاح‌کننده مورد استفاده در این پروژه

### ۲-۴-۱ نانو لوله‌های کربنی

نانو لوله‌های کربنی را می‌توان به صورت یک ورق گرافیت لوله‌ای در مقیاس نانو (نانو لوله‌های کربنی تک جداره (SWCNT<sub>s</sub>)<sup>۲</sup>) یا لوله‌های گرافن مجتمع اطراف هسته‌ی SWCNT (نانو لوله‌های کربنی چند جداره (MWCNT<sub>s</sub>)<sup>۳</sup>) توصیف کرد [۲۵]. نانو لوله‌های چند جداره نخستین بار در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما<sup>۴</sup> در روش تخلیه‌ی قوس که از مدت‌ها قبل برای تولید فیبر کربن و فلورن‌ها استفاده می‌شد، کشف شد. دو سال بعد نانو لوله‌های تک جداره با کاتالیست‌های فلزی در روش تخلیه‌ی قوس ساخته شد. امروزه نانو لوله‌های چند جداره و تک جداره غالباً به سه روش تخلیه‌ی قوس، فرسایش لیزر<sup>۵</sup> و رشد کاتالیستی تولید می‌شوند. نانو لوله‌های سنتز شده با طیف سنجی رامان و اسپکتروسکوپی نوری مشخصه‌یابی می‌شوند. سایر اطلاعات مهم با اندازه‌گیری‌های مکانیکی، الکتریکی و حرارتی حاصل می‌شود [۲۶].

خصوصیات الکترونیکی نانو لوله‌های کربنی متغیر است. نانو لوله‌های کربنی بسته به قطر لوله و خصوصیات کایرالیته ممکن است فلزی یا نیمه رسانا باشند. خصوصیات الکترونیکی منحصر به فرد نانو لوله‌های کربنی منجر

---

1- in-Situ

2- Single walled carbon nanotubes(SWCNT<sub>s</sub>)

3- Multi Walled Carbon Nanotubes (MWCNT<sub>s</sub>)

4-Iijima

5-Laser-ablation



به بهبود قابل توجه انتقال الکترون در سطح مشترک الکتروود (نانو لوله‌های کربنی) و محلول می‌شود. واکنش‌های انتقال بار در نانو لوله‌های کربنی با سرعت بیش‌تری نسبت به سایر الکتروودهای کربنی اتفاق می‌افتد [۲۷].

پاسخ‌های دی‌الکتریک نانو لوله‌های کربنی بسیار ناهمسانگرد است. انتقالات الکترونیکی در SWCNTs فلزی و MWCNTs، در طول‌های زیاد به صورت بالستیک (بدون پراکندگی) اتفاق می‌افتد. این مشخصه نانولوله‌ها را قادر می‌سازد جریان‌های بالا را با گرمایش ناچیز حمل کنند. MWCNTs می‌توانند تراکم جریان بالا  $10^9$  تا  $10^{10} \frac{A}{cm^2}$  را حمل کرده و جریان را بدون تغییر قابل توجه در مقاومت یا مورفولوژی برای مدت زمان طولانی در دمای حداکثر  $250^\circ C$  هدایت کنند. در حال حاضر نانو لوله‌های کربنی از نظر مکانیکی قوی‌ترین الیاف شناخته شده هستند زیرا پیوند کربن-کربن موجود در گرافیت یکی از قوی‌ترین پیوندها در طبیعت است. MWCNTs از نظر ماهیت بسیار قوی بوده و انعطاف و مقاومت زیادی در برابر فشار و شکستگی نشان می‌دهند [۲۸].

جدارهی نانو لوله‌های کربنی واکنش‌پذیر نیست، اما رأس آنها مشابه فلورن‌ها واکنش‌پذیر بوده و می‌توان از آن برای نشانیدن گروه‌های عاملی (مثل -COOH، -OH و -C=O) استفاده کرد. اتصالات غیر کووالانسی به مولکول‌های کوچک یا مولکول‌های فعال بیوشیمیایی و پلیمرها با فعل و انفعالات ضعیف‌تر (مثلاً پیوند هیدروژنی، واندروالسی و ...) قابل انجام است. نانو لوله‌های کربنی کاربردهای متنوعی در سنسورهای گازی، آشکارسازهای الکتروشیمیایی و حسگرهای زیستی دارند. کاربردهای آنها در روش‌های ولتامتری و روش‌های جریان سازی الکتروشیمیایی نیز بسیار مطلوب است. در واقع از نانو لوله‌های کربنی به عنوان ماده‌ی الکتروودی یا برای اصلاح الکتروودهای کار ولتامتری استفاده می‌شود. اغلب روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح الکتروودهای کار معمولی با نانو لوله‌های کربنی استفاده می‌شود. این کار را می‌توان با تبخیر سوسپانسیون نانو لوله‌های کربنی در بروموفرم، اتانول یا N,N-دی‌متیل فرمامید (DMF)<sup>۱</sup> در سطح الکتروود کار انجام داد. استفاده از DMF برای اصلاح سطح الکتروودهای چاپ شده روی صفحه‌ی گرافیت و سوسپانسیون SWCNT در دو دسیل سولفات برای الکتروود فیبر

---

1-N,N-Dimethyl Formamide(DMF)

کربن نیز گزارش شده است. مزیت کلی الکترودهای اصلاح شده با نانو لوله‌های کربنی قابلیت برگشت‌پذیری فرآیندهای الکترودی و نقش الکتروکاتالیستی نانو لوله‌ها در اکثر موارد است [۲۵].

## ۲-۴-۲ مزوپور سیلیکا

اصطلاح مواد مزوپور به مواد جامد مبتنی بر شبکه‌های منظم یا نامنظم با توزیع منافذ پهن یا باریک در محدوده‌ی ۲ تا ۵۰ nm اشاره دارد [۲۹]. سنتز مواد مزوپور، مفهوم تجمع سورفاکتانت‌ها به عنوان عامل هدایت ساختار در شرایط اسیدی یا بازی را دربر می‌گیرد. ابعاد این مزوپورها را می‌توان با نوع سورفاکتانت، مواد شیمیایی کمکی و شرایط سنتز کنترل کرد. مواد متخلخل مطابق با آیوپاک (IUOPAC)<sup>۱</sup> به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- میکروپوروس‌ها (اندازه‌ی منافذ کم‌تر از ۲ nm، مثل زئولیت‌ها)

۲- مزوپوروس‌ها (اندازه منافذ ۲-۵۰ nm، مثل SBA-16، SBA-15<sup>۲</sup>، MCM-41، MCM-48)

۳- ماکروپوروس‌ها (اندازه منافذ بیشتر از ۵۰ nm، مثل شیشه متخلخل، ژل متخلخل، مواد مبتنی بر

سرامیک)

زئولیت‌ها و یه طور کلی غربال‌های مولکولی عضو خانواده‌ی میکروپوروس‌ها هستند که به دلیل توزیع منافذ باریک، پایداری خوب، گرینش‌پذیری بالا، فعالیت بالا و خصوصیت کریستاله شدن، در زمینه‌ی پالایش روغن و پتروشیمی، سنتزهای آلی و تولید مواد شیمیایی کاربرد گسترده دارند. زئولیت‌ها علی‌رغم کاربرد زیادشان در فرآیندهای کاتالیستی، نسبت به عبور مولکول‌های بزرگ محدودیت دارند بنابراین به‌منظور بهبود نفوذ واکنشگرها به داخل محیط کاتالیست، باید اندازه‌ی منفذ زئولیت افزایش و سایز کریستال کاهش یابد. این درحالی است که مزوپورها اجازه‌ی ورود به منفذ را به مولکول‌های بزرگ‌تر می‌دهند به همین دلیل زمانی که محدودیت استفاده از زئولیت‌ها به عنوان کاتالیزور در کاربردهای صنعتی مطرح باشد، مزوپورها به عنوان جایگزین معرفی می‌شوند [۳۰].

---

1-International Union of Pure and Applied Chemistry (IUOPAC)

2- Santa Barbara Amorph (SBA-15)

اندازه‌ی منافذ SBA-15 از ۴ تا ۱۲nm متغیر است و با افزودن افزودنی‌های آلی مانند تری‌متیل‌بنزن می‌تواند تا ۳۰nm افزایش یابد. SBA-15 در یک فرآیند خودآرایی با استفاده از یک کوپلیمر سه بلوکی غیر یونی متشکل از واحدهای اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید (EO<sub>20</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>20</sub>) به عنوان قالب<sup>۱</sup> پلارونیک p1۲۳ و تترائتوکسی سیلان (TEOS)<sup>۲</sup> یا تترامتوکسی سیلان به عنوان منبع سیلیس سنتز می‌شوند. واحد پروپیلن اکسید بخش هیدروفوب (آبگریز) و اتیلن اکسید بخش هیدروفیلی (آبدوست) را تشکیل می‌دهد. سنتز SBA-15 شامل قالب در محلول اسیدی و به‌دنبال آن افزودن منبع سیلیس است. کوپلیمر سه بلوکی تعیین‌کننده‌ی نسبت EO-PO و نظم SBA-15 است، در نسبت‌های پایین یک مورفولوژی هگزاگونال و در نسبت‌های بالا یک مزوپور سیلیکای مکعبی تشکیل می‌شود. مورفولوژی‌های مختلف مواد SBA-15 (میله‌ای، کروی، شش ضلعی) را می‌توان با تغییر در پارامترهای سنتز یا با استفاده از کو-حلال‌ها، کو-سورفاکتانت‌ها یا افزودن نمک‌های معدنی یه دست آورد [۳۰]. مزوپورهای خالص مبتنی بر سیلیکا محدودیت‌های بسیاری دارند به عنوان مثال سطح آن‌ها غیر فعال بوده و پایداری مکانیکی و حرارتی پایین دیواره‌های سیلیس آمورف ممکن است باعث ایجاد مشکل در کاربردهای کاتالیزوری شود. بنابراین با عامل‌دار کردن سطح مزوپور سیلیکا، خواص کاتالیزوری آن‌ها افزایش می‌یابد [۳۰]. یه طور کلی دو روش برای اصلاح سطح وجود دارد:

۱- روش پیوند زنی<sup>۴</sup>: در این روش که طی دو مرحله انجام شده و برای اصلاح سطح رایج است، پیوند کووالانسی بین گروه‌های ارگانوسیلان و سیلانول آزاد برقرار می‌شود. این روش با کاستی‌هایی از جمله کاهش اندازه‌ی منافذ و در نتیجه افزایش مقاومت در برابر نفوذ، وقت‌گیر بودن، و محدودیت دسترسی به گروه‌های سیلانول سطح و متعاقباً کاهش غلظت ارگانوسیلان‌های متصل و ... رو به رو است [۳۱].

---

1-Template  
2- pluronic p123  
3-Tetra ethoxy silane  
4-Post grafting

۲-روش سنتز مستقیم<sup>۱</sup>: این روش تک مرحله‌ای بوده و در آن فاز فعال (ارگانو آلوکوسی سیلان) به مخلوط واکنش (تترا آلوکوسی سیلان در حضور قالب) اضافه می‌شود و متعاقباً برای تشکیل ماده‌ی مزوپور هیدرولیز و متراکم می‌شوند غالباً پایداری مواد حاصل از این روش بیشتر است [۳۰] و [۲۹].

مواد مزوپور اولین بار برای اصلاح سطوح الکترودی به کار گرفته شد. دیاز<sup>۲</sup> و همکارانش نیم دهه پس از کشف مزوپور سیلیکا پاسخ الکتروشیمیایی کمپلکس‌های کبالت (II) را با استفاده از این مواد (الکتروکاتالیزوری مزوپور سیلیکا) بررسی کردند. والکاریوس<sup>۳</sup> و همکاران نیز نقش مزوپور سیلیکا در سنسور الکتروشیمیایی تشخیص فلزات سنگین با استفاده از خمیر کربن اصلاح شده با مزوپور سیلیکا را پیشنهاد دادند. این موارد نقاط آغازین فعالیت‌های تحقیقاتی مهم در مورد مواد مزوپور بود [۳۲].

پیکربندی الکتروود و دستگاه‌های آزمایشی شامل مواد مزوپور به شدت به کاربرد این مواد بستگی دارد و باید با در نظر گرفتن مورفولوژی مواد مزوپور (پودر، مونولیت، فیلم نازک) طراحی شوند. خاصیت عایق بندی یا رسانایی این مواد نیز ممکن است در انتخاب سیستم بهتر موثر باشد. دو پیکربندی اصلی (الکترودهای کامپوزیت توده<sup>۴</sup> و پوشش داده شده با فیلم) برای اکثر کاربردها گزارش شده است. علاوه بر این دستگاه‌های الکتروشیمیایی مبتنی بر پودر موجود در سوسپانسیون‌ها نیز ممکن است برای اهداف مشخصه‌یابی مفید باشد [۳۲].

اولین تلاش‌ها برای رساندن این ذرات جامد به سطح الکترودهای جامد، شامل رسوب مستقیم آن‌ها از سوسپانسیون‌ها بود. این امر به راحتی از طریق قطره‌گذاری<sup>۵</sup> سوسپانسیون‌ها بر سطح الکتروود و متعاقباً تبخیر حلال حاصل می‌شود. این روش ساده برای دستیابی به مواد خالص در سطح الکتروود (بدون اثرات مواد اضافی) است. اما یک مشکل جدی آن عدم ثبات مکانیکی است که استفاده از آن را در طولانی مدت خصوصاً در حضور همزن محدود می‌کند. برای رفع این محدودیت و بهبود مقاومت، می‌توان فیلم ذرات را با پوشش محافظ یا تقویت کننده

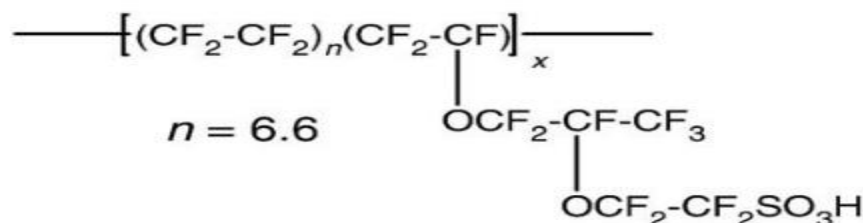
---

1- co-condensation  
2-Diaz  
3-Walcarius  
4-Bulk composite  
5-Dropping

پوشاند. نمونه‌هایی از پلیمرهای آلی مانند نفیون، پلی وینیل الکل، پلی استایرن، پلی اتیلن گلیکول یا رزین‌های اکریلیک موجود است که تبخیر شده و ذرات مزوپور برجای می‌مانند [۲۹].

## ۲-۴-۳ نفیون ۱۱۷

نفیون یک کوپلیمر تترافلئورواتیلن-پرفلوئورو-۳و۶-دی‌اکسا-۴متیل-۱۷کتن سولفونیک اسید است. که با کوپلیمریزاسیون تترافلئورواتیلن و یک بخش اشتقاقی از پرفلوئورو (آلکیل وینیل‌اتر) با فلورید اسید سولفونیل طی یک واکنش شیمیایی پیچیده سنتز می‌شود. شکل ۲-۱۲ ساختار مولکولی غشای نفیون را نشان می‌دهد. غشای نفیون به مدت چند دهه به دلیل استفاده گسترده در صنایع شیمیایی از جمله جداکننده در سلول‌های الکترولیتی، الکترولیت جامد پلیمری در سلول‌های سوختی و باتری‌ها و غشای تبادل کاتیون در الکترودیالیز کلر و سود بسیار شناخته شده بوده و مورد مطالعه‌ی بسیاری قرار گرفته است. استفاده از غشای نفیون برای حذف یون‌های فلزی (از جمله فلزات قلیایی خاکی و فلزات سنگین) از محلول‌ها نیز گزارش شده است که مطابق با آن ظرفیت جذب در سطح این غشا از فلزی به فلز دیگر متفاوت است. این رفتار را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که کاتیون‌خواهی غشای نفیون ۱۱۷ عمدتاً به دلیل تعامل الکتروستاتیک بین گروه‌های سولفونیک اسید با بار منفی آبدوست و یون‌های فلزی موجود در محلول است. هرچه بار یون‌های فلزی بیش‌تر باشد، جاذبه‌ی الکتروستاتیکی بزرگ‌تر است. از آنجا که غشای نفیون یک جاذب آنیونی است و ساختار آن حاوی گروه‌های عاملی سولفونیک اسید است، pH بر قدرت جذب غشا بسیار تاثیرگذار بوده و در روند آزمایشات حتماً باید مورد بررسی قرار گیرد [۳۳]. همچنین تعاملات بین یون‌های فلزی و نفیون نسبتاً ضعیف است و مزاحمت کاتیون‌های غیر هدف همواره وجود دارد. بنابراین اثربخشی آن برای پیش‌تغلیظ فلز در سطح الکتروود محدود می‌شود و غالباً به عنوان عامل چسبنده و نگهدارنده در سطح الکتروودها استفاده می‌شود [۳۴].



شکل ۲-۱۱: ساختار مولکولی غشای نفیون ۱۱۷ [۳۳].

## ۲-۴-۴ بیسموت

اصلاحگرهای مناسب الکتروود، باید گزینش پذیری بالا، حساسیت بالا، انعطاف پذیری خوب و ثبات طولانی مدت داشته باشند. یافتن یک اصلاحگر خوب با مشخصات فوق کار دشواری است. از بین تمام اصلاحگرهای موجود، الکتروودهای مبتنی بر بیسموت مورد توجه بسیاری از محققان است. آماده سازی ساده، حساسیت بالا، سیگنال های خوب و جداشده در برهنه سازی، عدم حساسیت به اکسیژن محلول و سمیت بسیار کم از مزایای بیسموت نسبت به سایر اصلاحگرها می باشد [۳۵].

عملکرد عالی الکتروودهای مبتنی بر بیسموت بخاطر توانایی آن در تشکیل آلیاژ ذوب شده با سایر فلزات به روشی مشابه جیوه است. برای بهبود خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروود، از اصلاح کننده های مختلف از جمله لیگاندهای آلی، پلیمرها، مایعات یونی و خاک رس استفاده شده است. اتصال نانو ذرات بیسموت به سطح الکتروود به منظور افزایش خواص الکتروآنالیزوری الکتروود نیز شناخته شده است که در درجه ی اول به دلیل افزایش سطح و اثرات انتقال جرم افزایش یافته، می باشد [۳۵].

از آنجا که هدف این پروژه تعیین فلزات سنگین می باشد، به طور ویژه می توان خاطر نشان کرد که الکتروودهای اصلاح شده با نانو ذرات بیسموت نسبت به یون های فلزات سنگین در محلول حساسیت و گزینش پذیری بالایی دارند که قابل مقایسه و یا حتی برتر از الکتروودهای روکش شده با فیلم بیسموت است. اشکال بالقوه ی نانو ذرات بیسموت این است که سنسور ممکن است به دلیل خیس ماندن طولانی مدت الکتروود (و

تجزیه‌ی نانوذرات بیسموت) در محلول الکترولیت، به راحتی تجزیه شود. اگر بیسموت روی یک لایه (سوبسترا) با سطح زیاد ثابت شود (به عنوان مثال مزوپور سیلیکا) و پس از هر سیکل اندازه‌گیری تجدید شود، عملکرد الکتروشیمیایی بهبود یافته‌ی الکتروود (به دلیل افزایش سطح با وجود تجزیه‌ی بیسموت) محفوظ می‌ماند [۳۵].

## ۲-۵ مروری بر کارهای انجام شده برای اندازه‌گیری یون‌های سرب و کادمیم

### با روش ولتامتری

محقق‌ی به نام جیم پیزارو<sup>۱</sup> به کمک چند تن از همکارانش در سال ۲۰۲۰ از نقاط کوانتومی گرافن برای اصلاح الکتروود کربن شیشه (GC) استفاده کرد و الکتروود اصلاح شده را برای اندازه‌گیری هم‌زمان  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با روش ولتامتری برهنه سازی آندی موج مربعی به کار برد. حد تشخیص کادمیم و سرب به ترتیب ۱۱/۳۰ و  $۸/۴۹ \frac{\mu g}{L}$  و گستره خطی غلظت  $۲۰-۲۰۰ \frac{\mu g}{L}$  (برای هر دو عنصر) گزارش شده است [۳۶].

مطابق با پژوهشی در سال ۲۰۱۹ از مزوپورهای سیلیکا برای اندازه‌گیری یون‌های کادمیم با روش ASV استفاده شده است. در این پروژه تاثیر نوع مزوپور سیلیکا بر جریان‌های برهنه سازی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این مقاله اندازه‌گیری در یک نمونه آب چاه (نمونه حقیقی) نیز انجام شده و نتایج آن گزارش شده است. در  $pH = ۴/۵$ ، حد تشخیص  $۰/۷۳ \mu M$  و گستره‌ی خطی  $۰/۰$  تا  $۸/۰ \mu M$  برای یون کادمیم با الکتروود کربن شیشه‌ی اصلاح شده با مزوپور سیلیکای SBA-15-NH<sub>2</sub> گزارش شده است [۳۷].

در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۹ توسط انگوین مائو<sup>۲</sup> و همکارانش ارائه شده، الکتروود فیلم بیسموت برای اندازه‌گیری هم‌زمان چهار عنصر  $Pb$ ،  $Cd$ ،  $Zn$  و  $Cu$  به کار گرفته شده است. در این پژوهش الکتروود GC با بیسموت با روش درمحل، اصلاح شده و با روش ولتامتری برهنه سازی آندی پالس تفاضلی برای اندازه‌گیری عناصر

---

1- Jaime Pizarro  
2- Nguyen Mau

هدف به کار گرفته شده است. رنج خطی گزارش شده  $5-110 \frac{\mu g}{L}$  (برای هر چهار عنصر)، حد تشخیص کادمیم  $\frac{\mu g}{L}$   $1/84$  و حد تشخیص سرب  $\frac{\mu g}{L}$   $1/29$  است [۳۸].

محققان در سال ۲۰۱۹ عناصر فلزی روی، کادمیم، سرب و مس را در چندین نمونه‌ی شراب به طور مستقیم و هم‌زمان با روش DPASV تعیین کرده‌اند. به همین منظور حجم‌های مشخصی از الکترولیت (بافر استاتی با  $pH = 4/6$ )، آب و نمونه‌ی شراب در سل ولتامتری مخلوط شده و الکتروود HMDE به عنوان الکتروود کار انتخاب شده است. جهت ارزیابی دقت، کالیبراسیون افزایش استاندارد انجام شده و برای ارزیابی صحت، نمونه‌ها در دو سطح غلظتی بررسی شده‌اند [۳۹].

در سال ۲۰۱۹ یک حسگر حساس که توسط اسیدهای آمینه مهندسی شده برای شناسایی هم‌زمان فلزات سنگین (روی، کادمیم، مس و جیوه) ارائه شده است. در این پروژه محققان از چهار اسید آمینه‌ی مختلف آلانین، ترلوئین، لیزین و گلوتامیک اسید که به ترتیب غیر قطبی، قطبی، بازی و اسیدی هستند برای طراحی این حسگر الکتروشیمیایی استفاده کرده‌اند. در بین اصلاح‌کننده‌های مختلف، آلانین قوی‌ترین سیگنال جریان را ارائه کرده که احتمالاً به خاطر تشکیل کمپلکس قوی با یون‌های فلزی از سمت گروه‌های عاملی آن است. شرایط کار با الکتروود کربن شیشه‌ی اصلاح شده با آلانین با بررسی اثر غلظت آلانین، نوع الکترولیت حامل، مقدار pH، پتانسیل تجمع و زمان تجمع بهینه شده است. در این پژوهش، دامنه‌ی خطی وسیع برای یون‌های فلزی و مقادیر LOD و LOQ در حد پیکو مولار گزارش شده است [۴۰].

در سال ۲۰۱۸ فیلم نانو صفحات گرافیت-الماس هیبریدی با روش رسوب‌دهی شیمیایی بخار پلاسمای مایکروویو با استفاده از مخلوط گازی متان-هیدروژن سنتز شد و به عنوان الکتروود کار برای تعیین منفرد و هم‌زمان عناصر روی، کادمیم، سرب و مس با روش DPASV به کار رفت. گستره‌ی خطی غلظت  $10-250 \mu g/L$  برای روی، کادمیم و مس و  $25-250 \mu g/L$  برای سرب گزارش شده است. از جمله پارامترهای بهینه شده در این گزارش پتانسیل تجمع  $V -1/6$ ، زمان تجمع  $s 270$  و  $pH = 5/5$  می‌باشد [۴۱].



وانگ<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۸ تکنیک برهنه سازی آندی را برای تعیین عناصر فلزی سنگین (روی و کادمیم و سرب) موجود در ضایعات زغال سنگ انتخاب کردند. برای رسیدن به این هدف ضایعات زغال سنگ در مخلوطی از چهار اسید هضم شده است. چهار مد روبش ولتامتری (پالس تفاضلی، موج مربعی، پالس نرمال و روبش خطی) با الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم بیسموت برای اندازه‌گیری این عناصر انجام شده و منحنی‌های جریان-پتانسیل مربوطه گزارش شده است. همچنین ضخامت فیلم بیسموت، اثر pH محلول، اثر پتانسیل تجمع بر پاسخ الکتروود با دقت مورد بررسی قرار گرفته است [۴۲].

سال ۲۰۱۸ در پژوهشی نانو ذرات اکسید گرافن از طریق واکنش سونو-فنتون تهیه شد و  $20 \mu\text{L}$  از سوسپانسیون نانوذرات اکسید گرافن سنتز شده در سطح الکتروود کربن شیشه قرار گرفت و سپس فیلم بیسموت به صورت الکتروشیمیایی در سطح آن بارگذاری شد. در این پژوهش برای اندازه‌گیری هم‌زمان سه عنصر روی، کادمیم و سرب با روش ولتامتری برهنه سازی آندی (موج مربعی) از سه الکتروود کربن شیشه-نانوذرات اکسید گرافن-فیلم بیسموت، کربن شیشه-نانوذرات اکسید گرافن و کربن شیشه-فیلم بیسموت استفاده شده است. بهترین سیگنال‌ها مربوط به الکتروود کربن شیشه-نانو ذرات اکسید گرافن-فیلم بیسموت می‌باشد. از این الکتروود برای اندازه‌گیری عناصر یاد شده در آب شهر و آب رودخانه‌ی فوکسی<sup>۲</sup> نیز استفاده شده است [۴۳].

در سال ۲۰۱۸ اندازه‌گیری هم‌زمان پنج عنصر روی، کادمیم، سرب، مس و جیوه با استفاده از الکتروود کربن شیشه اصلاح شده با نانو ذرات مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و  $\text{MWCNT}_s$  به روش ولتامتری موج مربعی گزارش شد. به این منظور ابتدا  $\text{MWCNT}_s$  فلوئورینه<sup>۳</sup> ( $\text{F-MWCNT}_s$ ) و سپس کامپوزیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{F-MWCNT}$  با روش هیدروترمال سنتز شد. سپس از الکتروود اصلاح شده برای تعیین یون‌های فلزی مذکور در نمونه‌های آب و برنج استفاده گردید که نتایج حاصل از آن با نتایج طیف سنجی جذب اتمی و یا پلاسمای کوپل شده‌ی القائی-طیف سنجی جرمی مطابقت دارد. حساسیت، حدتشخیص و رنج خطی روش نیز گزارش شده است [۴۴].

---

1-Wang

2-Fuxi

3- Fluorinated-MWCNT<sub>s</sub> (F-MWCNT<sub>s</sub>)

در سال ۲۰۱۵ توسط چند تن از محققان حسگر الکتروشیمیایی بسیار حساس مبتنی بر الکتروود کربن صفحه‌ای اصلاح شده با نفیون، مایع یونی و کامپوزیت گرافن برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های فلزی روی، کادمیم و سرب ساخته شد. سطح این الکتروود یکبار مصرف با روش *in-situ* با فیلم بیسموت پوشیده شده است. به دلیل استفاده از نفیون، مایع یونی و گرافن این الکتروود انتقال جرم سریع، رسانایی خوب و سطح بزرگی دارد حدتشخیص گزارش شده برای عناصر فلزی هدف کمتر از ۱ ng/L است. این حسگر پیشنهادی برای تعیین فلزات سنگین در آب آشامیدنی با موفقیت آزمایش شده و نتایج حاصل از آن در مقایسه با پلاسمای کوپل شده‌ی القائی-طیف سنجی جرمی رضایت بخش است [۴۵].

در سال ۲۰۱۴ یک روش حساس و انتخابی برای تعیین هم‌زمان روی، کادمیم و سرب با روش برهنه سازی جذب سطحی، بر اساس تشکیل کمپلکس آن‌ها با کلیوکوئینول<sup>۱</sup> (CQ) گزارش شده است. الکتروود کار منتخب متشکل از الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نفیون و فیلم جیوه است. این مطالعه با استفاده از محلول‌های منفرد این عناصر و مخلوط آن‌ها انجام شده است. در بهینه سازی pH مس تداخل ایجاد می‌کند و اندازه گیری آن با سایر عناصر امکان پذیر نیست. مقادیر منتخب حاصل از بهینه سازی برای آنالیزها عبارتند از: pH=۵/۳، [CQ] برابر با ۶/۳ میکرو مولار و پتانسیل تجمع ۰/۵۶- ولت. غلظت حد تشخیص برای سه عنصر روی، کادمیم و سرب به ترتیب ، ۰/۰۶۶ ، ۰/۰۶۶ و ۰/۱  $\frac{\mu g}{L}$  می‌باشد [۴۶].

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۳ انجام شده، چند تن از محققان تعیین هم‌زمان یون‌های  $Cd^{2+}$ ،  $Zn^{2+}$ ،  $Pb^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  را در روغن‌های خوراکی با استفاده از ولتامتری پالس تفاضلی به کمک قطره جیوه‌ی آویزان گزارش داده‌اند. برای انحلال نمونه‌های روغن فرآیند هضم به کمک مایکروویو در دما و فشار بالا انجام شده است. از مهمترین پارامترهای بهینه شده زمان رسوب ۳۰۰s، سرعت هم‌زدن  $600\ rpm$  و اندازه‌ی قطره‌ی جیوه  $10\ mm^2$  است. غلظت حد تشخیص، حد کمی و مقدار  $R^2$  نیز گزارش شده است [۴۷].

چند تن از محققان در سال ۲۰۱۰ سه عنصر روی، کادمیم و مس را به صورت منفرد و هم زمان به روش ولتامتری برهنه سازی آندی (مد موج مربعی) با الکتروود توده بیسموت اندازه گیری کردند. در این تحقیق نتایج تجزیه های منفرد و هم زمان با هم مقایسه شده است. پس از بهینه سازی پارامترهای مدت زمان انباشت (S 180) و پتانسیل انباشت (V/47-)، منحنی کالیبراسون گستره خطی خوبی نشان داده و حد تشخیص عناصر فلزی در حد نانو گرم بر لیتر گزارش شده است. ضمن اینکه الکتروود توده بیسموت برای اندازه گیری هم زمان این عناصر فلزی در آب رودخانه ی تنسی<sup>۱</sup> و اموری<sup>۲</sup> به کار رفته است [۴۸].

## ۲-۶ نوآوری

در فصل یک به کاربردهای فراوان سرب و کادمیم و اهمیت اندازه گیری آن ها اشاره شد. در این پروژه ی تحقیقاتی، برای اندازه گیری هم زمان سرب (II) و کادمیم (II) ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی پیشنهاد شده است. همان طور که در بخش های قبل گفته شد، از اصلاح کننده هایی همچون MWCNTs، مزوپور SBA-15، SBA-15-NH<sub>2</sub>، نفیون و بیسموت در سطح الکتروود GC جهت ساخت این حسگر الکتروشیمیایی استفاده شده است. تکنیک الکتروشیمیایی استفاده شده ولتامتری برهنه سازی آندی پالس تفاضلی (DPASV)<sup>۳</sup> می باشد.

ایده ی اصلی این پروژه برگرفته از مقاله ای است که در سال ۲۰۱۹ توسط آنا ماریا ساکارا<sup>۴</sup> و همکارانش چاپ شده است [۳۷]. در این مقاله از مزوپورهای سیلیکا برای اندازه گیری یون های کادمیم استفاده شده و تاثیر نوع مزوپور بر جریان برهنه سازی بررسی شده است. اما در پروژه ی حاضر علاوه بر مزوپور سیلیکا از MWCNTs و یون بیسموت (III) نیز جهت اصلاح الکتروود به کار گرفته شده است. مقاله ی چاپ شده اندازه گیری تک عنصری کادمیم را هدف قرار داده در حالی که هدف پروژه ی حاضر اندازه گیری هم زمان دو عنصر سرب و کادمیم می باشد. همچنین در این پروژه سه نمونه حقیقی آب شهر شاهرود، پساب کارخانه صبا باتری و نمونه خاک مرداب مورد

---

1-Tennessee

2-Emory

3- Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV)

۴- Ana-Maria Sacara

بررسی قرار خواهد گرفت. از مزایای این روش، می‌توان به سادگی اصلاح الکتروود، عدم استفاده از مواد سمی، گزینش پذیری خوب (با توجه به کم بودن اثرات مزاحمت سایر یون‌های موجود در محلول)، گستره خطی وسیع و قابلیت استفاده در نمونه‌های حقیقی اشاره کرد. در فصل بعد چگونگی ساخت این حسگر الکتروشیمیایی و نتایج حاصل از آن گزارش خواهد شد.

فصل سوم: تجربی

### ۳-۱ دستگاه‌های مورد استفاده

تمام مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه پتانسیو استات مدل Em Stat 3 ساخت کشور هلند، سیستم سه الکترودی متشکل از الکترود کربن شیشه به عنوان الکترود کار، الکترود کمکی پلاتین و الکترود مرجع (Ag/AgCl, KCl 3.0M) انجام شده است. از pH متر مترآهم مدل ۸۲۷ مجهز به یک الکترود مرکب شیشه-کالومل، ترازوی تجزیه‌ای سارتریوس مدل A200S، و دستگاه جذب اتمی شیمادزو مدل AA670 ساخت کشور ژاپن نیز استفاده شده است.

علاوه بر این دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FT-IR (مدل Rayleigh) ساخت کشور چین، اتوکلاو با جداره داخلی تفلنی، کوره‌ی الکتریکی باکس (Raypa کشور اسپانیا)، آون خلاء (hysc) ساخت کره مدل VO-64، حمام اولتراسونیک (BANDELIN) ساخت کشور آلمان، آون ساخت کارخانه memmert کشور آلمان و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی ساخت شرکت سیگما کشور آلمان مدل 300-HV برای سنتز و مشخصه یابی مزوپور سلیکا مورد استفاه قرار گرفت.

### ۳-۲ مواد و محلول‌های مورد نیاز

نام مواد، فرمول شیمیایی و نام شرکت سازنده‌ی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه در جدول ۳-۱ گزارش شده است. در تهیه‌ی تمام محلول‌ها از آب دو بار تقطیر و مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای استفاده شده است.

محلول مادر کادمیم (II) با غلظت  $1000 \frac{mg}{L}$  از انحلال  $1/3722$  g از نمک کادمیم نیترات چهار آبه در بالن حجمی ۵۰۰ ml تهیه شد.

محلول مادر سرب (II) با غلظت  $1000 \frac{mg}{L}$  از انحلال  $0/7992$  g از نمک سرب (II) نیترات در بالن حجمی ۵۰۰ ml تهیه شد.

محلول مادر بیسموت (III) با غلظت  $\frac{mg}{L}$  ۱۰۰۰ از انحلال ۱/۱۶۰۶ g نمک بیسموت (III) نیترات پنج آبه در بالن حجمی ۵۰۰ ml تهیه شد.

محلول بافر استاتی  $pH = 4/5$  از اختلاط ۱۰/۰ ml محلول ۱/۰N سدیم هیدروکسید و ۲۴/۸۲ ml محلول ۱/۰ N استیک اسید و به حجم رساندن در یک بالن ۱۰۰ ml و تنظیم pH توسط pH متر تهیه شد.

محلول نفیون ۰/۵٪ با انحلال ۰/۵ ml از محلول ۵/۰٪ آن در اتانول و به حجم رساندن با اتانول در بالن حجمی ۵ ml تهیه شد.

جدول ۱-۳: مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در این پروژه

شرکت	فرمول	ماده
مرک <sup>۱</sup>	MWCNT <sub>s</sub>	نانولوله‌ی کربنی چند جداره
مرک	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	دی متیل فرمامید (DMF)
مرک	CH <sub>3</sub> COOH	استیک اسید
مرک	NaOH	سدیم هیدروکسید
مرک	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	سدیم هیدروژن فسفات
مرک	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	پتاسیم هیدروژن فسفات
مرک	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	کادمیم نیترات چهار آبه
مرک	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	سرب (II) نیترات
مرک	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	بیسموت (III) نیترات پنج آبه
مرک	HCl	هیدرو کلریک اسید
مرک	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> Si	۳-تری اتوکسی سیلان-پروپیل آمین
مرک	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si	تترا اتیل ارتو سیلیکات
سیگما آلدریج <sup>۲</sup>	PEG-PPG-PEG	پلارونیک p 123
سیگما آلدریج		محلول نفیون ۱۷ (۰/۵٪)
مرک	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول
مرک	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	تولوئن
مرک	NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	سدیم دودسیل سولفات (SDS) <sup>۳</sup>
مرک		استون

1- Merck

2- Sigma-Aldrich

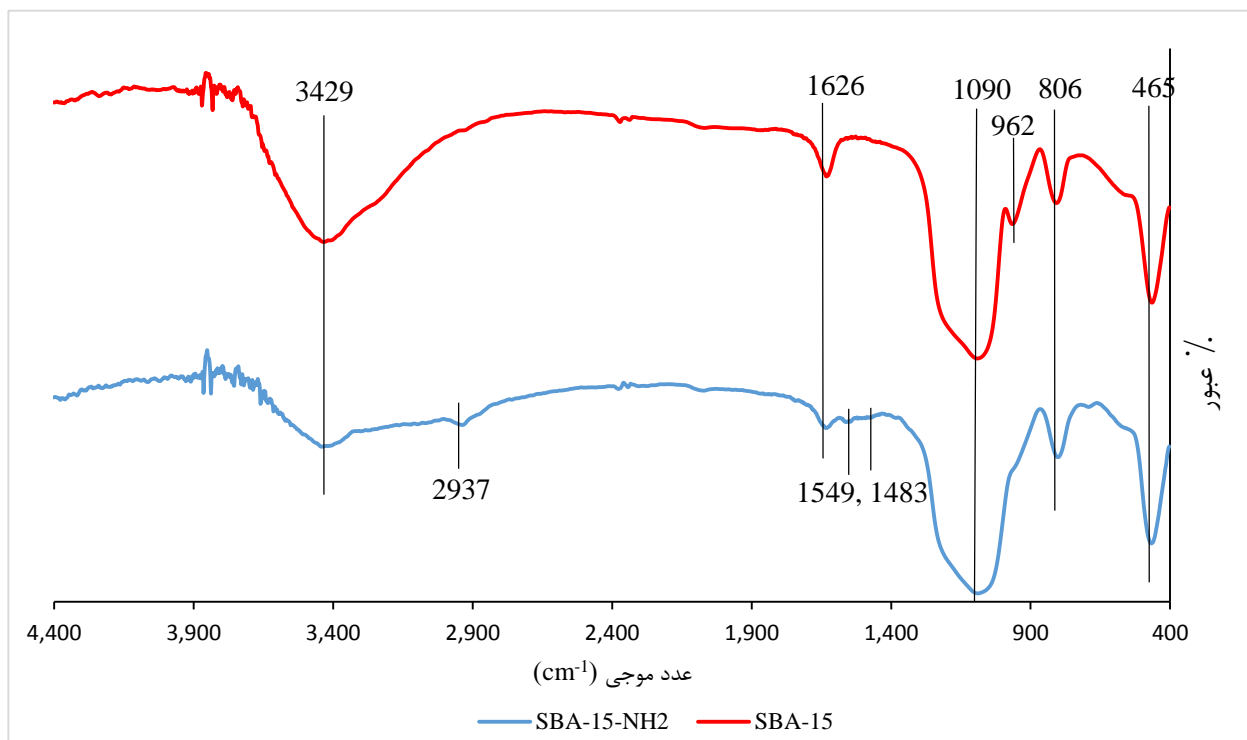
3- Sodium dodecyl sulfate

### ۳-۳ سنتز و مشخصه یابی مزوپور سیلیکای SBA-15 و SBA-15-NH<sub>2</sub>

برای تهیه‌ی مزوپور سیلیکای بدون عامل (SBA-15) ۴ g کopolymer پلارونیک p۱۲۳ در ۲۰ ml محلول HCl ۳۷٪ و ۱۲۰ ml آب مقطر حل گردید و مخلوط حاصل در دمای ۳۵ °C به مدت ۱۶ ساعت هم زده شد. سپس ۸/۵ g تترا اتوکسی سیلان (تترا اتیل ارتو سیلیکات) به مخلوط اضافه و محلول نهایی در همان دمای ۳۵ °C به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. سپس این مخلوط در یک اتوکلاو (با جداره‌ی داخلی تفلنی) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C قرار گرفت. بعد از طی این مدت، جامد حاصل صاف شده و با آب مقطر شست‌وشو داده شد. و در نهایت در دمای ۴۰ °C خشک و به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ °C کلسینه شد [۴۹]. به منظور تهیه‌ی مزوپور عامل‌دار SBA-15-NH<sub>2</sub> سوسپانسیونی از اختلاط ۳۰ ml تولوئن فاقد آب، ۱ ml از ۳-تری اتوکسی سیلان-پروپیل آمین و ۱ g مزوپور SBA-15 تهیه و به مدت ۱۵ ساعت تحت رفلکس گرما داده شد. بعد از صاف کردن و شست و شو با استون، جامد حاصل از شب تا صبح در خلاء در دمای اتاق خشک گردید [۳۷].

طیف FT-IR مربوط به مزوپور سیلیکای عامل دار شده و بدون عامل در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. طیف مربوط به این دو ترکیب نوارهای شاخصی دارد که نوار در حدود ۱۰۹۰ و ۴۶۵ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن Si-O-Si، ۸۰۶ cm<sup>-1</sup> مربوط به Si-O، ۳۴۲۹ و ۹۶۲ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی Si-OH است، نوار طیفی ۱۶۲۶ cm<sup>-1</sup> نیز ارتعاش کششی گروه C=O مربوط به سورفاکتانت باقی مانده در مزوپور بعد از کلسینه شدن را نشان می‌دهد. ترکیب SBA-15-NH<sub>2</sub> با نوارهای طیفی ۲۹۳۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به C-H و C-H<sub>2</sub>، ۱۵۴۹ و ۱۴۸۳ cm<sup>-1</sup> مربوط به N-H از SBA-15 متمایز شده است [۵۰، ۵۱].





شکل ۳-۱: طیف FT-IR مربوط به مزوپور سیلیکای SBA-15 و SBA-15-NH<sub>2</sub>

### ۳-۴ روش آماده سازی و مشخصه یابی الکترودها

ابتدا الکتروده GC روی پارچه‌ی آغشته به دوغاب ذرات آلومینا با قطر کمتر از  $0.5 \mu\text{m}$  تا رسیدن به سطح آینه‌ای پولیش داده شد. سپس الکتروده با آب مقطر و اتانول شسته شد تا الکتروده از ذرات آلومینای باقی مانده تمیز گردید. سپس به مدت ۵ دقیقه در آن در دمای  $70^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا سطح الکتروده کاملاً خشک گردید. سپس مراحل زیر برای ساخت الکترودهای اصلاح شده انجام شد.

#### ۳-۴-۱ الکتروده کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله‌ی کربنی (GC/MWCNT<sub>s</sub>)

۱۰/۰ mg از MWCNT<sub>s</sub> در ۱۰ ml DMF به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک پراکنده شد تا یک سوسپانسیون سیاه با غلظت  $1/0 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$  به دست آمد.  $5/0 \mu\text{L}$  از سوسپانسیون با میکرو پیپت برداشته و در سطح الکتروده قطره گذاری شد. سپس زیر لامپ ۱۰۰ W با فاصله‌ی ۸ cm تا خشک شدن کامل قرار گرفت.

۳-۴-۲ الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله کربنی و مزوپور SBA-15-NH<sub>2</sub>

### و نفیون (GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>)

۱۰ mg مزوپور SBA-15-NH<sub>2</sub> با ۱۰/۰ ml محلول SDS ۱/۰٪ مخلوط و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک پراکنده شد. سپس ۵ μL از این سوسپانسیون با ۵ μL نفیون ۰/۵٪ در یک ویال کوچک مخلوط و به مدت ۵ دقیقه در حمام اولتراسونیک پراکنده شد. در نهایت ۵ μL از سوسپانسیون مزوپور، SDS و نفیون در سطح الکتروکربن GC/MWCNT<sub>s</sub> قطره گذاری و زیر لامپ ۱۰۰ W (همان طور که قبلاً توضیح داده شد) خشک گردید.

الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله کربنی و مزوپور بدون عامل SBA-15 و نفیون نیز به همین روش ساخته شد با این تفاوت که به جای SBA-15-NH<sub>2</sub> از SBA-15 استفاده گردید و با نام اختصاری GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA نشان گذاری گردید.

۳-۴-۳ الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو لوله کربنی، SBA-15-NH<sub>2</sub>، نفیون

### و بیسموت (GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub> /Bi)

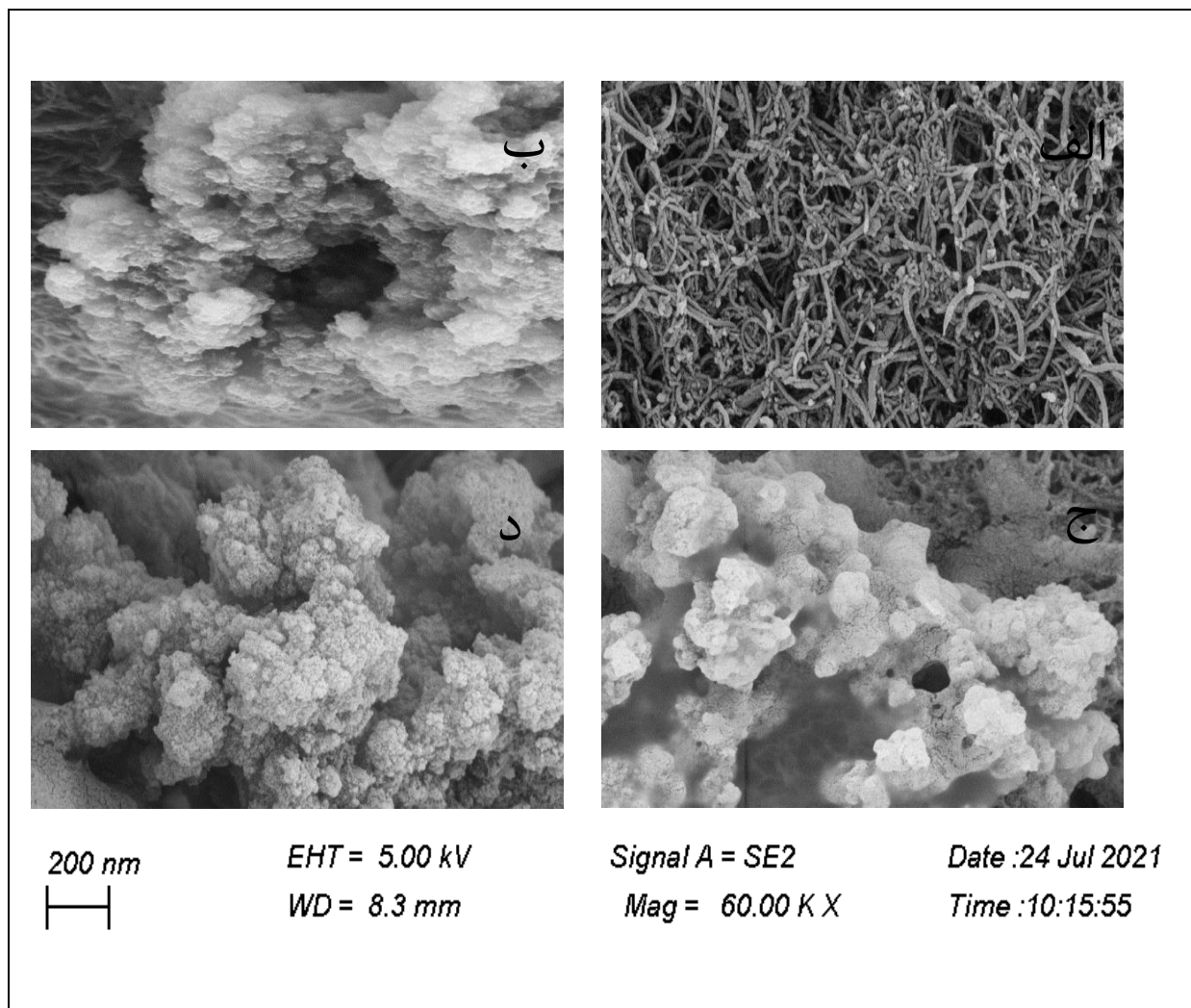
الکتروکربن GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub> در محلول بافر استاتی با pH = ۵ حاوی یون بیسموت (III) با غلظت  $2 \frac{mg}{L}$  قرار داده شد. سپس با اعمال پتانسیل ثابت ۱/۴ V- به مدت ۱۲۰ s به الکتروکربن کار (نسبت به مرجع Ag/AgCl)، بیسموت در سطح الکتروکربن نشست، این الکتروکربن به اختصار GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub> /Bi نامیده شد. در تمامی آزمایش‌ها به منظور افزایش پایداری الکتروکربن در اندازه گیری‌های تکراری و پی در پی، محلول نمونه نیز حاوی  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) می‌باشد.

### ۳-۴-۴ بررسی مورفولوژی سطح الکتروود

جهت آگاهی از مورفولوژی سطح الکتروودها و بررسی تغییرات ایجاد شده در سطوح بعد از اصلاح الکتروودها از تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)<sup>۱</sup> استفاده شد که نتایج آن در شکل ۳-۲ با بزرگنمایی یکسان گزارش گردید. تصویر الف رشته‌های MWCNTs در سطح الکتروود GC نشان می‌دهد. از مقایسه‌ی تصویر (ب) با تصویر (ج) تفاوت در ساختار مزوپور SBA و SBA-NH<sub>2</sub> مشاهده می‌شود، به وضوح دیده می‌شود که حفره‌ی SBA-NH<sub>2</sub> کوچکتر از حفره‌ی SBA است و این مسئله نشان از سنتز درست این دو ماده می‌باشد. مقایسه‌ی تصویر (د) با تصویر (ج) نشان می‌دهد که یون بیسموت (III) کاملاً سطح الکتروود را پوشانده است و هر چهار الکتروود به درستی تهیه شده‌اند.

---

1- Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)



شکل ۳-۲: تصاویر FE-SEM الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی. تصویر (الف) الکتروُد GC/MWCNTs، تصویر (ب) الکتروُد GC/MWCNTs/SBA، تصویر (ج) الکتروُد GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub> و تصویر (د) الکتروُد GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi می‌باشد.

### ۳-۴-۵ رفتار ولتامتری انواع الکترودهای اصلاح شده

هر یک از الکترودهای اصلاح شده در محلول آنالیت حاوی ۲ ml بافر استاتی pH = ۴/۵،  $300 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد و ولتاموگرام و جریان برهنه سازی حاصل از آن با روش DPASV با اعمال پتانسیل تغلیظ  $1/1$  mV-، زمان پیش تغلیظ (در تمام مدت پیش تغلیظ محلول با استیرر هم‌زده شد) ۳۰۰ ثانیه، زمان سکون ۱۰ ثانیه، ارتفاع پالس  $0/09$  V، سرعت اسکن  $20 \frac{mV}{s}$  در پنجره

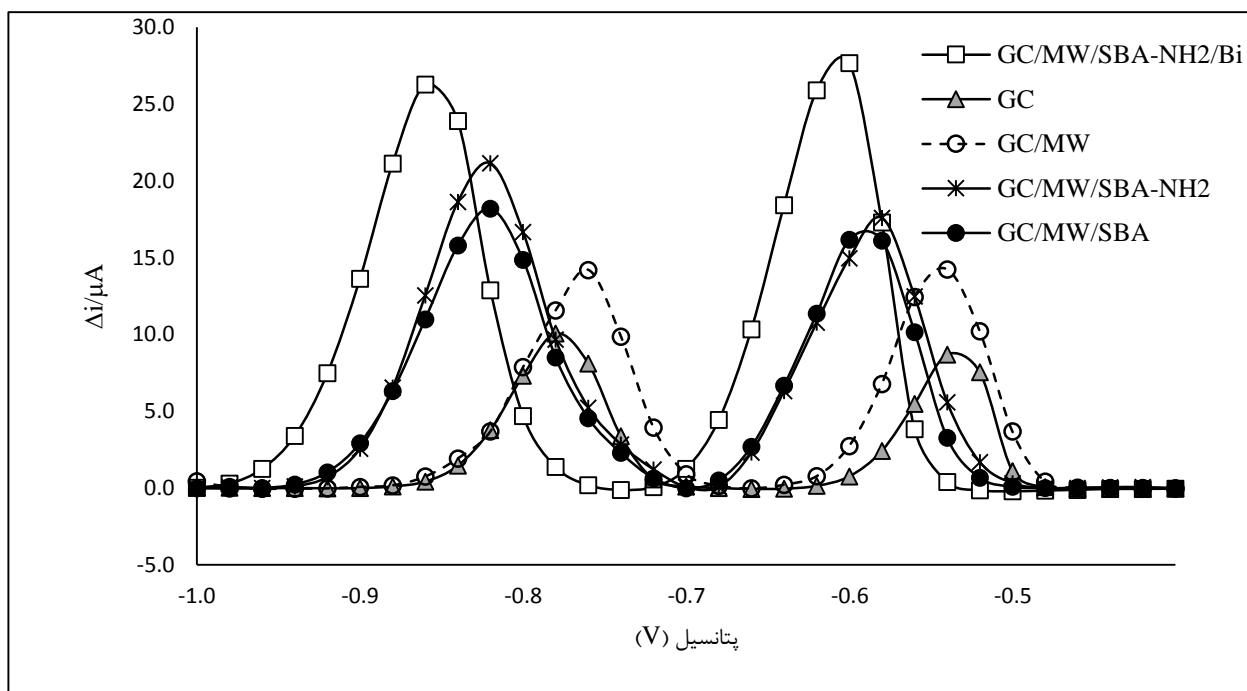
پتانسیل ۱/۰- تا ۷/۴-۰ ثبت شد. سیگنال مربوط به محلول شاهد نیز به همین صورت ثبت گردید با این تفاوت که در محلول شاهد یون‌های آنالیت حضور نداشت. اختلاف بین سیگنال آنالیت و سیگنال شاهد سیگنال تجزیه ای است که مقدار آن در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۲ گزارش شده است.

با مقایسه‌ی سیگنال حاصل از الکترودهای اصلاح شده (شکل ۳-۳)، می‌توان به این نتیجه رسید که الکترودهای GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi بیشترین حساسیت را به یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) دارد که دلایل اصلی آن تخلخل بالای مزوپور عامل دار، تاثیر آن در افزایش سطح الکتروده [۳۷] و جذب بیش‌تر یون‌های فلزی هدف در مرحله‌ی پیش تغلیظ، کاتیون‌خواهی نفیون [۳۳] و افزایش سایت‌های فعال در حضور بیسموت و تشکیل آلیاژ با بیسموت [۵۲] می‌باشد. بنابراین از الکتروده GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم در تمام مراحل بعدی استفاده شده است. در این شکل یک جا به جایی به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر نیز برای الکترودهای GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>، GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA و GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi و GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi دیده می‌شود. که احتمالاً به دلیل برهم کنش کولونی [۳۵] متفاوت این الکترودها (در مقایسه با GC) با یون‌های آنالیتی جمع شده در سطح الکتروده بوده و در نهایت باعث منفی‌تر شدن پتانسیل اکسایش عناصر هدف نسبت به الکتروده GC شده است.

جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی رفتار انواع الکترودها

نوع الکتروده	سیگنال تجزیه ای* یون کادمیم μA/(II)	سیگنال تجزیه‌ای* یون سرب (II) μA
GC	۸/۷۰	۱۰/۰۷
GC/MWCNT <sub>s</sub>	۱۴/۲۴	۱۴/۲۰
GC/MWCNT <sub>s</sub> /SBA	۱۶/۱۷	۱۸/۲۰
GC/MWCNT <sub>s</sub> /SBA-NH <sub>2</sub>	۱۷/۶۰	۲۱/۱۵
GC/MWCNT <sub>s</sub> /SBA-NH <sub>2</sub> /Bi	۲۷/۶۸	۲۶/۲۸

\* میانگین سه اندازه‌گیری تکراری



شکل ۳-۳: ولتاموگرام پالس تفاضلی برای محلول‌های سرب و کادمیوم با غلظت  $300 \frac{\mu g}{L}$ ، بافر استاتی  $pH = 4.5$ ، زمان پیش تغلیظ  $300 s$ ، پتانسیل پیش تغلیظ  $11V$  و سرعت روبش  $20 \frac{mV}{s}$ .

### ۳-۵ بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر حساسیت روش

به منظور دست یابی به بهترین حساسیت و تکرارپذیری لازم است که اثر عوامل مختلف بر حساسیت روش بررسی گردد. این پارامترها شامل دو دسته‌ی کلی پارامترهای مربوط به اصلاح الکتروود و پارامترهای مربوط به اندازه گیری‌های ولتامتری است. در ابتدا پارامترهای مربوط به اصلاح الکتروود مورد بررسی قرار خواهند گرفت. به دلیل اینکه متغیرها مستقل از هم بوده و بر هم تاثیری ندارند از روش یک متغیر در یک زمان ۱ برای رسیدن به این هدف استفاده شده است. در این روش تمامی متغیرها ثابت در نظر گرفته می‌شود و فقط پارامتری که باید

بهینه شود متغیر است. نحوه‌ی تهیه‌ی محلول‌های نمونه و شاهد و روش ثبت ولتاموگرام مربوط به آن‌ها برای بررسی پارامترهای موثر بر حساسیت روش، به صورت زیر است:

جهت تهیه‌ی محلول حاوی آنالیت (محلول نمونه)، ۲ ml بافر استاتی با  $\text{pH} = 5$ ، ۱/۰ ml محلول  $\frac{0.5}{L} \text{mg}$  سرب (II)، ۱/۰ ml محلول  $\frac{0.5}{L} \text{mg}$  کادمیم (II) و ۱/۰ ml محلول  $\frac{1.0}{L} \text{mg}$  بیسموت (III) در یک بالن حجمی ۱۰ ml ریخته و با آب مقطر تا خط نشان به حجم رسید سپس محتویات بالن به سل الکتروشیمیایی منتقل گردید. به منظور تهیه‌ی محلول شاهد، ۲ ml بافر استاتی با  $\text{pH} = 5$  در یک بالن حجمی ۱۰ ml ریخته شد و تا خط نشان بالن با آب مقطر به حجم رسید.

جهت اندازه گیری جریان‌های برهنه سازی در محلول نمونه، الکتروود GC/MW/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi در سل الکتروشیمیایی حاوی یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) قرار داده شد. تکنیک DPASV با پتانسیل تغلیظ V ۱/۰- به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) و سپس ۱۰ ثانیه ساکن ماندن محلول، در پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۰/۴ V- (با ارتفاع پالس ۰/۱ V و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، اعمال شده و ولتاموگرام آن ثبت گردید. ولتاموگرام محلول شاهد نیز به همین روش ثبت شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود.

هر آزمایش سه بار انجام شده و میانگین شدت سیگنال برای سرب و کادمیم در محلول‌های شاهد و نمونه ثبت گردید و اختلاف آن‌ها به‌عنوان سیگنال تجزیه‌ای یادداشت شد. تمام آزمایش‌ها در دمای اتاق انجام گرفته است.

### ۳-۵-۱ بهینه سازی پارامترهای مربوط به اصلاح الکتروود

#### ۳-۵-۱-۱ بررسی اثر غلظت مزوپور SBA-15-NH<sub>2</sub>

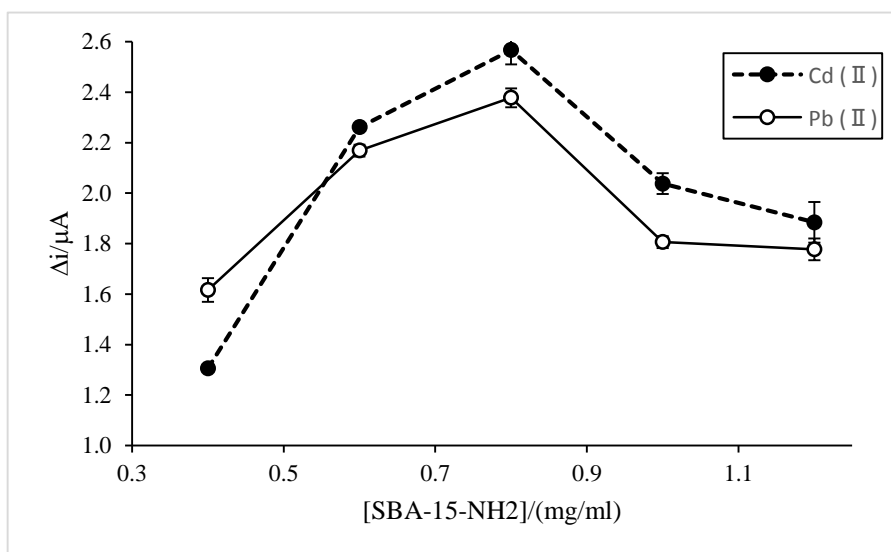
مزوپور سیلیکا ماده‌ای بسیار متخلخل با منافذ استوانه‌ای، جداره‌های ضخیم و سطح زیاد است که استفاده از آن برای افزایش حساسیت و اصلاح الکتروودها [۳۰] رایج شده است. به دلیل استفاده از این مزوپور در این پروژه و تاثیر آن بر حساسیت الکتروود، اثر غلظت مزوپور SBA-15-NH<sub>2</sub> استفاده شده برای تهیه‌ی الکتروود، در دامنه‌ی

غلظتی ۰/۴ تا  $\frac{1}{2} \frac{mg}{mL}$  مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با همان روشی که در بخش (۳-۴-۳) توضیح داده شد، با  $\frac{1}{10} \frac{mg}{mL}$  MWCNT<sub>s</sub>، ۱/۵٪، ۱/۰٪ SDS و  $\frac{2}{10} \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) و غلظت‌های مختلف مزوپور SBA-15-NH<sub>2</sub> ساخته شد. پس از آن الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲ ml بافر استاتی با  $pH = 5/0$ ،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت  $1/0 V$  - به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه سازی در پنجره پتانسیل  $1/0 V$  - تا  $0/4 V$  - (با ارتفاع پالس  $0/1 V$  و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $0/62 V$  - و  $0/86 V$  - در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۴ گزارش شده است. مطابق با شکل ۳-۴ افزایش غلظت SBA-15-NH<sub>2</sub> از  $0/4$  تا  $0/8 \frac{mg}{mL}$  باعث افزایش سیگنال تجزیه‌ای و در غلظت‌های بالاتر از  $0/8 \frac{mg}{mL}$  منجر به کاهش سیگنال تجزیه‌ای شده است. با توجه به این نکته که مزوپورسیلیکا ماده‌ای بسیار متخلخل و نارسانا می‌باشد، احتمالاً افزایش غلظت مزوپور از  $0/4$  تا  $0/8 \frac{mg}{mL}$  منجر به افزایش سایت‌های فعال الکتروود و افزایش سطوح جذب برای یون‌های بیسموت (III) و یون‌های آنالیت و در نهایت افزایش سیگنال شده است، به این معنی که تخلخل مزوپور بر اثر نارسانایی آن غلبه کرده است. در حالی که در غلظت‌های بالاتر، اثر نارسانایی مزوپور سیلیکا نسبت به تخلخل آن نقش مهم‌تری داشته و سیگنال تجزیه‌ای را کاهش داده است، کاهش پایداری مکانیکی (کاهش چسبندگی) سطح الکتروود نیز دلیل دیگری برای کاهش سیگنال تجزیه‌ای در غلظت‌های بالاتر از  $0/8 \frac{mg}{mL}$  می‌باشد [۳۵]. با توجه به این نتایج، غلظت  $0/8 \frac{mg}{mL}$  از مزوپور SBA-15-NH<sub>2</sub> به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.



جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت SBA-15-NH<sub>2</sub>

غلظت (mg/ml) مزوپور سیلیکای SBA-15-NH <sub>2</sub>	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم μA / (II)	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب μA / (II)
۰/۴	۱/۳	۱/۶
۰/۶	۲/۳	۲/۲
۰/۸	۲/۶	۲/۴
۱/۰	۲/۰	۱/۸
۱/۲	۱/۹	۱/۸



شکل ۳-۴: اثر غلظت SBA-15-NH<sub>2</sub> بر جریان آندی حاصل از محلول ۵۰ μg/L یون‌های سرب و کادمیم در شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود: MWCNTs ۱/۰ mg/ml، نفیون ۰/۵٪، SDS ۱/۰٪ و ۲/۰ mg/L یون بیسموت (III). شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: ۲ mL بافر استاتی pH = ۵/۰، زمان پیش‌تغلیظ ۲۴۰s، پتانسیل پیش‌تغلیظ -۱/۰V، سرعت روبش ۱۰ mV/s و ارتفاع پالس ۱۰۰ mV.

### ۳-۵-۱-۲ بررسی اثر غلظت یون بیسموت (III)

تأثیر غلظت یون بیسموت (III) مورد استفاده در اصلاح الکتروود، بر جریان‌های برهنه‌سازی در دامنه

غلظتی ۰ تا ۵ mg/L از یون بیسموت (III) با روش زیر مورد بررسی قرار گرفت:

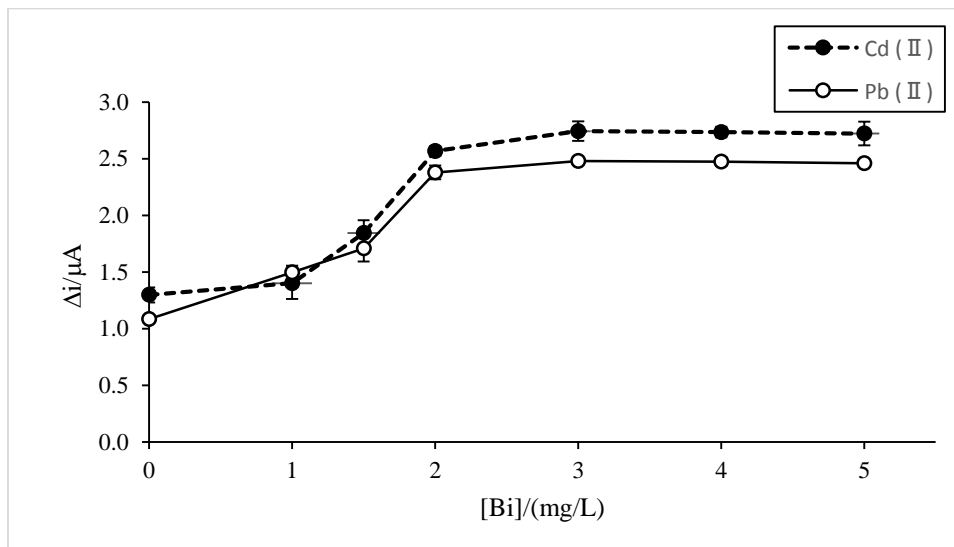
الکتروود GC/MWCNT/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با همان روشی که در بخش (۳-۴-۳) توضیح داده شد، با استفاده از

MWCNT ۱/۰ mg/ml، نفیون ۰/۵٪، SDS ۱/۰٪ و SBA-NH<sub>2</sub> ۰/۸ mg/ml و غلظت‌های مختلف یون بیسموت (III)

ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲ ml بافر استاتی با  $\text{pH} = 5/0$ ،  $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت  $V = 1/0$  - به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه سازی در پنجره پتانسیل  $1/0$  - تا  $V = 0/4$  - (با ارتفاع پالس  $V = 0/1$  و سرعت اسکن  $10 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ )، ثبت گردید. اندازه گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $0/62$  - و  $V = 0/86$  - در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۴ و نمودار ۳-۵ گزارش شده است. شکل ۳-۵ نشان می‌دهد که افزایش غلظت بیسموت از  $0/0$  تا  $3/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  منجر به افزایش جریان برهنه سازی هر دو آنالیت شده اما در غلظت‌های بالاتر از  $3/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  بیسموت از  $3/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  تا  $5/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  منجر به افزایش سیگنال تجزیه‌ای یون بیسموت (III) از  $0/0$  تا  $3/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  منجر به افزایش هسته زایی بیسموت در سطح الکتروود، افزایش تشکیل آلیاژ با یون‌های آنالیت و در نتیجه افزایش سیگنال برهنه سازی شده است. ثابت شدن سیگنال تجزیه‌ای نیز به دلیل تشکیل لایه‌ی ضخیمی از بیسموت در سطح الکتروود و اشباع سطح است [۵۲]. بنابراین غلظت  $3/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  از یون بیسموت (III) به عنوان پارامتر بهینه انتخاب و در آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت یون بیسموت (III)

سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / ( $\mu\text{A}$ )	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / ( $\mu\text{A}$ )	غلظت یون بیسموت (III) / ( $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$ )
۱/۱	۱/۳	۰/۰
۱/۵	۱/۴	۱/۰
۱/۷	۱/۸	۱/۵
۲/۴	۲/۶	۲/۰
۲/۵	۲/۷	۳/۰
۲/۵	۲/۷	۴/۰
۲/۵	۲/۷	۵/۰



شکل ۳-۵: اثر غلظت یون بیسموت (III) بر جریان آنودی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم تحت شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود:  $10 \frac{mg}{mL}$  MWCNT<sub>s</sub>، نفیون ۰/۵٪، SDS ۱/۰٪ و  $0/8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>. شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: ۲ mL بافر استاتی با pH = ۵/۰، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ ۱/۰ V-، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس ۱۰۰ mV.

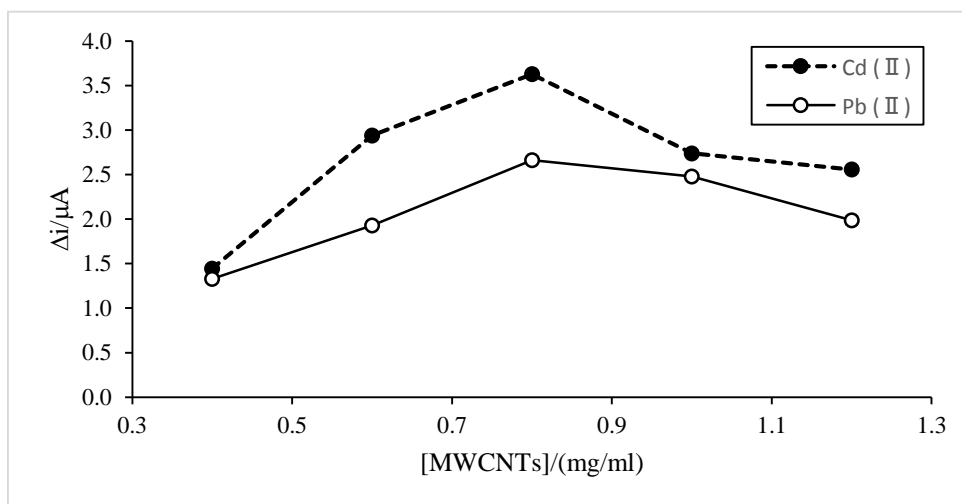
### ۳-۱-۵-۳ بهینه‌سازی غلظت MWCNT<sub>s</sub>

غلظت MWCNT<sub>s</sub> از دیگر عوامل تاثیر گذار بر حساسیت روش است که معمولاً برای افزایش سطح موثر الکتروود و تسریع واکنش‌های الکتروودی (به دلیل خواص الکتروکاتالیستی آن در واکنش‌های اکسایش کاهش) [۵۳] مورد استفاده قرار می‌گیرد بنابراین غلظت آن در محدوده‌ی ۰/۴ تا  $1/2 \frac{mg}{mL}$  بررسی شد. الکتروود SBA-NH<sub>2</sub>/GC/MWCNT<sub>s</sub>/Bi با روش ارائه شده در بخش (۳-۴-۳) با نفیون ۰/۵٪، SDS ۱/۰٪، SBA-NH<sub>2</sub>  $0/8 \frac{mg}{mL}$ ،  $10 \frac{mg}{mL}$  یون بیسموت (III) و غلظت‌های مختلف MWCNT<sub>s</sub> ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲ ml بافر استاتی با pH = ۵/۰،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت ۱/۰ V- به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی در پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۰/۴ V- (با ارتفاع پالس ۰/۱ V و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه‌گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های

آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0.62$  و  $0.88$  V در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج در جدول ۳-۵ و نمودار ۳-۶ گزارش شده است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت MWCNT<sub>s</sub> از  $0.4$  تا  $0.8 \frac{mg}{mL}$  باعث افزایش جریان برهنه سازی، اما غلظت‌های بالاتر از  $0.8 \frac{mg}{mL}$  منجر به کاهش جریان برهنه سازی شده است. در واقع افزایش غلظت MWCNT<sub>s</sub> تا  $0.8 \frac{mg}{mL}$  باعث افزایش سطح موثر الکتروود گردیده است. اما در غلظت‌های بالاتر از  $0.8 \frac{mg}{mL}$ ، با زیاد شدن جریان پس زمینه سیگنال تجزیه‌ای کاهش یافته است. بنابراین غلظت  $0.8 \frac{mg}{mL}$  به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در آزمایش‌ها بعدی  $0.8 \frac{mg}{mL}$  مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت MWCNT<sub>s</sub>

سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / $\mu A$	غلظت MWCNT <sub>s</sub> ( $\frac{mg}{mL}$ )
۱/۳	۱/۴	۰/۴
۱/۹	۲/۹	۰/۶
۲/۷	۳/۶	۰/۸
۲/۵	۲/۷	۱/۰
۲/۰	۲/۶	۱/۲



شکل ۳-۶: اثر غلظت MWCNTS بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود: نفیون ۵٪، SDS ۱٪، SBA-NH<sub>2</sub>  $0.8 \frac{mg}{mL}$  و  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III). شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: ۲ ml بافر استاتی با  $pH = 5.0$ ، زمان پیش‌تغلیظ ۲۴۰ s، پتانسیل پیش‌تغلیظ  $-1.0 V$ ، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس  $100 mV$ .

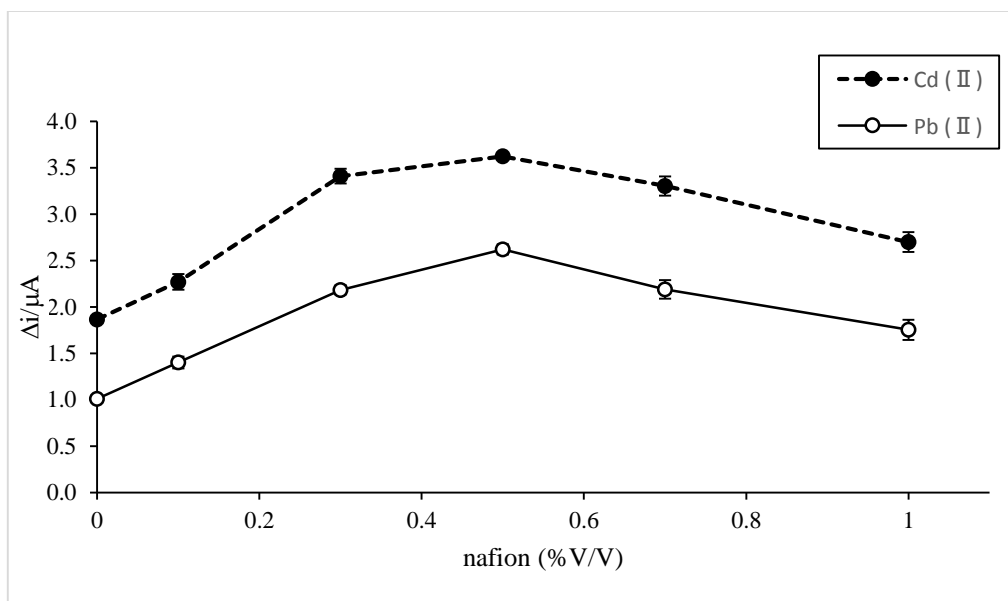
### ۳-۵-۱-۴ بهینه‌سازی غلظت نفیون

در این پروژه دلیل اصلی استفاده از نفیون در ساختار الکتروود افزایش ثبات مکانیکی (افزایش چسبندگی به سطح الکتروود) مزوپور سیلیکا و افزایش پیش‌تغلیظ یون‌های آنالیت در سطح الکتروود است. بنابراین غلظت (درصد حجمی / حجمی) نفیون استفاده شده از جمله پارامترهای تاثیرگذار بر پایداری و حساسیت الکتروود است و باید بررسی شود. به این منظور غلظت‌های ۰٪ تا ۱۰٪ نفیون با رقیق کردن مقدار کافی از نفیون ۵٪ در اتانول تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. الکتروود GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) با SDS ۱٪، SBA-NH<sub>2</sub>  $0.8 \frac{mg}{mL}$ ، MWCNTs  $0.8 \frac{mg}{mL}$  و  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) و غلظت‌های مختلف نفیون ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲ ml بافر استاتی با  $pH = 5.0$  و  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت  $-1.0 V$  به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح

الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام در پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۰/۴ V- (با ارتفاع پالس ۷ V و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های ۰/۶۲- و ۰/۸۶ V- در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۷ گزارش گردید. بررسی نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت نفیون از ۰ تا ۰/۵٪ منجر به افزایش جریان‌های برهنه سازی و غلظت‌های بالای ۰/۵٪ منجر به کاهش جریان شده است. دلیل افزایش جریان در اثر افزایش غلظت نفیون (تا ۰/۵٪)، افزایش پایداری سطح الکتروود و افزایش جذب یون‌های آنالیت (جذب یون‌های آنالیت در سطح غشای تبادل گر کاتیونی نفیون) [۵۴] است. کاهش جریان در غلظت‌های بالاتر از ۰/۵٪ احتمالاً به دلیل غلبه‌ی نیروهای انقباضی و ایجاد ترک در فیلم نفیون و عدم توانایی آن در نگه داشتن یون‌های آنالیت در سطح الکتروود است [۵۵]. بنابراین غلظت ۰/۵٪ نفیون به عنوان مقدار بهینه انتخاب و آزمایش‌های بعد مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت نفیون

سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم $\mu A$ / (II)	غلظت ( $\frac{V}{V}$ ) نفیون
$1/0 \pm 0/02$	$1/9 \pm 0/04$	۱/۰
$1/4 \pm 0/06$	$1/3 \pm 0/08$	۰/۱
$2/2 \pm 0/05$	$3/4 \pm 0/08$	۰/۳
$2/6 \pm 0/06$	$3/6 \pm 0/03$	۰/۵
$2/2 \pm 0/10$	$3/3 \pm 0/10$	۰/۷
$1/8 \pm 0/11$	$2/7 \pm 0/11$	۱/۰



شکل ۳-۷: اثر غلظت نفیون بر جریان آنودی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود:  $MWCNT_s$   $0.08 \frac{mg}{mL}$ ،  $SDS$   $1\%$  و  $SBA-NH_2$   $0.08 \frac{mg}{mL}$ ،  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III). شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری:  $2 \text{ ml}$  بافر استاتی با  $pH = 5.0$ ، زمان پیش‌تغلیظ  $240 \text{ s}$ ، پتانسیل پیش‌تغلیظ  $-1.0 \text{ V}$ ، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس  $100 \text{ mV}$ .

### ۳-۵-۱-۵- بهینه‌سازی غلظت درصد SDS

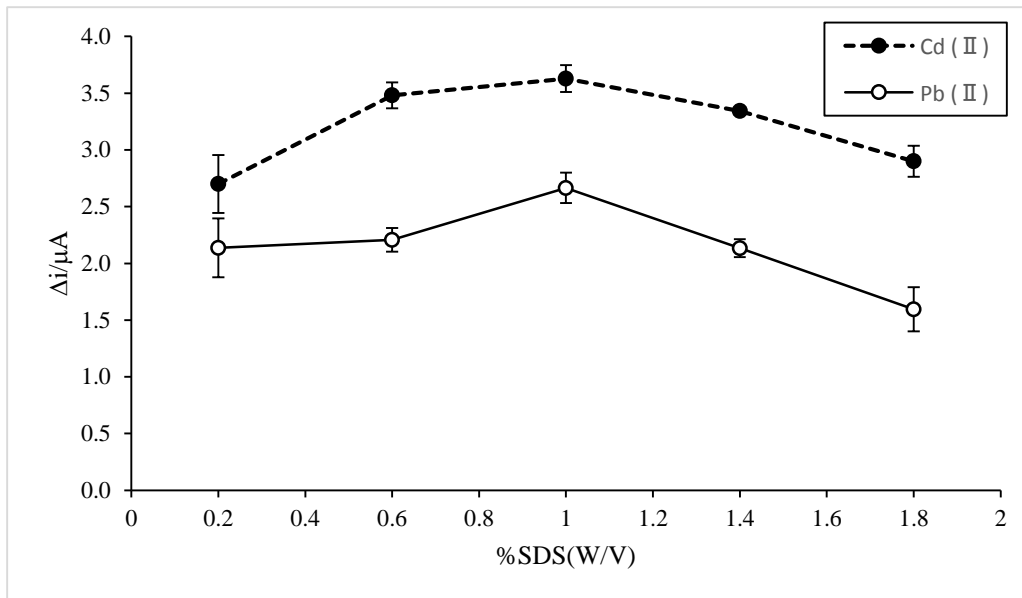
به منظور به دست آوردن یک سوسپانسیون پایدار و همگن و جلوگیری از ته‌نشینی یا تجمع نانوذرات سیلیکا [۵۶] از سورفکتانت (SDS) استفاده شد. بنابراین تاثیر غلظت آن در محدوده‌ی  $0.2\%$  تا  $1.8\%$  (وزنی / حجمی) بر جریان‌های برهنه‌سازی به این صورت مورد ارزیابی قرار گرفت: الکتروود  $GC/MWCNT_s/SBA-NH_2/Bi$  با نفیون  $0.05\%$   $SBA-NH_2$   $0.08 \frac{mg}{mL}$ ،  $MWCNT_s$   $0.08 \frac{mg}{mL}$  و  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) و غلظت درصد‌های مختلف SDS مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در  $10 \text{ ml}$  محلول نمونه حاوی  $2 \text{ ml}$  بافر استاتی با  $pH = 5.0$ ،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت  $-1.0 \text{ V}$  به مدت  $240$  ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع  $Ag/AgCl$ ، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از  $10$  ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی در پنجره پتانسیل  $-1.0$  تا  $-0.4 \text{ V}$  (با ارتفاع پالس  $0.1 \text{ V}$  و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه‌گیری در

محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0/62$  و  $0/88$  V در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۸ گزارش شد. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت SDS از  $0/2$  تا  $1/0\%$  مطلوب بوده و با افزایش جریان همراه هست در حالی که غلظت‌های بالاتر از  $1/0\%$  نامطلوب بوده و کاهش جریان را به همراه دارد. ، افزایش غلظت SDS از  $0/2$  تا  $0/6\%$  باعث پراکندگی بهتر ذرات سیلیکا و جلوگیری از تجمع آن شده و سطح موثر الکتروود را افزایش داده است. علاوه بر این، سورفاکتانت آنیونی SDS با یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) برهم‌کنش الکتروستاتیکی دارد، افزایش برهم‌کنش این یون‌ها با مولکول‌های SDS، باعث افزایش انتشار یون‌های آنالیت از محلول به سطح الکتروود و در نتیجه افزایش جریان می‌شود. در غلظت‌های نزدیک به  $1/0\%$  برهم‌کنش یون‌های آنالیت با مایسل دلیل افزایش انتشار به سطح الکتروود و افزایش جریان بوده است. در حالی که در غلظت‌های بالاتر از  $1/0\%$ ، فعل و انفعالات آگریز در اثر تجمع زنجیره‌های طولانی آلکیل مانع از انتشار یون‌های آنالیت به سطح الکتروود و در نتیجه کاهش جریان شده است [۵۷]. بنابراین غلظت SDS  $1/0\%$  به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در تمام آزمایش‌های بعد استفاده شد.

جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی غلظت SDS

غلظت SDS ( $\frac{W}{V}$ )	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu A$
0/2	2/7	2/1
0/6	3/5	2/2
1/0	3/6	2/7
1/4	3/3	2/1
1/8	3/0	1/6





شکل ۳-۸: اثر غلظت SDS بر جریان آنودی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود: MWCNT<sub>s</sub>  $0.8 \frac{mg}{mL}$ ،  $0.5\%$  نفیون،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III). شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: ۲ ml بافر استاتی با pH = ۵/۰، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ ۱/۰ V-، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس ۱۰۰ mV.

### ۳-۵-۲ بهینه‌سازی پارامترهای مربوط به اندازه‌گیری‌های ولتامتری

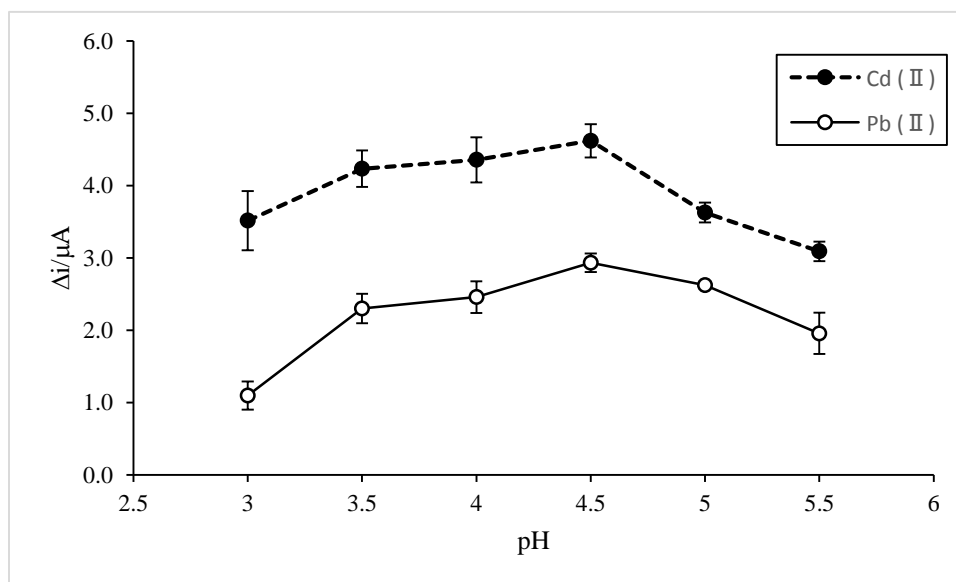
#### ۳-۵-۲-۱ بررسی اثر pH

به دلیل تاثیر زیاد pH بر عملکرد گروه‌های عاملی NH<sub>2</sub> موجود در سطح مزوپور و SDS و نفیون، اثر pH بر شدت جریان یون‌های آنالیت در محلول‌های بافر استاتی در محدوده‌ی ۳ تا ۶ به صورت زیر بررسی شد: ابتدا الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با نفیون  $0.5\%$ ، SDS  $1.0\%$ ،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  MWCNT<sub>s</sub> و  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲ ml بافر استاتی با pH در محدوده‌ی ۳ تا ۶،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت ۱/۰ V- به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی در پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۰/۴ V- (با ارتفاع پالس ۱ V و سرعت اسکن

$10 \frac{mV}{S}$ )، ثبت گردید. اندازه گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0.63$  و  $-0.86$  V در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۸ و نمودار ۳-۹ گزارش شده است. مطابق با این نتایج، به دنبال افزایش pH از ۳ تا ۴/۵ افزایش جریان اتفاق افتاده است که احتمالاً به دلیل کم‌تر شدن جذب رقابتی یون‌های هیدرونیوم با یون‌های فلزی هدف در سطح نفیون [۳۳] و سورفاکتانت SDS یا افزایش کوئوردیناسیون گروه‌های  $NH_2$  مزوپور با یون‌های آنالیت است [۳۷]. از طرفی pH بالای ۴/۵ منجر به کاهش جریان شده است چون ایجاد گروه‌های  $NH_3^+$  و  $OH_2^+$  در سطح مزوپور کم شده و سورفاکتانت آنیونی SDS به مقدار کافی توسط مزوپور جذب نشده است [۵۸]. بنابراین  $pH = 4/5$  به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی اثر pH

pH	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu A$
۳/۰	۳/۵	۱/۱
۳/۵	۴/۲	۲/۳
۴/۰	۴/۴	۲/۵
۴/۵	۴/۶	۲/۹
۵/۰	۳/۶	۲/۷
۵/۵	۳/۱	۲/۰



شکل ۳-۹: اثر pH بافر بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم تحت شرایط زیر:

شرایط اصلاح الکتروود:  $0.8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs،  $0.5\%$  نفیون،  $1\%$  SDS. شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: ۲ mL بافر استاتی، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ ۱۰ V-، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس ۱۰۰ mV.

### ۳-۲-۵-۳ بررسی اثر نوع بافر

با توجه به اهمیت نقش الکتروولیت حامل در واکنش‌های الکتروشیمیایی، علاوه بر بافر استاتی، بافر سیتراتی و فسفات‌ی نیز به صورت زیر مورد بررسی قرار گرفت:

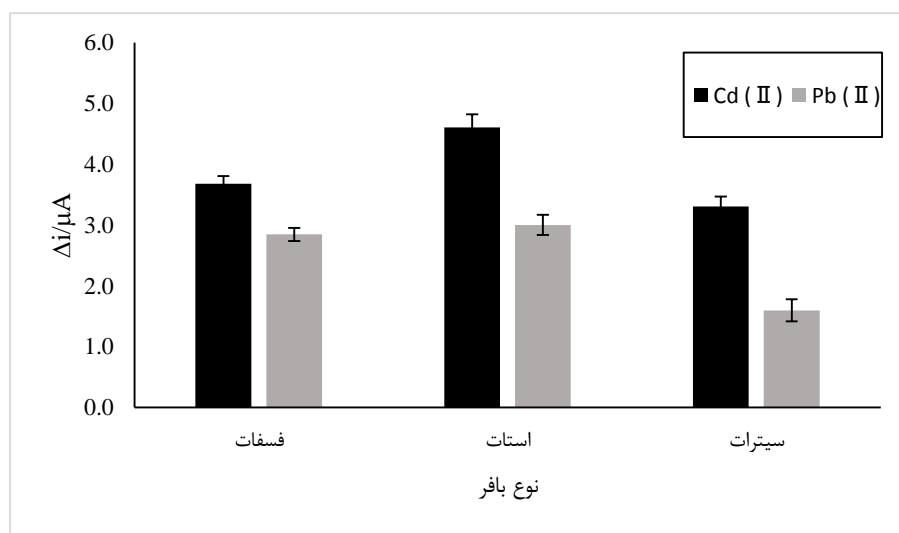
الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با نفیون  $0.5\%$ ،  $1\%$  SDS،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  MWCNT<sub>s</sub> و  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲ ml بافر (هر بار یک نوع بافر) با  $pH = 5.0$ ،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت ۱۰ V- به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه سازی در پنجره پتانسیل ۱۰ V- تا ۰.۴ V- (با ارتفاع پالس ۰.۱ V و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه‌گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول

شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0.63$  و  $0.7$  در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۹ و نمودار ۳-۱۰ گزارش شده است.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بافر استاتی نسبت به بافر فسفاتی و سیتراتی بیشترین سیگنال تجزیه‌ای را برای هر دو آنالیت ارائه می‌کند. کاهش سیگنال در اثر استفاده از بافر فسفاتی و سیتراتی ممکن است ناشی از ماسک کردن یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) توسط سیترات و فسفات باشد [۵۹، ۶۰، ۶۱ و ۶۲].

جدول ۳-۹: نتایج حاصل از بررسی اثر نوع بافر

نوع بافر	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم $\mu A/(II)$	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب $\mu A/(II)$
فسفاتی	۳/۷	۲/۸
استاتی	۴/۶	۲/۹
سیتراتی	۳/۳	۱/۶



شکل ۳-۱۰: اثر نوع بافر بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم با شرایطی که در زیر ذکر می‌شود:

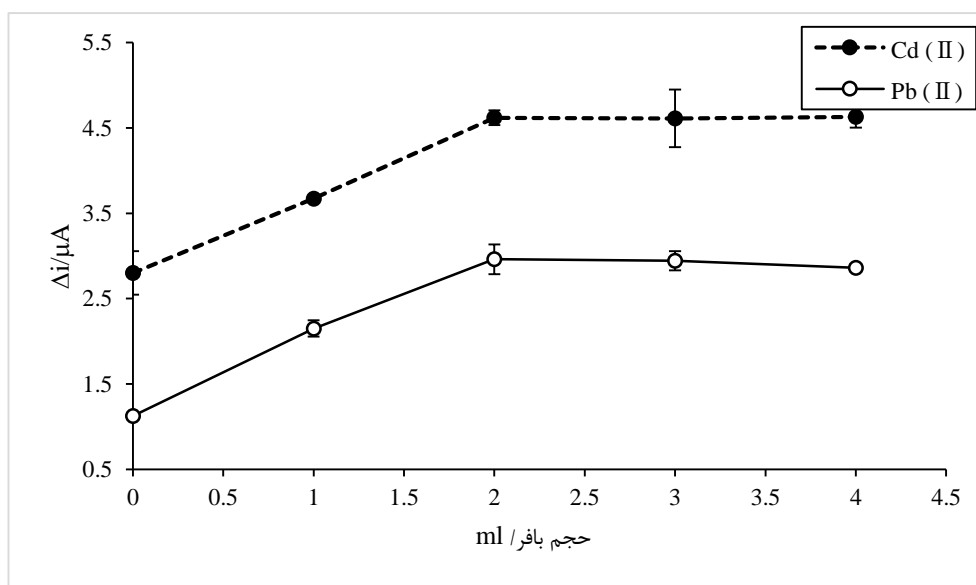
شرایط اصلاح الکتروود:  $0.8 \frac{mg}{ml}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0.8 \frac{mg}{ml}$  MWCNTs،  $0.5\%$  نفیون،  $1.0\%$  SDS. شرایط اندازه گیری‌های ولتامتری: ۲ ml بافر (فسفاتی یا استاتی یا سیتراتی) با pH = ۴/۵، زمان پیش تغلیظ ۲۴۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ  $0.10 V$ ، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس  $100 mV$ .

### ۳-۲-۵-۳ بررسی اثر حجم بافر

به دلیل تاثیر گذار بودن حجم بافر بر هدایت محلول، اثر حجم بافر از ۰/۰ تا ۴/۰ ml بافر استاتی با غلظت ۰/۱ M و pH = ۴/۵ با روشی که در ادامه توضیح داده می‌شود، مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با نفیون ۰/۵٪، SDS ۱/۰٪، ۰/۸  $\frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>، ۰/۸  $\frac{mg}{mL}$  MWCNT<sub>s</sub> و ۰/۸  $\frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی حجم‌های متفاوتی از بافر استاتی با غلظت ۰/۱ M و pH = ۴/۵ و ۵۰  $\frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و ۱۰۰  $\frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت ۱/۰ V- به مدت ۲۴۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه سازی در پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۰/۴ V- (با ارتفاع پالس ۰/۱ V و سرعت اسکن ۱۰  $\frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های ۰/۶۲- و ۰/۸۶ V- در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. مطابق با نتایج به دست آمده که در جدول ۳-۱۰ و نمودار ۳-۱۱ گزارش شده است، با افزایش حجم بافر تا مقدار ۲/۰ ml سیگنال تجزیه‌ای برای هر دو آنالیت افزایش یافته و سپس ثابت گردیده است. احتمالاً با افزایش حجم بافر هدایت محلول زیاده‌تر، مقاومت درونی آن کم‌تر و در نهایت سیگنال تجزیه‌ای زیاد شده است. بنابراین حجم ۲/۰ ml به عنوان مقدار بهینه انتخاب و در آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از بررسی اثر حجم بافر

حجم بافر (ml)	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / $\mu\text{A}$	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu\text{A}$
۰	۲/۸	۱/۱
۱	۳/۷	۲/۲
۲	۴/۶	۳/۰
۳	۴/۶	۲/۹
۴	۴/۶	۲/۹



شکل ۳-۱۱: اثر حجم بافر استاتی با غلظت ۰/۱ M و pH = ۴/۵ بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$  یون‌های سرب و کادمیم با شرایط زیر:

شرایط اصلاح الکتروود:  $0.18 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3/0 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  یون بیسموت (III)،  $0.18 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$  MWCNTs، ۰/۵٪ نفیون، ۱/۰٪ SDS، شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: حجم‌های مختلف بافر استاتی با غلظت ۰/۱ M و pH = ۴/۵، زمان پیش‌تغلیظ ۲۴۰ s، پتانسیل پیش‌تغلیظ ۱/۰ V-، سرعت روبش  $10 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  و ارتفاع پالس ۱۰۰ mV.

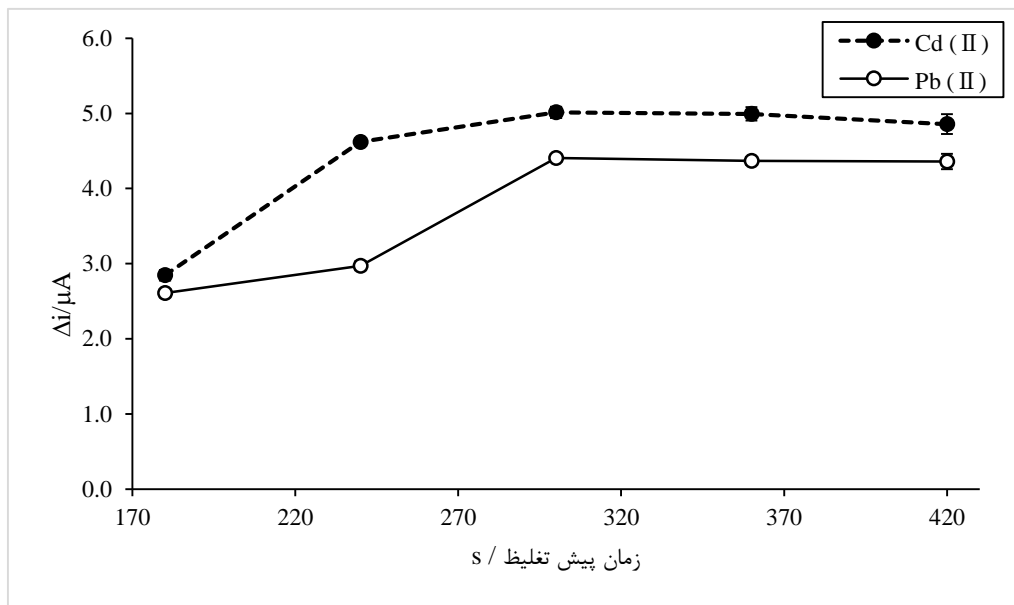
### ۳-۲-۵-۴ بررسی اثر زمان پیش‌تغلیظ

مدت زمان اعمال پتانسیل عامل مهمی در میزان پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی در سطح الکتروود و افزایش سیگنال تجزیه‌ای است و باید مورد ارزیابی قرار گیرد. به این منظور، الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با نفیون

۰/۵٪، ۱/۰٪ SDS، SBA-NH<sub>2</sub>  $\frac{mg}{mL}$  ۰/۸، MWCNT<sub>s</sub>  $\frac{mg}{mL}$  ۰/۸ و  $\frac{mg}{L}$  ۳/۰ یون بیسموت (III) با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲/۰ ml بافر استاتی با ۴/۵ = pH و  $\frac{\mu g}{L}$  ۵۰ یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $\frac{\mu g}{L}$  ۱۰۰ یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت ۱/۰ V- با مدت زمان‌های مختلف (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه سازی در پنجره پتانسیل ۱/۰- تا ۰/۴ V- (با ارتفاع پالس ۰/۱ V و سرعت اسکن  $\frac{mV}{s}$  ۱۰)، ثبت گردید. اندازه گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های ۰/۶۰- و ۰/۸۶ V- در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۱ و نمودار ۳-۱۲ گزارش شده است. مطابق با نتایج گزارش شده، با افزایش زمان پیش تغلیظ از ۱۸۰ تا ۳۰۰ s سیگنال تجزیه‌ای افزایش یافته است اما در زمان‌های بالاتر از ۳۰۰ s سیگنال ثابت شده است. افزایش سیگنال تا ۳۰۰ s به دلیل افزایش غلظت یون‌های فلزی در سطح و بهبود پیش تغلیظ آن‌ها رخ داده است. ثابت شدن سیگنال تجزیه‌ای در زمان‌های بالاتر از ۳۰۰ s در اثر اشباع سطح الکتروود می‌باشد. بنابراین زمان ۳۰۰ s به عنوان زمان بهینه‌ی پیش تغلیظ انتخاب و در آزمایش‌های بعدی استفاده شد.

جدول ۳-۱۱: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان پیش تغلیظ

سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / $\mu A$	زمان پیش تغلیظ (s)
۲/۶	۲/۸	۱۸۰
۳/۰	۴/۶	۲۴۰
۴/۴	۵/۰	۳۰۰
۴/۴	۵/۰	۳۶۰
۴/۴	۴/۸	۲۴۰



شکل ۳-۱۲: اثر زمان پیش تغلیظ بر جریان آنودی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایطی که در زیر ارائه می‌شود.

شرایط اصلاح الکتروود: ۲ mL بافر استاتی با  $pH=4.5$ ،  $SBA-NH_2$   $0.8 \frac{mg}{mL}$ ،  $0.8 \frac{mg}{mL}$  یون بیسموت (III)،  $MWCNTs$   $0.8 \frac{mg}{mL}$ ،  $0.5\%$  نفیون،  $1\%$  SDS. شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: پتانسیل پیش تغلیظ  $1.0 V$ ، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس  $100 mV$ .

### ۳-۲-۵ بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ

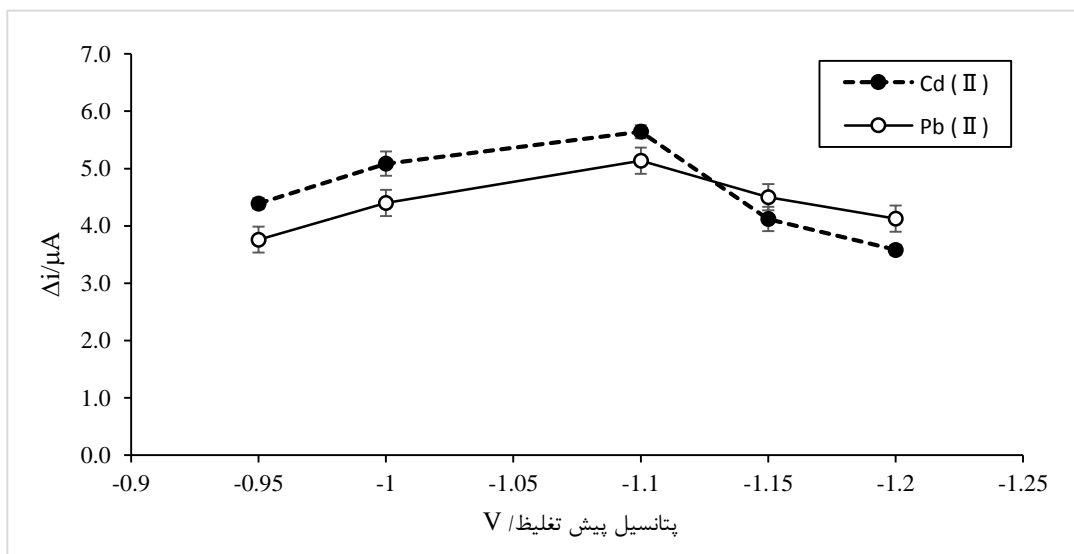
عامل دیگری که در افزایش پیش تغلیظ یون‌های فلزی در سطح الکتروود موثر است پتانسیل پیش تغلیظ می‌باشد به دلیل اینکه پتانسیل پیش تغلیظ باید منفی‌تر از پتانسیل کاهش یون‌های آنالیت باشد، پتانسیل پیش تغلیظ در دامنه‌ی  $0.95 V$  تا  $1.20 V$  مورد ارزیابی قرار گرفت. الکتروود  $GC/MWCNTs/SBA-NH_2/Bi$  با نفیون  $0.5\%$ ،  $SBA-NH_2$   $0.8 \frac{mg}{mL}$ ،  $MWCNTs$   $0.8 \frac{mg}{mL}$  و  $0.8 \frac{mg}{mL}$  یون بیسموت (III) مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در  $10 ml$  محلول نمونه حاوی  $2.0 ml$  بافر استاتی با  $pH=4.5$ ،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل‌های ثابت در بازه‌ی ذکر شده به مدت  $300$  ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع  $Ag/AgCl$ ، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از  $10$  ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی در پنجره پتانسیل  $1.0 V$  تا  $0.4 V$  (با ارتفاع پالس  $1 V$  و سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه‌گیری در محلول شاهد نیز به همین



طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه سازی سرب و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0/62$  و  $-0/86$  V در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده (سیگنال‌های تجزیه‌ای) از این آزمایش در جدول ۳-۱۲ و نمودار ۳-۱۳ آورده شده است. مطابق با نتایج به دست آمده منفی تر شدن پتانسیل از  $-0/95$  تا  $-1/1$  V موجب تشدید کاهش یون های فلزی، افزایش میزان پیش تغلیظ و افزایش سیگنال تجزیه‌ای شده است. اما در پتانسیل‌های منفی تر حباب‌های هیدروژن تولید شده به یون‌های فلزی انباشته شده در سطح صدمه زده [۵۲] و سیگنال تجزیه‌ای را کاهش می‌دهد. بنابراین پتانسیل  $-1/1$  V (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید و در آزمایش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۱۲: نتایج حاصل از بررسی اثر پتانسیل پیش تغلیظ

پتانسیل پیش تغلیظ (V)	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم ( $\mu A / (II)$ )	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب ( $\mu A / (II)$ )
$-0/95$	۴/۴	۳/۸
$-1/00$	۵/۱	۴/۴
$-1/10$	۵/۶	۵/۱
$-1/15$	۴/۱	۴/۵
$-1/20$	۳/۶	۴/۱



شکل ۳-۱۳: اثر پتانسیل پیش تغلیظ بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود: ۲ ml بافر استاتی pH = ۴/۵،  $0.08 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0.08 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs، ۰/۵٪ نفیون، ۱/۰٪ SDS. و شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: زمان پیش تغلیظ ۳۰۰ s، سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$  و ارتفاع پالس ۱۰۰ mV.

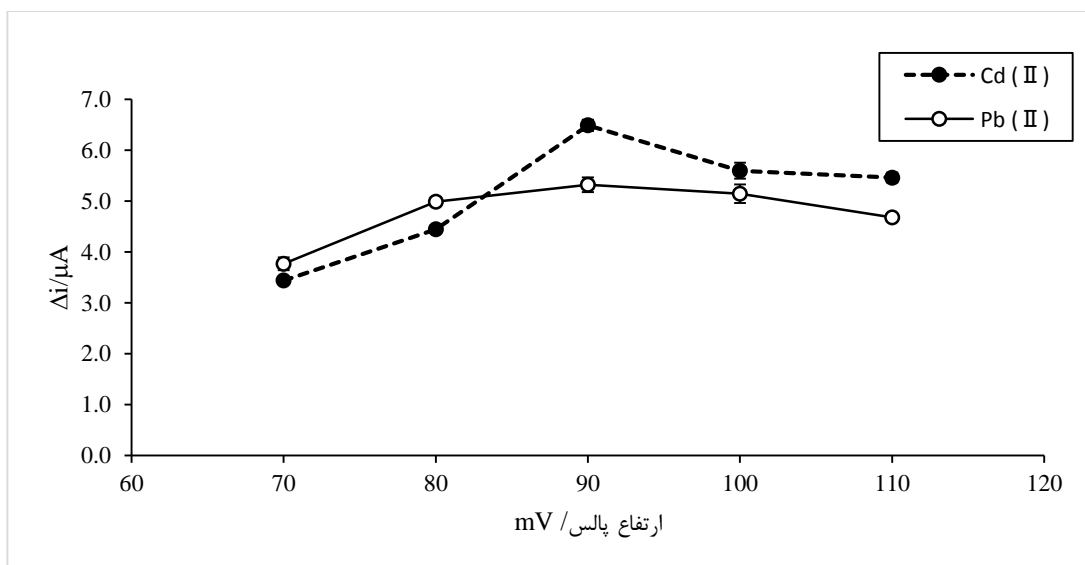
### ۳-۵-۲-۶ بررسی اثر ارتفاع پالس

ارتفاع پالس ممکن است بر جریان‌های برهنه‌سازی و پهنای پیک‌ها تاثیر بگذارد به همین دلیل اثر ارتفاع پالس از ۷۰ تا ۱۱۰ mV مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با نفیون ۰/۵٪، ۱/۰٪ SDS،  $0.08 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $0.08 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs و  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲/۰ ml بافر استاتی با pH = ۴/۵ و  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت  $1/1 V$  - به مدت ۳۰۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی در پنجره پتانسیل  $1/0 V$  تا  $0/4 V$  - و ارتفاع پالس‌های ۷۰ تا ۱۱۰ mV (با سرعت اسکن  $10 \frac{mV}{s}$ )، ثبت گردید. اندازه‌گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه‌سازی سرب

و کادمیم به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0.62$  و  $-0.86$  V در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۳ و نمودار ۳-۱۴ گزارش شده است. مطابق با این نتایج افزایش ارتفاع پیک برهنه سازی در اثر افزایش ارتفاع پالس از ۷۰ تا ۹۰ mV رخ می‌دهد. ولی در پالس‌هایی با ارتفاع بیش از ۹۰ mV ارتفاع پیک برهنه سازی کاهش می‌یابد که احتمالاً به دلیل تاثیر آن در پهنای پیک است. بنابراین ارتفاع پالس ۹۰ mV به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در آزمایش‌های بعد مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۱۳: نتایج حاصل از بررسی اثر ارتفاع پالس

سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) / $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) / $\mu A$	ارتفاع پالس (mV)
۳/۸	۳/۴	۷۰
۵/۰	۴/۴	۸۰
۵/۳	۶/۵	۹۰
۵/۱	۵/۶	۱۰۰
۴/۷	۵/۴	۱۱۰



شکل ۳-۱۴: اثر ارتفاع پالس بر جریان آنودی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایط ذکر شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود: ۲ mL بافر استاتی pH = ۴/۵،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs،  $0/5\%$  نفیون، SDS  $1/0\%$ ، شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: زمان پیش‌تغلیظ ۳۰۰ s، پتانسیل پیش‌تغلیظ  $-1/1$  V و سرعت روبش  $10 \frac{mV}{s}$ .

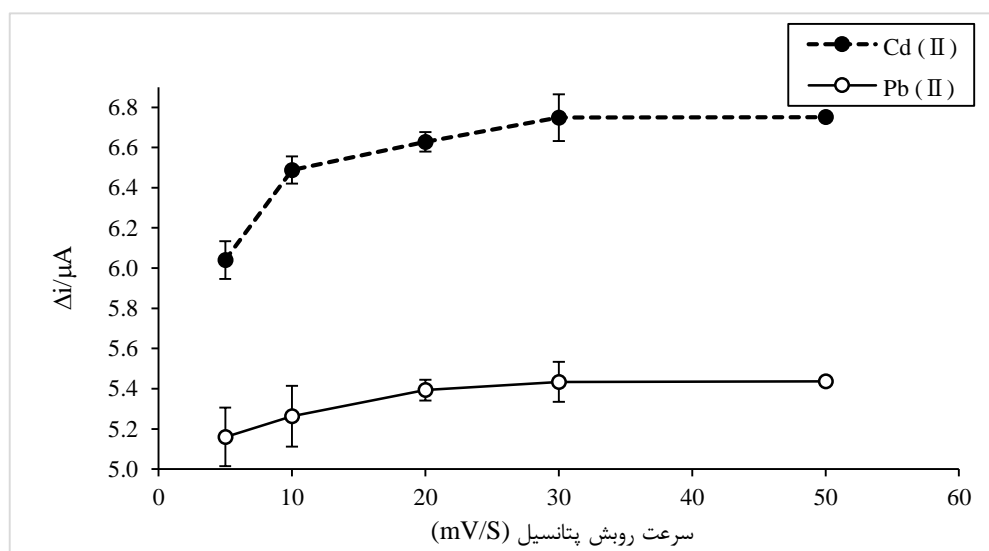
### ۳-۵-۲-۷ بررسی اثر سرعت روبش

برای دست‌یابی به جریان‌های بیشتر برهنه‌سازی در مدت زمان کمتر (سرعت بیشتر) سرعت روبش در محدوده‌ی  $5/0$  تا  $20/0 \left(\frac{mV}{s}\right)$  مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi با نفیون  $0/5\%$ ، SDS  $1/0\%$ ،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $0/8 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs و  $3/0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III) مطابق با روش گزارش شده در بخش (۳-۴-۳) ساخته شد. سپس الکتروود در ۱۰ ml محلول نمونه حاوی ۲/۰ ml بافر استاتی با pH = ۴/۵،  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) قرار داده شد. با اعمال پتانسیل ثابت  $-1/1$  V به مدت ۳۰۰ ثانیه (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl، همراه با هم‌زدن) یون‌های آنالیت در سطح الکتروود انباشته گردید. پس از ۱۰ ثانیه سکون، ولتاموگرام حاصل از برهنه‌سازی در پنجره پتانسیل  $-1/0$  تا  $0/4$  V با ارتفاع پالس  $0/9$  V و سرعت‌های مختلف روبش، ثبت گردید. اندازه‌گیری در محلول شاهد نیز به همین طریق انجام شد با این تفاوت که محلول شاهد فاقد یون‌های آنالیت بود. جریان‌های برهنه‌سازی سرب و کادمیم

به ترتیب در پتانسیل‌های  $-0.062$  و  $-0.086$  V در محلول نمونه و شاهد یادداشت و اختلاف آن‌ها به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شد. مطابق با نتایجی که در شکل ۳-۱۵ و جدول ۳-۱۴ گزارش شده، افزایش سرعت روبش از ۵ تا  $10 \left(\frac{mV}{s}\right)$  باعث افزایش سیگنال تجزیه‌ای گردیده و در سرعت‌های بالاتر از  $10 \left(\frac{mV}{s}\right)$  سیگنال تجزیه‌ای تقریباً ثابت مانده است. سرعت روبش  $20 \left(\frac{mV}{s}\right)$  به دلیل عدم قطعیت کمتر نسبت به سرعت روبش  $10 \left(\frac{mV}{s}\right)$ ، به عنوان پارامتر بهینه انتخاب و در تمام مراحل بعدی استفاده شد.

جدول ۳-۱۴: نتایج حاصل از بررسی اثر سرعت روبش

سرعت روبش $\left(\frac{mV}{s}\right)$	سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) $\mu A$	سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) $\mu A$
۵	۶/۰	۵/۲
۱۰	۶/۳	۵/۳
۲۰	۶/۶	۵/۴
۳۰	۶/۷	۵/۴
۵۰	۶/۸	۵/۴



شکل ۳-۱۵: اثر سرعت روبش بر جریان آندی حاصل از محلول  $50 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب و کادمیم در شرایط گزارش شده در زیر:

شرایط اصلاح الکتروود: حضور ۲ mL بافر استاتی  $pH = 4.5$ ،  $0.18 \frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub>،  $3.0 \frac{mg}{L}$  یون بیسموت (III)،  $0.18 \frac{mg}{mL}$  MWCNTs،  $0.18 \frac{mg}{mL}$  نغیون، SDS ۱/۰٪. شرایط اندازه‌گیری‌های ولتامتری: زمان پیش تغلیظ ۳۰۰ s و ارتفاع پالس ۹۰ mV.

### ۳-۵-۳ مروری بر شرایط بهینه

پس از بررسی‌های انجام شده در زمینه‌ی بهینه‌سازی پارامترهای موثر بر جریان حاصل از اکسیداسیون کاتیون‌های سرب و کادمیم در مرحله‌ی برهنه‌سازی، مقادیر زیر به عنوان مقادیر بهینه انتخاب شده و برای رسم منحنی کالیبراسیون و سایر مطالعات استفاده شد.

۱- ۵  $\mu\text{L}$  مزوپور سیلیکای SBA15-NH<sub>2</sub> با غلظت  $\frac{0.8}{\text{ml}}$  mg

۲- غلظت  $\frac{3}{\text{L}}$  mg از یون بیسموت (III)

۳- ۵  $\mu\text{L}$  نانو لوله‌ی کربنی چند جداره با غلظت  $\frac{0.8}{\text{ml}}$  mg

۴- محلول نفیون با غلظت ۰/۵٪

۵- محلول SDS با غلظت ۱/۰٪

۶- حجم ۲ ml از بافر استاتی با pH = ۴/۵ برای اندازه‌گیری

۷- زمان تغلیظ ۳۰۰s

۸- پتانسیل تغلیظ V ۱/۱- نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl

۹- ارتفاع پالس ۹۰ mV

۱۰- سرعت روبش  $\frac{20}{\text{s}}$  mV

### ۳-۶ رسم منحنی کالیبراسیون

کالیبراسیون از مهم‌ترین مراحل یک روش تجزیه‌ای محسوب می‌شود چون دستیابی به رابطه‌ی بین غلظت نمونه تجزیه‌ای و سیگنال یه دست آمده از آشکارساز با رسم منحنی کالیبراسیون امکان‌پذیر است. با توجه به اینکه هدف این پروژه اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم است باید وجود یا عدم وجود برهم‌کنش بین این دو گونه مورد بررسی قرار گیرد پس سه مرحله کالیبراسیون مورد نیاز است که به شرح زیر می‌باشد:

**حالت اول:** ۱۰ ml محلول استاندارد حاوی غلظت ثابت و برابر با  $100 \frac{\mu g}{L}$  از یون سرب (II) و غلظت‌های متفاوتی از یون کادمیم (II) در محدوده‌ی غلظتی  $5/0$  تا  $550 \frac{\mu g}{L}$ ، حاوی ۲ ml بافر استاتی  $pH = 4/5$  و  $4/5 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) تهیه شده و به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. سه الکتروود GC/MWCNTs/SBA-  $NH_2/Bi^{3+}$ ، مرجع و کمکی درون سل الکتروشیمیایی قرار گرفت و پتانسیل  $V = 1/1$  - به مدت  $s = 300$  اعمال شد، پس از گذشت مدت زمان مذکور، محلول به مدت  $s = 10$  ساکن نگه داشته شد و در نهایت DPASV با ارتفاع پالس  $90 \text{ mV}$  و سرعت روبش  $20 \frac{mV}{s}$  در پنجره پتانسیل  $-1/0$  تا  $-0/4 \text{ V}$  انجام شد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شده و میانگین شدت سیگنال در پیک پتانسیل‌ها برای یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) در محلول نمونه ثبت گردید. اندازه‌گیری سیگنال شاهد نیز با همین روش در غیاب سرب و کادمیم انجام شد. اختلاف سیگنال نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شده و برای رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۵ گزارش شده است. با پردازش داده‌ها با روش حداقل مربعات، معادله (۳-۱) برای یون کادمیم (II) در گستره‌ی غلظتی  $5$  تا  $550 \frac{\mu g}{L}$  به دست آمد، ولتاموگرام و منحنی کالیبراسیون مربوطه نیز در شکل ۳-۱۶ گزارش شد.

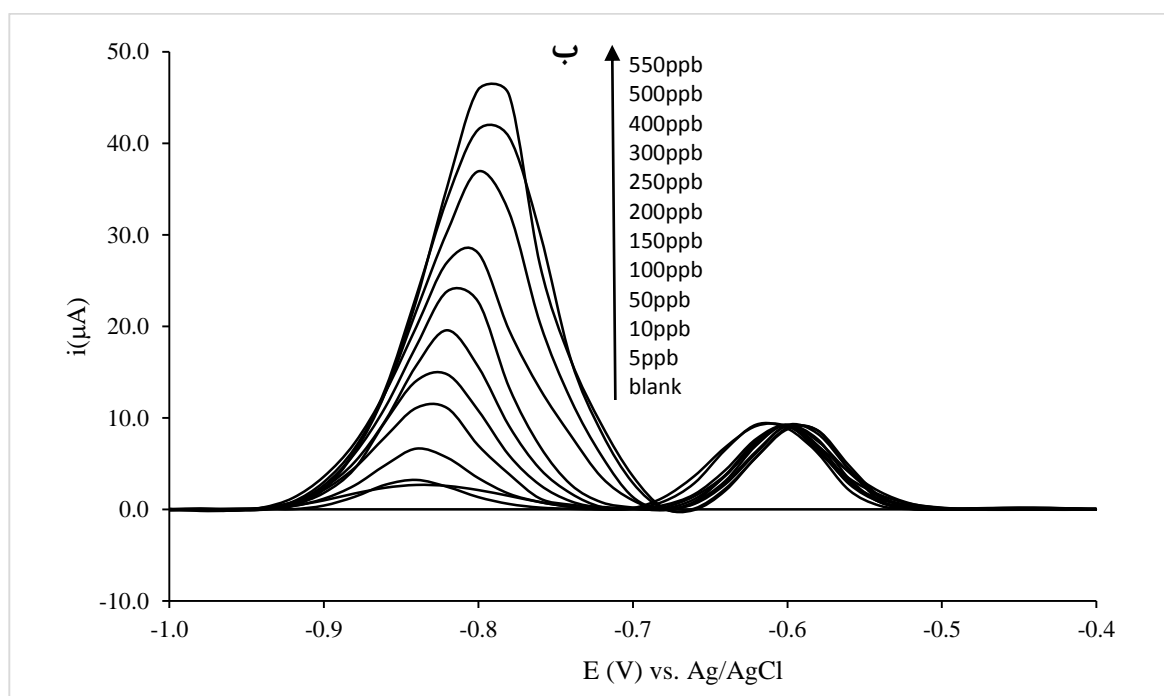
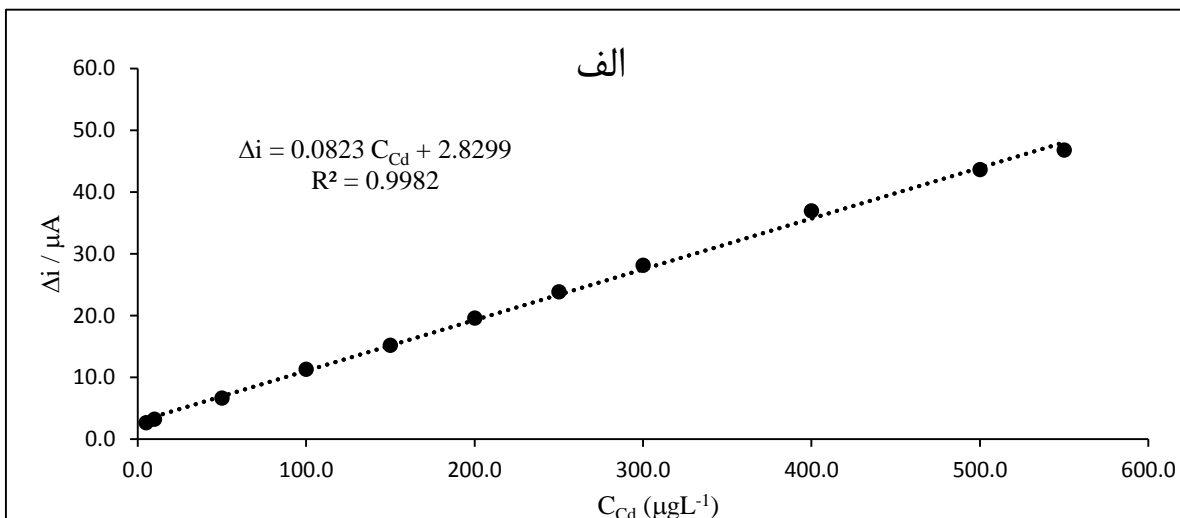
$$\Delta i_{Cd^{2+}} = 0.0823 C_{Cd} + 2.8299 \quad , R^2 = 0.9982 \quad (3-1)$$

$\Delta i$  نشانگر سیگنال تجزیه‌ای یعنی اختلاف سیگنال نمونه و شاهد ( $\mu A$ )، و  $C_{Cd}$  غلظت کادمیم با واحد  $\frac{\mu g}{L}$  است. با توجه به نمودار ۳-۱۶-ب سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) کاملاً مستقل از سیگنال تجزیه‌ای و غلظت یون کادمیم (II) است و بین یون‌های آنالیت برهم کنشی وجود ندارند.

جدول ۳-۱۵: داده‌های کالیبراسیون یون کادمیم (II) در حالت اول

$C_{Cd^{2+}} (\frac{\mu g}{L})$	$\Delta i_{Cd^{2+}} (\mu A)$
۵/۰	۷/۲
۱۰/۰	۳/۲
۵۰/۰	۶/۶
۱۰۰/۰	۱۱/۳
۱۵۰/۰	۱۵/۲
۲۰۰/۰	۱۹/۶
۲۵۰/۰	۲۳/۸
۳۰۰/۰	۲۸/۱
۳۵۰/۰	۳۶/۹
۴۰۰/۰	۴۳/۶
۵۰۰/۰	۴۶/۸
۵۵۰/۰	۴۵/۹



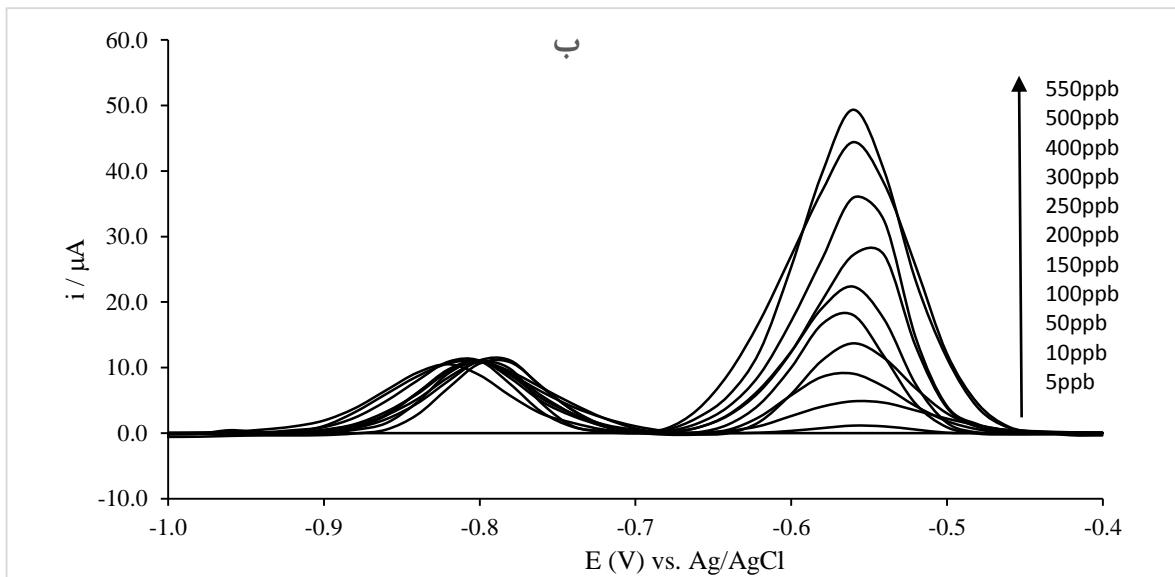
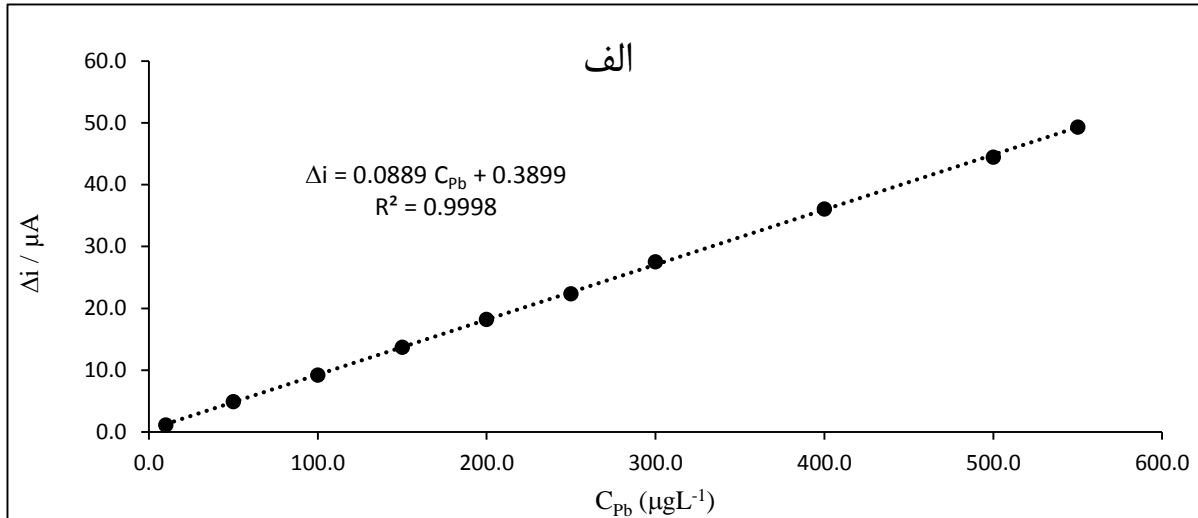


شکل ۳-۱۶: کالیبراسیون در حالت اول. الف) منحنی کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی ۵/۰ تا ۵۵۰/۰  $\frac{\mu g}{L}$  (ب) ولتاموگرام کادمیم در گستره غلظتی ۵/۰ تا ۵۵۰/۰  $\frac{\mu g}{L}$  در حالت اول در حضور ۱۰۰  $\frac{\mu g}{L}$  یون سرب (II)، ۲ mL بافر استاتی با pH = ۴/۵، SBA-NH<sub>2</sub> ۰/۸  $\frac{mg}{mL}$ ، ۳/۰ یون بیسموت (III)، MWCNTs ۰/۸  $\frac{mg}{mL}$ ، ۰/۵٪ نفیون، ۱/۰٪ SDS با زمان پیش تغلیظ ۳۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ ۱/۱ V-، ارتفاع پالس ۹۰ mV و سرعت روبش ۱۰  $\frac{mV}{s}$ .

**حالت دوم:** ۱۰ ml محلول استاندارد حاوی  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون کادمیم (II) و غلظت‌های متفاوتی از یون سرب (II) در محدوده‌ی غلظتی ۱۰/۰ تا  $550 \frac{\mu g}{L}$ ، حاوی ۲ ml بافر استاتی  $pH = 4/5$  و  $100 \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) تهیه شده و به سل الکتروشیمیایی منتقل شد. سه الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi<sup>3+</sup>، مرجع و کمکی درون سل الکتروشیمیایی قرار گرفت و پتانسیل  $V = -1/1$  به مدت ۳۰۰ s اعمال شد، پس از گذشت مدت زمان مذکور، محلول به مدت ۱۰ s ساکن نگه داشته شد و در نهایت DPASV با ارتفاع پالس ۹۰ mV و سرعت روبش  $20 \frac{mV}{s}$  در پنجره پتانسیل  $-1/0$  تا  $V = -0/4$  ثبت شد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شده و میانگین شدت سیگنال در پیک پتانسیل‌ها برای سرب (II) در محلول نمونه ثبت گردید. سیگنال شاهد نیز با همین روش در غیاب یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) اندازه‌گیری شد. اختلاف سیگنال نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شده و برای رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۶ گزارش شده است. با پردازش داده‌ها با روش حداقل مربعات رابطه‌ی خطی بین سیگنال تجزیه‌ای یون سرب (II) و غلظت آن به دست آمد و نتایج آن در معادله (۲-۳) در گستره‌ی غلظتی ۱۰ تا  $550 \frac{\mu g}{L}$  گزارش شد. نمودار کالیبراسیون و ولتاموگرام یون سرب (II) نیز در شکل ۳-۱۷ گزارش گردید.

$$\Delta i_{Pb^{2+}} = 0.0889 C_{Pb} + 0.3899, R^2 = 0.9998 \quad (2-3)$$

$\Delta i$  نشانگر سیگنال تجزیه‌ای یعنی اختلاف سیگنال نمونه و شاهد ( $\mu A$ )، و  $C_{Pb}$  غلظت یون سرب (II) با واحد  $\frac{\mu g}{L}$  است. با توجه به نمودار ۳-۱۷ سیگنال تجزیه‌ای یون کادمیم (II) کاملاً مستقل از سیگنال تجزیه‌ای و غلظت یون سرب (II) است و بین یون‌های آنالیت برهم کنشی وجود ندارند.



شکل ۳-۱۷: کالیبراسیون در حالت دوم. الف) نمودار کالیبراسیون یون سرب (II) در گستره غلظتی ۱۰٪ تا ۵۵۰٪  $\frac{\mu g}{L}$ . ب) ولتاموگرام یون سرب (II) در گستره غلظتی ۱۰٪ تا ۵۵۰٪  $\frac{\mu g}{L}$  در حضور ۱۰۰  $\frac{\mu g}{L}$  یون کادمیم (II)، شرایط: ۲ mL بافر استاتی pH = ۴/۵،  $\frac{mg}{mL}$  SBA-NH<sub>2</sub> ۰/۸،  $\frac{mg}{L}$  ۳/۰ یون بیسموت (III)، MWCNTs  $\frac{mg}{mL}$  ۰/۸، ۰/۵٪ نفیون، ۱/۰٪ SDS، زمان پیش تغلیظ ۳۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ ۱/۱ V-، ارتفاع پالس ۹۰ mV و سرعت روبش ۱۰  $\frac{mV}{s}$ .

جدول ۳-۱۶: داده‌های کالیبراسیون یون سرب (II) در حالت دوم

$C_{Pb^{2+}} (\frac{\mu g}{L})$	$\Delta i_{Pb^{2+}} (\mu A)$
۱۰/۰	۱/۲
۵۰/۰	۵/۴
۱۰۰/۰	۹/۲
۱۵۰/۰	۱۳/۷
۲۰۰/۰	۱۸/۲
۲۵۰/۰	۲۲/۴
۳۰۰/۰	۲۷/۶
۴۰۰/۰	۳۶/۰
۵۰۰/۰	۴۴/۵
۵۵۰/۰	۴۹/۳

**حالت سوم:** ۱۰ ml محلول استاندارد حاوی یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) با غلظت‌های برابر در محدوده‌ی غلظتی ۱ تا  $۶۰۰ \frac{\mu g}{L}$ ، ۲ ml بافر استاتی  $pH = ۴/۵$  و  $۱۰۰ \frac{\mu g}{L}$  یون بیسموت (III) تهیه شده و به سل الکتروشیمیایی منتقل شد، سه الکتروود GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi<sup>3+</sup>، مرجع و کمکی درون سل قرار گرفت و پتانسیل V -۱/۱- به مدت ۳۰۰ s اعمال شد، پس از گذشت مدت زمان مذکور، محلول به مدت ۱۰ s ساکن نگه داشته شد و در نهایت DPASV با ارتفاع پالس ۹۰ mV و سرعت روبش  $۲۰ \frac{mV}{s}$  در پنجره پتانسیل -۱/۰ تا V -۰/۴- انجام شد. هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شده و میانگین شدت سیگنال در پیک پتانسیل‌ها برای یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) در محلول نمونه یادداشت گردید. اندازه‌گیری سیگنال شاهد نیز با همین روش در غیاب سرب و کادمیم انجام شد. اختلاف سیگنال نمونه و شاهد به عنوان سیگنال تجزیه‌ای در نظر گرفته شده و برای رسم منحنی کالیبراسیون مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۷ گزارش شده است. نتایج حاصل نشان دهنده‌ی این است که رابطه‌ی خطی بین سیگنال‌های تجزیه‌ای سرب (II) و کادمیم (II) و غلظت آن‌ها به ترتیب در نواحی غلظتی ۱۰ تا  $۵۵۰ \frac{\mu g}{L}$  و ۵ تا  $۵۵۰ \frac{\mu g}{L}$  وجود دارد. معادله‌ی رگرسیون خطی برای داده‌های کالیبراسیون سرب و کادمیم در گستره‌ی غلظت‌های ذکر شده با روش حداقل مربعات به صورت معادلات (۳-۳) و (۴-۳)

گزارش شده است. در ضمن نمودارهای کالیبراسیون و ولتاموگرام مربوط به یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) به ترتیب در نمودارهای ۱۸-۳ و ۱۹-۳ آمده است:

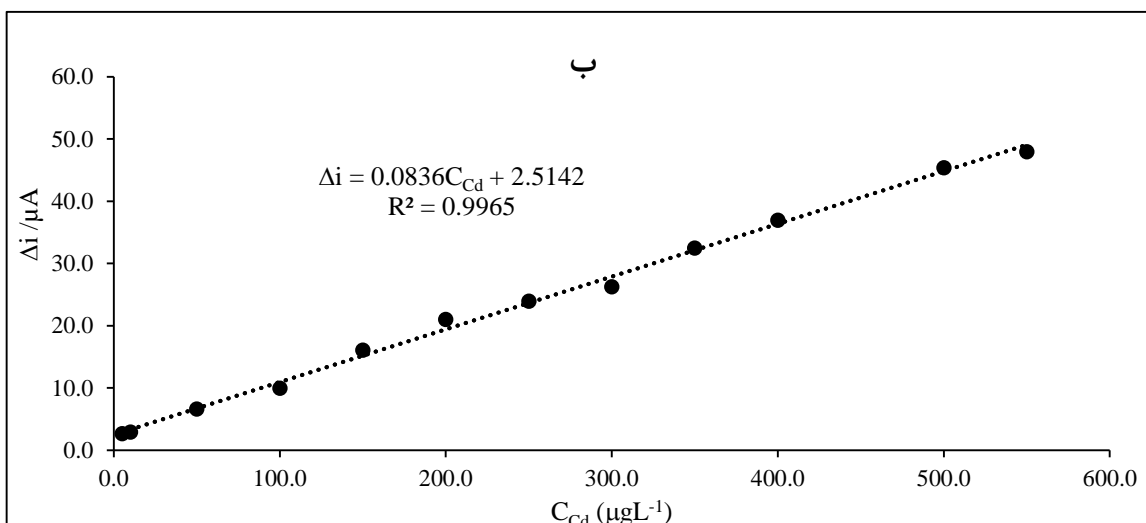
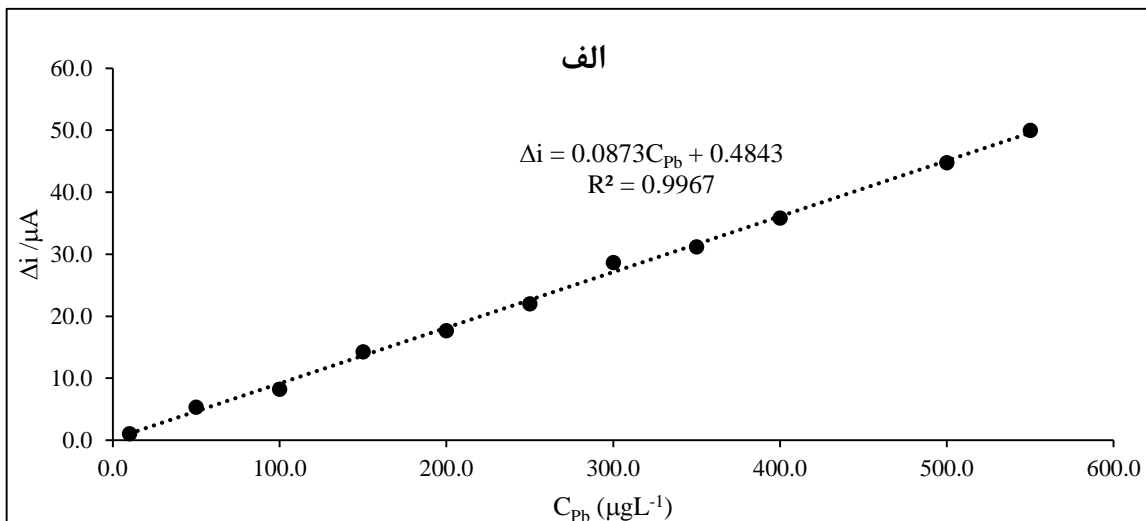
$$\Delta i_{Pb^{2+}} = 0.0873 C_{Pb} + 0.4843, R^2 = 0.9967 \quad (3-3)$$

$$\Delta i_{Cd^{2+}} = 0.0836 C_{Cd} + 2.5142, R^2 = 0.9965 \quad (4-3)$$

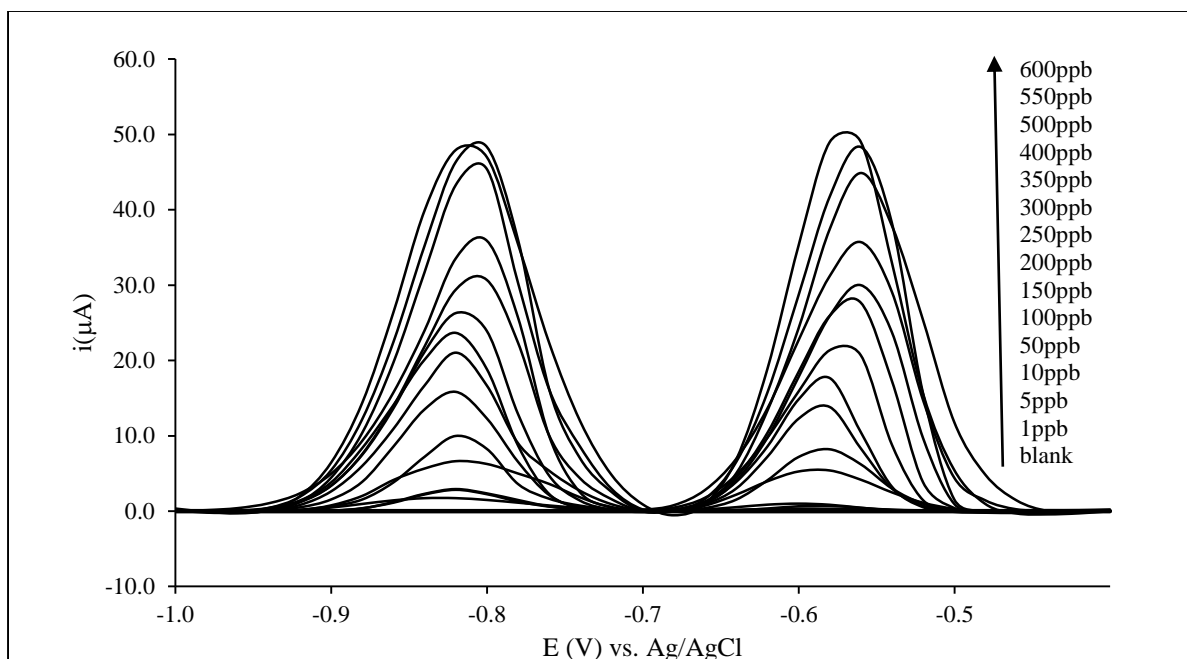
در این دو معادله  $\Delta i$  نشانگر سیگنال تجزیه‌ای یعنی اختلاف سیگنال نمونه و شاهد ( $\mu A$ )،  $C_{Pb}$  غلظت یون سرب (II) و  $C_{Cd}$  غلظت یون (II) کادمیم با واحد  $\frac{\mu g}{L}$  است.

جدول ۱۷-۳: داده‌های منحنی کالیبراسیون یون سرب (II) و کادمیم (II) در حالت سوم.

$C_{Cd^{2+}} (\frac{\mu g}{L})$	$\Delta i_{Cd^{2+}} (\mu A)$	$C_{Pb^{2+}} (\frac{\mu g}{L})$	$\Delta i_{Pb^{2+}} (\mu A)$
۱/۰	۱/۷	۱/۰	۰/۳
۵/۰	۲/۸	۵/۰	۰/۷
۱۰/۰	۲/۹	۱۰/۰	۱/۰
۵۰/۰	۶/۶	۵۰/۰	۵/۴
۱۰۰/۰	۱۰/۰	۱۰۰/۰	۸/۲
۱۵۰/۰	۱۵/۸	۱۵۰/۰	۱۳/۸
۲۰۰/۰	۲۱/۰	۲۰۰/۰	۱۷/۷
۲۵۰/۰	۲۳/۷	۲۵۰/۰	۲۱/۳
۳۰۰/۰	۲۶/۳	۳۰۰/۰	۲۷/۷
۳۵۰/۰	۳۰/۷	۳۵۰/۰	۳۰/۰
۴۰۰/۰	۳۵/۹	۴۰۰/۰	۳۵/۷
۵۰۰/۰	۴۵/۴	۵۰۰/۰	۴۴/۹
۵۵۰/۰	۴۷/۹	۵۵۰/۰	۴۹/۰
۶۰۰/۰	۴۸/۳	۶۰۰/۰	۴۸/۳



شکل ۱۸-۳: الف) نمودار کالیبراسیون سرب در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۶۰۰  $\frac{\mu g}{L}$ . ب) نمودار کالیبراسیون کادمیم در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۶۰۰  $\frac{\mu g}{L}$ .



شکل ۳-۱۹: ولتاموگرام مربوط به کالیبراسیون حالت سوم در گستره غلظتی ۱/۰ تا ۶۰۰/۰  $\frac{\mu g}{L}$  از یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) در حضور ۲ mL بافر استاتی با pH = ۴/۵،  $\frac{mg}{mL}$  ۰/۸ SBA-NH<sub>2</sub>،  $\frac{mg}{L}$  ۳/۰ یون بیسموت (III)،  $\frac{mg}{mL}$  ۰/۸ MWCNTs، ۰/۵٪ نفیون، ۱/۰٪ SDS با زمان پیش تغلیظ ۳۰۰ s، پتانسیل پیش تغلیظ ۱/۱ V-، ارتفاع پالس ۹۰ mV و سرعت روبش  $\frac{mV}{s}$  ۱۰.

با توجه به نزدیک بودن معادلات به دست آمده در سه حالت متفاوت، اندازه‌گیری‌های DPASV برای یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) مستقل از هم بوده و تاثیری بر هم ندارند. معادلات ۳-۳ و ۴-۳ به عنوان معادلات مرجع در آزمایش‌های بعد برای تبدیل سیگنال به غلظت مورد استفاده قرار گرفت.

### ۳-۷ محاسبه حد تشخیص روش

حد تشخیص تئوری با استفاده از رابطه‌ی ۳-۵ محاسبه می‌شود.

$$LOD = \frac{3S_{bl}}{m} \quad (۳-۵)$$

$S_{bl}$  در این رابطه انحراف استاندارد سیگنال شاهد و  $m$  شیب منحنی کالیبراسیون است. برای محاسبه‌ی حد تشخیص روش، پنج مرتبه شدت جریان محلول شاهد که حاوی آب مقطر و بافر استاتی pH = ۴/۵ است، با روش DPASV در پتانسیل‌های ۰/۵۶- و ۰/۸۰- V اندازه‌گیری شد و مقدار انحراف استاندارد آن محاسبه گردید. با

توجه به انحراف استانداردهای محاسبه شده برای شاهد در دو پتانسیل مذکور و شیب منحنی کالیبراسیون، حد تشخیص تئوری روش به صورت زیر محاسبه گردید:

$$\text{LOD}_{\text{Cd}} = \frac{3 \times 0.037}{0.0836} = 1.3 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \quad (6-3)$$

$$\text{LOD}_{\text{Pb}} = \frac{3 \times 0.045}{0.0873} = 1.6 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \quad (7-3)$$

حد تشخیص تجربی روش با معادله‌ی ۸-۳ محاسبه شد:

$$3 \geq \frac{S}{N} \quad (8-3)$$

در این معادله نسبت سیگنال (S) به نویز (N) حداقل باید ۳/۰ باشد. مطابق با آزمایش‌های انجام شده این نسبت در غلظت‌های ۳/۰ و ۷/۰  $\frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$  به ترتیب برای کادمیم و سرب محاسبه شد.

### ۸-۳ ارزیابی دقت و صحت روش

جهت ارزیابی دقت و صحت روش پیشنهادی، چند محلول حاوی سرب (II) و کادمیم (II) با غلظت‌های متفاوت در گستره خطی کالیبراسیون تهیه شد. با روش DPASV پنج اندازه‌گیری تکراری در هر محلول تحت شرایط بهینه انجام شد و غلظت معادل هر سیگنال تجزیه‌ای به کمک معادله خط به دست آمده از معادلات منحنی کالیبراسیون (معادلات ۱-۳ و ۲-۳) محاسبه شد. سپس میانگین و انحراف استاندارد غلظت در هر محلول محاسبه و نتایج در جدول ۱۸-۳ گزارش گردید.



جدول ۳-۱۸: نتایج ارزیابی دقت و صحت روش پیشنهادی

RSD% سرب	RSD% کادمیم	درصد بازیابی سرب	درصد بازیابی کادمیم	مقدار t سرب	مقدار t کادمیم	مقدار سرب اندازه‌گیری* شده	مقدار کادمیم اندازه‌گیری* شده	مقدار سرب موجود	مقدار کادمیم موجود
۰/۱۷	۰/۲۸	۹۹/۸۶	۱۰۰/۱	۰/۰۴	۰/۵۲	۱۴۹/۷۹±۰/۲۶	۱۵۰/۱۵±۰/۴۲	۱۵۰/۰	۱۵۰/۰
۰/۲۲	۰/۰۸	۱۰۰/۰۵	۱۰۰/۰۱	۰/۷۲	۱/۰۶	۴۰۰/۲۱±۰/۸۹	۴۰۰/۰۳±۰/۳۹	۴۰۰/۰	۴۰۰/۰
۰/۱۵	۰/۴۷	۹۹/۹۶	۹۹/۷۴	۰/۰۹	۱/۰۸	۹۹/۹۶±۰/۱۵	۴۹۸/۷۲±۲/۳۳	۱۰۰/۰	۵۰۰/۰
۰/۰۷	۰/۵۹	۱۰۰/۰۳	۱۰۰/۵۴	۰/۳	۰/۷۳	۵۰۰/۱۴±۰/۳۵	۱۰۰/۵۴±۰/۵۹	۵۰۰/۰	۱۰۰/۰
۰/۴	۲/۱۹	۱۰۰/۰	۱۰۰/۶	۰/۱	۰/۳	۱۰/۰۰±۰/۰۴	۵/۰۳±۰/۱۲	۱۰/۰	۵/۰
۰/۵۶	۰/۸	۱۰۰/۳۶	۱۰۰/۰	۱/۴۵	۰/۰۵	۵۰/۱۸±۰/۲۸	۱۰/۰۰±۰/۰۸	۵۰/۰	۱۰/۰
۰/۰۵	۰/۱۳	۱۰۰/۱۰	۹۹/۹۵	۰/۹۶	۰/۸۷	۱۰۰/۱۰±۰/۰۶	۹۹/۹۵±۰/۱۳	۱۰۰/۰	۱۰۰/۰

\* مقدار میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد پنج اندازه‌گیری تکراری

مقدار  $t_{crit}$  در سطح اطمینان ۹۵٪ برای پنج اندازه‌گیری تکراری ۲/۷۸ می‌باشد.

غلظت‌ها به واحد  $\frac{\mu g}{L}$  اند.

با توجه به جدول ۳-۱۸ آزمون  $t$  نشان داد که مقادیر کادمیم و سرب اندازه‌گیری شده تفاوت معناداری با مقادیر واقعی موجود در محلول نداشته و خطای سیستماتیک در روش وجود ندارد. مقادیر RSD و درصد بازیابی به ترتیب بیان‌کننده دقت و صحت خوب این روش است.

### ۳-۹ بررسی تکرار پذیری پاسخ الکتروود

جهت کسب اطمینان از تکثیر پذیری و تکرار پذیری سطح الکتروود اصلاح شده، چهار اندازه‌گیری هم‌زمان از یون‌های  $Pb^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  با غلظت  $300 \frac{\mu g}{L}$  با روش DPASV در سه روز متوالی توسط الکتروود تازه ساخته شده‌ی  $GC/MWCNT_s/SBA-NH_2/Bi^{3+}$  تحت شرایط بهینه انجام شد. داده‌های حاصل با روش تحلیل واریانس در سطح اطمینان ۹۵٪ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۳-۱۹ گزارش شد.

جدول ۳-۱۹: داده‌های (سیگنال تجزیه‌ای /  $\mu A$ ) مربوط به تکرار پذیری الکترودهای متفاوت در روزهای متوالی

Cd				
	تکرار اول	تکرار دوم	تکرار سوم	تکرار چهارم
روز اول	۲۶/۴۶۵	۲۶/۴۱۴	۲۶/۳۴۹	۲۶/۳۶۱
روز دوم	۲۶/۵۹۲	۲۶/۴۵۰	۲۶/۴۶۷	۲۶/۳۹۰
روز سوم	۲۶/۳۹۰	۲۶/۳۹۱	۲۶/۳۵۱	۲۶/۴۹۱
Pb				
	تکرار اول	تکرار دوم	تکرار سوم	تکرار چهارم
روز اول	۲۸/۵۱۰	۲۸/۴۹۰	۲۸/۴۸۹	۲۸/۳۹۰
روز دوم	۲۸/۳۷۹	۲۸/۵۲۹	۲۸/۴۳۲	۲۸/۴۵۲
روز سوم	۲۸/۴۵۲	۲۸/۳۶۷	۲۸/۵۵۱	۲۸/۴۴۰

جدول ۳-۲۰: نتایج تحلیل واریانس مربوط به الکترودهای متفاوت در روزهای متوالی

Cd <sup>2+</sup>						
منبع تغییرات	SS	df	MS	F	P-value	F crit
بین گروه	۰/۰۱۴۴۵۲۷	۲	۰/۰۰۷۲۲۶	۱/۵۹۲۲۳۹	۰/۲۵۵۸۳۵	۴/۲۵۶۴۹۵
درون گروه	۰/۰۴۰۸۴۶۲	۹	۰/۰۰۴۵۳۸			
کل	۰/۰۵۵۲۹۸۹	۱۱				
Pb <sup>2+</sup>						
منبع تغییرات	SS	df	MS	F	P-value	F crit
بین گروه	۰/۰۰۱۰۵۴۵	۲	۰/۰۰۰۵۲۷	۰/۱۲۶۴۶	۰/۸۸۲۷۴۸	۴/۲۵۶۴۹۵
درون گروه	۰/۰۳۷۵۲۳۷	۹	۰/۰۰۴۱۶۹			
کل	۰/۰۳۸۵۷۸۲	۱۱				

همانطور که در جدول ۳-۲۰ گزارش شده است F محاسبه شده (۱/۵۹۲) و ۰/۱۲۶ به ترتیب برای هر دو یون کادمیم (II) و سرب (II) از مقدار F بحرانی (۴/۲۵۶) کوچک‌تر است پس الکترودهای ساخته شده در روزهای متوالی تفاوت معنی‌داری با هم ندارند و یکسان هستند.

### ۳-۱۰ بررسی اثر مزاحمت یون‌ها

با توجه به اینکه که هر نمونه حقیقی ممکن است حاوی ترکیبات آلی و معدنی مختلفی باشد، اندازه‌گیری میزان مزاحمت این ترکیبات قبل از آماده‌سازی و آزمایش نمونه حقیقی حائز اهمیت است. در این پروژه اثرات مزاحمت گونه‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است که در ادامه نحوه‌ی بررسی مزاحمت‌ها توضیح داده می‌شود. مطابق با مقادیر ذکر شده در بخش ۳-۶، پنج مرتبه اندازه‌گیری هم‌زمان از محلول  $300 \frac{\mu g}{L}$  یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) با الکتروود GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi<sup>3+</sup> انجام شد. میانگین و انحراف استاندارد این سیگنال‌های تجزیه‌ای ثابت شد. سپس گونه مزاحم به میزان هزار برابر وزنی یون‌های سرب (II) و کادمیم (II)، به یک بالن حجمی ۱۰ ml حاوی این دو آنالیت و بافر pH = ۴/۵ اضافه و تا خط نشان بالن به حجم رسانده شد. الکتروودها درون محلول حاوی آنالیت و گونه‌های مزاحم قرار گرفت و با روش DPASV سیگنال تجزیه‌ای آن ثبت گردید. در صورتی که شدت جریان یا همان سیگنال تجزیه‌ای در حضور یک گونه مزاحم با نسبت وزنی معین، در محدوده‌ی  $\bar{x} \pm 3S$  ( $\bar{x}$  میانگین سه اندازه‌گیری تکراری برای یون‌های آنالیت و S انحراف استاندارد این سه اندازه‌گیری تکراری است) قرار بگیرد، مزاحمتی از جانب آن گونه وجود ندارد. در غیر این صورت مزاحم محسوب شده و نسبت وزنی آن تا حدی کم می‌شود که در این محدوده قرار گیرد و مزاحمت آن برطرف شود. نتایج حاصل از بررسی چند گونه در جدول ۳-۲۱ گزارش شده است، مطابق با نتایجی که در این جدول گزارش شده، بیشترین مزاحمت مربوط به یون‌های Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> و لیگاند EDTA می‌باشد که در غلظت یک برابر نیز مزاحمت ایجاد می‌کنند. لازم به ذکر است که اثر مزاحمت یون‌های Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup> در حضور S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> تا سطح پنجاه برابر غلظت یون‌های آنالیت کاهش یافت. یون جیوه (II) با یون‌های آنالیت ملغمه تشکیل می‌دهد، بر فرایند پیش تغلیظ اثر می‌گذارد و منجر به افزایش شدید جریان‌های برهنه‌سازی می‌شود. مزاحمت یون مس (II) بر جریان برهنه‌سازی کادمیم به دلیل رقابت مس و کادمیم در مرحله‌ی پیش تغلیظ و تشکیل آلیاژ Cu-Cd می‌باشد. اما مزاحمت مس برای سرب ناشی از تشکیل آلیاژ نبوده و احتمالاً به خاطر اثر کاتالیزوری مس بر تکامل هیدروژن (که در

محیط‌های اسیدی رخ می‌دهد) است [۴۱]. یون‌های نقره که پتانسیل احیای مثبت‌تری دارند برای اشغال محل‌های فعال سطح با یون‌های فلزی سرب (II) و کادمیم (II) رقابت می‌کنند [۵۲] و منجر به کاهش شدید جریان برهنه سازی هر دو آنالیت می‌شوند.

جدول ۳-۲۱: اثر گونه‌های مختلف بر اندازه‌گیری هم‌زمان  $300 \frac{\mu g}{L}$  از یون‌های سرب (II) و کادمیم (II).

حد مجاز غلظت گونه مزاحم	یون سرب (II)	یون کادمیم (II)
۱۰۰۰	$Na^+, Ca^{2+}, I^-, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CO_3^{2-}$	$Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, I^-, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CO_3^{2-}, CN^-$
۷۵۰	$Cl^-, CN^-$	$Cl^-$
۵۰۰	$Ba^{2+}, NH_4^+, Mn^{2+}$	$NH_4^+, Mn^{2+}$
۲۵۰	تارتاریک اسید، سیتریک اسید و $Mg^{2+}, Li^+, Cr^{3+}, C_2O_4^{2-}$	تارتاریک اسید، سیتریک اسید و $Mg^{2+}, Li^+, Cr^{3+}, C_2O_4^{2-}$
۱۰۰	$Zn^{2+}$	$Zn^{2+}$
۵۰	$Fe^{2+}, Sn^{2+}$	$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{2+}$
۱۰	$Fe^{3+}, Co^{2+}, Al^{3+}$	$Co^{2+}, Al^{3+}$
۱		EDTA
کمتر از ۱	EDTA, $Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}$	$Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}$

### ۳-۱۱ اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) در نمونه‌های

#### حقیقی

کارایی الکتروود پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) با روش DPASV در نمونه‌های حقیقی مانند آب شهر شاهرود، پساب کارخانه صبا باتری و خاک مرداب مورد بررسی قرار گرفت روش کار برای آماده سازی و اندازه‌گیری نمونه‌ها به صورت زیر است:

**نمونه خاک:** ۱/۲۵۰۰ گرم نمونه خاک وزن شده و با هاون پودر و یکدست شد. نمونه به یک بشر منتقل و مقدار ۱۰ ml تیزاب سلطانی طی دو مرحله به آن اضافه گردید و هر بار تا مرز خشک شدن با هیتر حرارت داده و هضم شد. باقی مانده‌ی محلول (۲/۰ ml) صاف گردید و به یک بالن ۲۵۰ ml منتقل و به حجم رسانده شد. ۲ ml از

محللول داخل بالن ۲۵۰ ml برداشته و با سود ۱/۰ M، pH آن به مقدار ۲/۰ رسانده شد. سپس محللول به یک بالن حجمی ۲۵۰ ml دیگر منتقل و تا خط نشانه بالن رقیق گردید. در نهایت سه عدد بالن حجمی ۱۰ ml برداشته و به هر کدام ۲/۰ ml از محللول موجود در بالن ۲۵۰ ml دوم، اضافه شد، به هر سه بالن ۲/۰ ml بافر استاتی با  $pH = ۴/۵$  افزوده شد. به بالن اول هیچ محللول استاندارد اضافه نشد، به بالن دوم و سوم محللول استاندارد اضافه گردید به گونه‌ای که غلظت محللول استاندارد در بالن دوم  $۱۰۰ \frac{\mu g}{L}$  و در بالن سوم به  $۱۵۰ \frac{\mu g}{L}$  رسید سپس بالن‌ها تا خط نشانه به حجم رسانده شد. نتایج اندازه‌گیری‌های DPASV در جدول ۳-۲۲ گزارش شده است. دو نمونه خاک اسپایک شده دیگر نیز برای بررسی اثر بافت با همین شرایط تهیه و اندازه‌گیری‌های DPASV با آن‌ها انجام شد. نحوه‌ی آماده سازی نمونه‌های اسپایک شده در ادامه گزارش شده است.

نمونه خاک اسپایک شده اول:  $۰/۰۹۹۹$  g نمک سرب (II) نیترات به  $۱/۲۵$  خاک افزوده شد سپس با هاون پودر و یکدست شدند و مراحل هضم، کنترل pH، رقیق سازی، افزایش استاندارد و اندازه‌گیری‌های DPASV با همان روش قبل انجام شد.

نمونه خاک اسپایک شده دوم:  $۰/۲۴۹۸$  g نمک سرب (II) نیترات به  $۱/۲۵$  خاک افزوده شد سپس با هاون پودر و یکدست شدند و مراحل هضم، کنترل pH، رقیق سازی، افزایش استاندارد و اندازه‌گیری‌های DPASV با همان روش قبل انجام شد.

**پساب کارخانه‌ی صبا باتری:** سه بالن حجمی ۱۰ ml برداشته به هر کدام ۲/۰ ml پساب صاف شده با کاغذ صافی و ۲/۰ ml بافر استاتی  $pH = ۴/۵$  اضافه شد. بالن اول بدون افزودن هیچ آنالیتی به حجم رسید. به بالن دوم ۲/۰ ml محللول استاندارد یون سرب (II) و کادمیم (II) با غلظت  $۰/۵ \frac{mg}{L}$  و به بالن سوم ۳/۰ ml محللول استاندارد یون سرب (II) و کادمیم (II) با غلظت  $۰/۵ \frac{mg}{L}$  اضافه شده و تا خط نشان به حجم رسید. محتویات هر کدام از بالن‌ها به سل الکتروشیمیایی منتقل و اندازه‌گیری‌های DPASV در هر کدام ثبت شد. نتایج در جدول ۳-۲۲ گزارش شده است.

آب شهر شاهرود: سه بالن حجمی ۱۰ ml برداشته به هر کدام ۲/۰ ml آب شهر صاف شده با کاغذ صافی و ml ۲/۰ بافر استاتی pH = ۴/۵ اضافه شد. بالن اول بدون افزودن هیچ آنالیتی به حجم رسید. به بالن دوم ۳/۰ ml محلول استاندارد یون سرب (II) و کادمیم (II) با غلظت  $\frac{mg}{L}$  ۰/۵ و به بالن سوم ۲/۰ ml محلول استاندارد یون سرب (II) و کادمیم (II) با غلظت  $\frac{mg}{L}$  ۱/۵ اضافه شده و تا خط نشان به حجم رسید. محتویات هر کدام از بالن‌ها به سل الکتروشیمیایی منتقل و اندازه‌گیری‌های DPASV در هر کدام ثبت شد. نتایج در جدول ۳-۲۲ گزارش شده است.

جدول ۳-۲۲: نتایج حاصل از نمونه‌های حقیقی

مقدار t محاسبه شده		درصد بازیابی		مقدار اندازه گیری شده* ( $\mu\text{gL}^{-1}$ , n = 3)		مقدار اضافه شده ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )		نمونه
Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	
								آب شهر
-	-	-	-	مشاهده نشد	مشاهده نشد	۰	۰	۱
۱/۳۰	۰/۵۰	۹۹/۹۸	۹۹/۹۴	۱۴۹/۹۷±۰/۰۴	۱۴۹/۹۱±۰/۳۱	۱۵۰	۱۵۰	۲
۲/۳۳	۱/۸۷	۹۹/۸۷	۹۹/۸۷	۲۹۹/۶۱±۰/۲۹	۲۹۹/۶۰±۰/۳۷	۳۰۰	۳۰۰	۳
								پساب کارخانه
-	-	-	-	۲۰۴/۷۸±۰/۲۴	مشاهده نشد	۰	۰	۱
۱/۴۵	۰/۵۵	۱۰۰/۳۰	۱۰۰/۲۶	۳۱۰/۶۳±۰/۱۲	۱۰۰/۲۶±۰/۸۴	۱۰۰	۱۰۰	۲
۰/۴۸	۱/۰۷	۱۰۰/۰۹	۱۰۰/۳۵	۳۶۰/۴۶±۰/۵۶	۱۵۰/۵۲±۰/۸۳	۱۵۰	۱۵۰	۳
								نمونه خاک مرداب
-	-	-	-	۲۰۰/۰۶±۰/۴۵	مشاهده نشد	۰	۰	۱
۱/۶۷	۰/۸۴	۹۸/۹۶	۱۰۰/۰۵	۹۸/۹۶±۱/۰۸	۱۰۰/۰۵±۰/۱۰	۱۰۰	۱۰۰	۲
۱/۴۰	۰/۲۳	۹۹/۶۸	۱۰۰/۰۴	۱۴۹/۵۲±۰/۶۰	۱۵۰/۰۶±۰/۵۰	۱۵۰	۱۵۰	۳

\*مقدار میانگین ± انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری تکراری  
(در n = ۳ و سطح اطمینان ۰/۹۵، t<sub>crit</sub> = ۳/۱۸ می‌باشد)

مقادیر تست t و درصدهای بازیابی نشان‌گر صحت خوب روش برای اندازه‌گیری هم‌زمان سرب و کادمیم است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌کنید نمونه آب شهر فاقد یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) است اما در نمونه‌های خاک و پساب یون سرب (II) وجود داشته است. مطابق با داده‌های گزارش شده در جدول و پس از اعمال ضرایب رقت، به کمک منحنی کالیبراسیون روش DPASV (معادلات ۳-۳ و ۴-۳) مقدار  $25/31 \text{ g}$  سرب (II) در هر کیلوگرم خاک وجود دارد و غلظت یون سرب (II) در نمونه پساب برابر با  $2/05 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$  می‌باشد. نتایج نمونه‌های خاک اسپایک شده عدم وجود اثر بافت و خطای آماده‌سازی نمونه‌ها را تایید کرد، البته نتایج آن به علت حجم زیاد داده‌ها در پایان نامه گزارش نشده است.

### ۳-۱۲ مقایسه‌ی روش پیشنهادی با روش جذب اتمی شعله‌ای (FAAS)<sup>۱</sup>

**نمونه خاک:** جهت اندازه‌گیری سرب در نمونه خاک مرداب با جذب اتمی شعله‌ای،  $1/2500$  گرم نمونه خاک توزین و با هاون پودر و یک دست شد. پس از انتقال نمونه به یک بشر،  $10 \text{ ml}$  تیزاب سلطانی طی دو مرحله به آن افزوده و هر بار تا مرز خشک شدن با هیتر حرارت داده و هضم شد. با یک کاغذ صافی باقی‌مانده‌ی محلول ( $2/0 \text{ ml}$ ) صاف‌گردید و به یک بالن  $250 \text{ ml}$  منتقل و به حجم رسانده شد.  $10 \text{ ml}$  از محلول داخل بالن  $250$  برداشته و با سود  $1/0 \text{ M}$ ،  $\text{pH}$  آن تا  $2/0$  رسانده شد. سپس به یک بالن حجمی  $50 \text{ ml}$  منتقل و تا خط نشان بالن رقیق‌گردید. مجدداً  $2 \text{ ml}$  از محلول موجود در بالن  $50 \text{ ml}$  به یک بالن حجمی  $10 \text{ ml}$  منتقل‌گردید و با روش افزایش استاندارد جذب آن در طول موج  $283/3 \text{ nm}$  با لامپ سرب خوانده و ثبت شد (هر اندازه‌گیری سه بار تکرار شد). این اندازه‌گیری در نمونه‌های اسپایک شده نیز انجام شد. با رسم منحنی افزایش استاندارد، غلظت یون سرب در نمونه‌ها محاسبه شد و نتایج در جدول ۳-۲۳ گزارش شد.

---

1- Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS)

**نمونه پساب:** جهت اندازه گیری سرب در نمونه پساب با روش جذب اتمی شعله‌ای ۴ ml از نمونه پساب به یک بالن حجمی ۵ ml منتقل گردید و با روش افزایش استاندارد جذب آن در طول موج ۲۸۳/۳ nm خوانده و ثبت شد. با رسم منحنی افزایش استاندارد غلظت یون سرب (II) محاسبه گردید و نتایج در جدول ۳-۲۴ گزارش شد. همان طور که مشاهده می‌کنید در هر دو جدول برای نمونه‌های خاک و پساب، مقدار t گزارش شده است که مقدار آن در هر دو نمونه کوچکتر از t بحرانی ( ۲/۹ برای تست یک طرفه و ۴/۳ برای تست دو طرفه) بوده و صحت روش را در مقایسه با روش استاندارد جذب اتمی شعله‌ای تایید می‌کند. عدم وجود اختلاف معنادار بین روش پیشنهادی و روش استاندارد جذب اتمی شعله‌ای تاییدی بر صحت و دقت خوب روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های کادمیم (II) و سرب (II) در نمونه‌های حقیقی است.

جدول ۳-۲۳: نتایج دست آمده از روش پیشنهادی و جذب اتمی در نمونه‌ی خاک مرداب

روش جذب اتمی				روش پیشنهادی	
غلظت ( $\frac{mg}{L}$ ) یون سرب (II) اضافه شده	مقادیر جذب یون سرب (II) در نمونه خاک اسپایک نشده با روش افزایش استاندارد (سه بار تکرار)			مقدار سرب (II) در خاک ( $\frac{g}{Kg}$ )	مقدار سرب (II) در خاک ( $\frac{g}{Kg}$ )
۰/۰	۰/۰۴۲	۰/۰۴۳	۰/۰۴۳	۲۴/۸	۲۵/۰
۲/۰	۰/۰۶۱	۰/۰۶۱	۰/۰۶۲	۲۵/۲	۲۴/۹
۵/۰	۰/۰۸۵	۰/۰۸۶	۰/۰۸۶	۲۵/۴	۲۵/۰
میانگین غلظت ( $\frac{g}{Kg}$ )	-	-	-	۲۵/۱	۲۵/۰
مقدار t محاسبه شده	۰/۷				



جدول ۳-۲۴: نتایج به دست آمده از روش DPASV و جذب اتمی در پساب کارخانه صبا باتری

روش جذب اتمی				روش پیشنهادی	
غلظت یون سرب ( $\frac{mg}{L}$ ) (II) اضافه شده	مقادیر جذب یون سرب (II) در نمونه پساب با روش افزایش استاندارد (سه بار تکرار)			غلظت یون سرب (II) در پساب ( $\frac{mg}{L}$ )	غلظت یون سرب (II) در پساب ( $\frac{mg}{L}$ )
۰/۰	۰/۰۱۳	۰/۰۱۴	۰/۰۱۳	۲/۰	۲/۰
۲/۰	۰/۰۲۹	۰/۰۲۹	۰/۰۳۰	۲/۲	۲/۰
۵/۰	۰/۰۵۳	۰/۰۵۳	۰/۰۵۴	۲/۰	۲/۰
میانگین غلظت ( $\frac{mg}{L}$ )	-	-	-	۲/۱	۲/۰
مقدار t محاسبه شده	۰/۶				



# فصل چهارم: نتیجه گیری و آینده نگری

## ۱-۴ اندازه‌گیری یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) با الکتروود

### DPASV به روش GC/MWCNTs/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi

#### ۱-۱-۴ ارقام شایستگی

از بررسی منحنی‌های کالیبراسیون در بخش ۳-۷ می‌توان نتیجه گرفت که بین سیگنال تجزیه‌ای در پتانسیل  $V - 0.56$  و غلظت یون سرب (II) در گستره‌ی غلظتی  $10/0$  تا  $550 \frac{\mu g}{L}$ ، و نیز بین سیگنال تجزیه‌ای در پتانسیل  $V - 0.8$  و غلظت یون کادمیم (II) در گستره‌ی غلظتی  $5/0$  تا  $550 \frac{\mu g}{L}$  رابطه‌ی خطی وجود دارد. معادلات مربوطه در بخش ۳-۷ ذکر شده است.

انحراف استاندارد نسبی برای پنج اندازه‌گیری تکراری مربوط به غلظت‌های متفاوت که در جدول ۳-۱۷ گزارش شد، نشان از دقت خوب و مقادیر درصد بازیابی گزارش شده بیانگر صحت خوب روش است. حد تشخیص تئوری محاسبه شده برای یون کادمیم (II) برابر با  $1/36$  و برای یون سرب (II) برابر با  $2/87 \frac{\mu g}{L}$  است. از بررسی اثر مزاحمت گونه‌های مختلف در جدول ۳-۲۱ این نتیجه حاصل می‌شود که اکثر آنیون‌ها و کاتیون‌ها در اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) مزاحم نیستند و روش پیشنهادی گزینش‌پذیری بالایی دارد.

#### ۲-۱-۴ مقایسه‌ی روش پیشنهادی با سایر روش‌ها

هدفی که در این بخش دنبال می‌شود، مقایسه‌ی روش پیشنهادی با دیگر روش‌های گزارش شده برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) است. از این‌رو در جدول ۴-۱ روش پیشنهادی را با روش‌های ذکر شده در بخش ۲-۵ مقایسه می‌کنیم.

جدول ۴-۱: مقایسه‌ی روش پیشنهادی با برخی روش‌های گزارش شده در مراجع

الکتروود کار	حد تشخیص سرب ( $\frac{\mu g}{L}$ )	حد تشخیص کادمیم ( $\frac{\mu g}{L}$ )	رنج خطی سرب ( $\frac{\mu g}{L}$ )	رنج خطی کادمیم ( $\frac{\mu g}{L}$ )	مرجع
کربن شیشه/نقاط کوانتومی گرافن	۸/۵	۱۱/۳	۲۰-۲۰۰	۲۰-۲۰۰	[۳۶]
فیلم بیسموت	۱/۳	۱/۸	۵-۱۱۰	۵-۱۱۰	[۳۸]
الکتروود بالک بیسموت	۰/۱	۰/۰	۱۰-۱۰۰	۱۰-۱۰۰	[۴۸]
فیلم الماس/نانو صفحات گرافیت	۴/۹	۰/۵	۱۰-۲۵۰	۲۵-۲۵۰	[۴۱]
کربن شیشه/فیلم بیسموت	-	-	-	-	[۴۲]
الکتروود کربن چایی/نفیون/مایع یونی/کامپوزیت گرافن	۰/۱	۰/۱	۰/۱-۱۰۰	۰/۱-۱۰۰	[۴۵]
کربن شیشه/نانو ذرات اکسید گرافن/فیلم بیسموت	۰/۲	۰/۲	۲/۱-۲۰۷/۲	۱/۱-۱۱۲/۴	[۴۳]
قطره جیوه‌ی آویزان	۱/۵	۰/۱	۲۶/۷-۱۲۲/۲	۱۴/۵-۶۶/۳	[۴۷]
کربن شیشه/آمینو اسید	۰/۲	۰/۱	۰/۵-۱۰	۰/۵-۱۰	[۴۰]
کربن شیشه/نانولوله کربنی چند جداره/مزوپور سیلیکا	۱/۶	۱/۳	۵۵۰-۱۰	۵۵۰-۵	روش پیشنهادی

#### ۴-۱-۳ تجزیه‌ی نمونه‌های حقیقی

کارایی روش پیشنهادی برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) در نمونه‌های حقیقی هم‌چون آب شهر شاهرود، پساب کارخانه‌ی صبا باتری و خاک مرداب مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن در جدول ۳-۲۲ گزارش شد. ارزیابی این نتایج نشان می‌دهد که روش پیشنهادی می‌تواند برای اندازه‌گیری هم‌زمان یون‌های سرب (II) و کادمیم (II) با دقت و صحت خوبی در بافت‌های مختلف به کار برده شود. مهم‌تر اینکه آزمون t، اختلاف

معنی‌داری با روش استاندارد جذب اتمی شعله‌ای نشان نداده و صحت روش را تایید کرده است (جدول ۳-۲۳ و ۳-۲۴).

#### ۴-۱-۴ نتیجه‌گیری

تا کنون روشهای متعددی برای اندازه‌گیری سرب و کادمیم توسط پژوهشگران ارائه شده است که برخی از روش‌های مشابه با روش پیشنهادی را در جدول ۴-۱ گزارش کرده و با روش پیشنهادی مقایسه نمودیم. مطابق با این جدول اگرچه برخی روش‌ها حد تشخیص کمتری گزارش کرده‌اند اما گستره غلظتی وسیع روش پیشنهادی با هیچ کدام قابل مقایسه نیست و روش ارائه شده را به عنوان یک روش برتر معرفی می‌کند. از دیگر مزایای روش پیشنهادی، استفاده از مواد سازگار با محیط با صرفه اقتصادی خوب است. در بخش‌های قبل نیز صحت و دقت خوبی برای روش گزارش شد و تکرار پذیری و تکثیر پذیری خوب آن نیز از مزایای آن است. مهم‌تر اینکه روش استاندارد FAAS صحت نتایج روش پیشنهادی را تایید کرده است.

#### ۴-۲ آینده نگری

از دیگر کارهایی که می‌توان در جهت توسعه‌ی روش پیشنهادی انجام داد عبارتند از:

- اندازه‌گیری هم‌زمان سه عنصری و بیشتر (مثلا سرب و کادمیم و روی) یا عنصری که در یک برابر وزنی یون‌های سرب ( ) و کادمیم ( ) به عنوان مزاحم‌های اصلی گزارش شدند ( $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ )
- اصلاح گروه مزوپور سیلیکا با گروه‌های عاملی متفاوت (مثل سولفونیک اسید و ایمیدازول و ...)
- اندازه‌گیری ترکیبات غیر فلزی مثل رنگ‌ها، سموم و داروها (مثل مالاشیت گرین، آلیزارین قرمز s، ایبوپروفن، آزیترومایسین، آموکسی سیلین و ...)
- تغییر در اصلاحگرهای استفاده شده برای اصلاح الکتروود یا جایگزین کردن کربن شیشه با خمیر کربن یا الکتروودهای چایی و ...

منابع

- [1] H. Morrow, "Cadmium and Cadmium Alloys," *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, no. Cd, 2010, doi: 10.1002/0471238961.0301041303011818.a01.pub3.
- [2] O. E. Orisakwe, *Other heavy metals: antimony, cadmium, chromium and mercury*. Woodhead Publishing Limited, 2012. pp. 297-333, doi: 10.1533/9780857096357.297
- [3] G. F. Nordberg, K. Nogawa, and M. Nordberg, *Cadmium*, Fourth Edi., vol. 1. Elsevier, 2015. pp. 667-716, doi: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00032-9
- [4] P. L. Goering, M. P. Waalkes, and C. D. Klaassen, "Toxicology of Cadmium," no. Cd, pp. 189–214, 1995, doi: 10.1007/978-3-642-79162-8\_9.
- [5] N. P. H. Duraman, K. L. Lim, and S. L. I. Chan, *Batteries for remote area power (RAP) supply systems*. Elsevier Ltd., 2015. pp. 563-586, doi: 10.1016/B978-1-78242-013-2.00016-9
- [6] P. Breeze, "*Power System Energy Storage Technologies*," 2019. PP. 219-249, doi: 10.1016/B978-0-08-102631-1.00010-9
- [7] W. Tötsch, "Cadmium-uses and possibilities of substitution," *Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 27, no. 1–3, 1990, pp. 123–130, doi: 10.1080/02772249009357565.
- [8] A. L. Luz, X. Wu, and E. J. Tokar, *Toxicology of Inorganic Carcinogens*, 1Edi., vol. 12. Elsevier B.V., 2018. pp. 1-46, doi: 10.1016/B978-0-444-64199-1.00002-6
- [9] B. Wang and Y. Du, "Cadmium and its neurotoxic effects," *Oxid. Med. Cell. Longev.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/898034.
- [10] W. Hofman, G. Vibrans, "Lead and lead alloys", 1Edi, Springer. Berlin. Heidelberg, 1970, pp. 25-320, doi: 10.1007/978-3-662-28508-4\_2
- [11] Faroon, O., Ashizawa, A., Wright, S., Tucker, P., Jenkins, K., Ingerman, L., & Rudisill, C. "Toxicological profile for cadmium", no. August, 2007.
- [12] S. Skerfving and I. A. Bergdahl, *Lead*, Fourth Edi., vol. 1, no. 7439. Elsevier, 2015. pp. 911-967, doi: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00043-3
- [13] S. B. A. Iain Thornton, Radu Rautiu, "*Lead The facts*", IC Consultants Ltd, London, UK, vol. 40, no. 2. 2001.
- [14] E. P. and A. T. A. Pescetelli, "*LEAD/ACID BATTERIES*", Elsevier Science B.V, 2001., pp. 225-261.
- [15] D. A. Gidlow, "Lead toxicity," *Occupational Medicine*, vol. 54, no. 2, pp. 76–81, 2004, doi: 10.1093/occmed/kqh019.



- [16] J. Wang, *Analytical Electrochemistry, Third Edition*, Third Edit. 2006, pp.1-250, doi: 10.1002/0471790303.
- [17] S. R. C. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry, 9th Edition*. Cambridge: Cambridge University Press, 2014.
- [18] K. B. Oldham, J. C. Myland, and A. M. Bond, *Electrochemical Science and Technology: Fundamentals and Applications*. 2011, pp. 1-405, doi: 10.1002/9781119965992.
- [19] P. Monk, *FUNDAMENTALS OF ELECTRO- ANALYTICAL CHEMISTRY*. 2001, doi: 10.1002/9780470511329.
- [20] F. and M. Scholz and Lovric, *Electrochemical Methods*. New Y, Springer. Berlin. Heidelberg, 2005, doi: 10.1007/978-3-662-04757-6
- [21] O. Abollino, A. Giacomino, and M. Malandrino, "Stripping Voltammetry," *Encycl. Anal. Sci.* 3rd Ed., pp. 1–20, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14491-9.
- [22] E. Costa-Rama and M. T. Fernández Abedul, Adsorptive stripping voltammetry of indigo blue in a flow system. Elsevier, pp. 47-56, 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-815932-3.00005-X
- [23] E. P. Achterberg and C. Braungardt, "Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters," vol. 400, pp. 381–397, 1999, doi: 10.1016/S0003-2670(99)00619-4.
- [24] B. Uslu and S. Ozkan, "Solid Electrodes in Electroanalytical Chemistry: Present Applications and Prospects for High Throughput Screening of Drug Compounds," *Comb. Chem. High Throughput Screen.*, vol. 10, no. 7, pp. 495–513, 2007, doi: 10.2174/138620707782152425.
- [25] M. Trojanowicz, "Analytical applications of carbon nanotubes: a review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 480–489, 2006, doi: 10.1016/j.trac.2005.11.008.
- [26] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: Properties and application," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 43, no. 3, pp. 61–102, 2004, doi: 10.1016/j.mser.2003.10.001.
- [27] N. Li, J. Wang, and M. Li, "Electrochemistry at carbon nanotube electrodes," *Rev. Anal. Chem.*, vol. 22, no. 1, pp. 19–33, 2003, doi: 10.1515/revac.2003.22.1.19.
- [28] N. Sinha, J. Ma, and J. T. W. Yeow, "Carbon nanotube-based sensors," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 573–590, 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.121.
- [29] A. Walcarius, "Mesoporous materials and electrochemistry," vol. 42, pp. 4098–4140, 2013,

doi: 10.1039/c2cs35322a.

- [30] V. Chaudhary and S. Sharma, "An overview of ordered mesoporous material SBA-15: synthesis, functionalization and application in oxidation reactions," *J. Porous Mater.*, vol. 24, no. 3, pp. 741–749, 2017, doi: 10.1007/s10934-016-0311-z.
- [31] A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 46, pp. 12650–12657, 2003, doi: 10.1021/jp035877+.
- [32] A. Walcarius, "Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors," *Electroanalysis*, vol. 27, no. 6, pp. 1303–1340, 2015, doi: 10.1002/elan.201400628.
- [33] M. Mahmoud and A. Hamid, "Adsorption of some heavy metal ions from aqueous solutions on Na fi on 117 membrane," *DES*, vol. 249, no. 2, pp. 677–681, 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.12.059.
- [34] W. Yantasee, B. Charnhattakorn, G. E. Fryxell, Y. Lin, C. Timchalk, and R. S. Addleman, "Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes," *Anal. Chim. Acta*, vol. 620, no. 1–2, pp. 55–63, 2008, doi: 10.1016/j.aca.2008.05.029.
- [35] D. Yang, L. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) Using a Bismuth Film Electrode Modified with Mesoporous Silica Nanoparticles," *Electrochim. Acta*, vol. 132, pp. 223–229, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.147.
- [36] J. Pizarro, R. Segura, D. Tapia, F. Navarro, F. Fuenzalida, and M. Jesús Aguirre, "Inexpensive and green electrochemical sensor for the determination of Cd(II) and Pb(II) by square wave anodic stripping voltammetry in bivalve mollusks," *Food Chem.*, vol. 321, no. September 2019, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2020.126682.
- [37] A. Sacara, F. Pitzalis, A. Salis, G. L. Turdean, and L. M. Muresan, "Glassy Carbon Electrodes Modified with Ordered Mesoporous Silica for the Electrochemical Detection of Cadmium Ions," *ACS Omega*, vol. 4, pp. 1410–1415, 2019, doi: 10.1021/acsomega.8b03305.
- [38] N. M. Thanh, N. Van Hop, N. D. Luyen, N. H. Phong, T. T. T. Toan, and H. D. Mai, "Simultaneous Determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode," *Adv. Mater. Sci.*

- Eng., vol. 2019, no. Cd, 2019, doi: 10.1155/2019/1826148.
- [39] J. Maciel, M. Souza, L. Silva, and D. Dias, "Direct Determination of Zn, Cd, Pb and Cu in Wine by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry," *Beverages*, vol. 5, no. 1, p. 6, 2019, doi: 10.3390/beverages5010006.
- [40] T. Kokab, A. Shah, F. J. Iftikhar, J. Nisar, M. S. Akhter, and S. B. Khan, "Amino Acid-Fabricated Glassy Carbon Electrode for Efficient Simultaneous Sensing of Zinc(II), Cadmium(II), Copper(II), and Mercury(II) Ions," *ACS Omega*, vol. 4, no. 26, pp. 22057–22068, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b03189.
- [41] Z Zhaia, N Huanga, H Zhuang, L. Liu, B. Yang, C Wang, Z. Gai, F. Guo, Z. Lic, X. Jiang, "A diamond/graphite nanoplatelets electrode for anodic stripping voltammetric trace determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 457, no. June, pp. 1192–1201, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.266.
- [42] X. T. Wang, Y. Zhang, X. Li, L. Xu, L. Lin, Q. Chen and Sh Yang, "Anodic stripping voltammetric detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) of coal gangue at bismuth film glassy carbon electrodes," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, vol. 113, no. 1, doi: 10.1088/1755-1315/113/1/012199.
- [43] W. Ren, Y. Zhang, and M. Li, "Sensitive determination of  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  at electrochemically reduced nanoporous graphene oxide/ bismuth film electrode," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, no. 2, pp. 1331–1342, 2018, doi: 10.20964/2018.02.44.
- [44] W. Wu, M. Jia, Z. Wang, W. Zhang, Q. Zhang, G. Liu, Z. Zhang, P. Li, "Simultaneous voltammetric determination of cadmium(II), lead(II), mercury(II), zinc(II), and copper(II) using a glassy carbon electrode modified with magnetite ( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles and fluorinated multiwalled carbon nanotubes," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 2, pp. 0–9, 2019, doi: 10.1007/s00604-018-3216-5.
- [45] S. Chaiyo, E. Mehmeti, K. Zagar, W. Siangproh, O. Chailapakul, and K. Kalcher, "Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 918, pp. 26–34, 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.03.026.
- [46] E. Herrero, V. Arancibia, and C. Rojas-Romo, "Simultaneous determination of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  by adsorptive stripping voltammetry using Clouquinol as a chelating-adsorbent agent," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 729, pp. 9–14, 2014, doi:

- 10.1016/j.jelechem.2014.06.039.
- [47] S. Kucukkolbasi, O. Temur, H. Kara, and A. R. Khaskheli, "Monitoring of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) During Refining of Some Vegetable Oils Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry," *Food Anal. Methods*, vol. 7, no. 4, pp. 872–878, 2014, doi: 10.1007/s12161-013-9694-5.
- [48] K. C. Armstrong, C. E. Tatum, R. N. Dansby-Sparks, J. Q. Chambers, and Z.-L. Xue, "Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode," *Talanta*, vol. 82, no. 2, pp. 675–680, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.05.031.
- [49] A. Salis, D. F. Parsons, M. Bostrom, L. Medda, B. Barse, B. W. Ninham, and M. Monduzzi, "Ion Specific Surface Charge Density of SBA-15 Mesoporous Silica," vol. 26, no. 21, pp. 2484–2490, 2010, doi: 10.1021/la902721a.
- [50] M. Logar and S. K. Milonji, "Synthesis and Surface Characterization of Ordered Mesoporous Silica Sba-15," no. December, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.08.066.
- [51] X. Guo, Y. Feng, L. Ma, D. Gao, J. Jing, and J. Yu, "Phosphoryl Functionalized Mesoporous Silica for Uranium Adsorption Applied Surface Science Phosphoryl functionalized mesoporous silica for uranium adsorption," no. October, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.050.
- [52] M. A. Chamjangali, H. Kouhestani, F. Masdarolomoor, and H. Daneshinejad, "A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 216, pp. 384–393, 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.058.
- [53] Z. A. Alothman, N. Bukhari, S. M. Wabaidur, and S. Haider, "Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 146, no. 1, pp. 314–320, 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.02.024.
- [54] Y. C. Tsai, J. M. Chen, S. C. Li, and F. Marken, "Electroanalytical thin film electrodes based on a Nafion<sup>TM</sup> - Multi-walled carbon nanotube composite," *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 9, pp. 917–922, 2004, doi: 10.1016/j.elecom.2004.07.003.

- [55] H. Li, J. Li, Z. Yang, Q. Xu, C. Hou, J. Peng, X. Hu, "Simultaneous determination of ultratrace lead and cadmium by square wave stripping voltammetry with in situ depositing bismuth at Nafion-medical stone doped disposable electrode," vol. 191, pp. 26–31, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.020.
- [56] A. M. Sacara, V. Nairi, A. Salis, G. L. Turdean, and L. M. Muresan, "Silica-modified Electrodes for Electrochemical Detection of Malachite Green," *Electroanalysis*, vol. 29, no. 11, pp. 2602–2609, 2017, doi: 10.1002/elan.201700400.
- [57] A. M. Sacara, C. Cristea, and L. M. Muresan, "Electrochemical detection of Malachite Green using glassy carbon electrodes modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles and Nafion," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 792, pp. 23–30, 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.03.030.
- [58] M. M. Sadeghi, A. S. Rad, M. Ardjmand, and A. Mirabi, "Functionalization of SBA-15 by dithiooxamide towards removal of Co (II) ions from real samples: Isotherm, thermodynamic and kinetic studies," *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 9, pp. 1823–1834, 2019, doi: 10.1016/j.appt.2019.05.028.
- [59] C. P. Da Costa and H. Sigel, "Stabilities of complexes formed between lead(II) and simple phosphonate or phosphate monoester ligands including some pyrimidine-nucleoside 5'-monophosphates (CMP<sup>2-</sup>, UMP<sup>2-</sup>, dTMP<sup>2-</sup>)," *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 508–514, 1999, doi: 10.1007/s007750050336.
- [60] A. Saha, N. Saha, L. Ji, J. Zhao, F. Gregan, S. A. A. Sajadi, B. Song and H. Sigel., "Stability of metal ion complexes formed with methyl phosphate and hydrogen phosphate," *J. Biol. Inorg. Chem.*, vol. 1, no. 3, pp. 231–238, 1996, doi: 10.1007/s007750050048.
- [61] S. Capone, A. Robertis, C. Stefano, and S. Sammartano, "Analytical Data Formation and Stability of Zinc ( II ) and Cadmium ( II ) Citrate Complexes in Aqueous Solution At Various R-Nu," *Talanta*, vol. 33, no. 9, pp. 763–767, 1986.
- [62] S. S. Kety, "the Lead Citrate Complex Ion and Its Rôle in the Physiology and Therapy of Lead Poisoning," *J. Biol. Chem.*, vol. 142, no. 1, pp. 181–192, 1942, doi: 10.1016/s0021-9258(18)72713-0.

## Abstract

In this project the performance of glassy- carbon electrode coated with multi-walled carbon nanotubes/SBA-15-NH<sub>2</sub>-Mesoporous-Silica/Bismuth (GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi) was investigated in the simultaneous determination of cadmium( II ) and lead( II ) ions in acetate buffer solution at pH = 4.5 using differential pulse anodic stripping voltammetry(DPASV). This study showed that the GC/MWCNT<sub>s</sub>/SBA-NH<sub>2</sub>/Bi electrode have better performance and more sensitivity than the bare glassy carbon electrode. Also the effect of several parameters such as modifiers concentration, pH, preconcentration time, preconcentration potential, scan rate and pulse amplitude on the stripping current were investigated and optimized. Under optimal conditions, the electrode showed a wide linear response to cadmium( II ) and lead( II ) ions in the concentration range of 5.0 – 550.0 µg.L<sup>-1</sup> and 10.0 – 550.0 µg.L<sup>-1</sup>, respectively. The theoretical detection limits was calculated as 1.3 µg.L<sup>-1</sup> for cadmium( II ) and 1.5 µg.L<sup>-1</sup> for lead( II ) ions. The effect of ion interferences was studied for both analytes and the efficiency of the proposed method for the simultaneous determination of cadmium( II ) and lead( II ) ions in tap water, swamp soil and battery plant effluent samples was investigated. Comparison of the results obtained in real samples with the flame atomic absorption spectroscopic method confirmed the accuracy of the proposed method.

## Keyword

Mesoporous-Silica, SBA-15-NH<sub>2</sub>, Multi-Walled Carbon Nanotubes, Bismuth, Anodic Stripping Voltammetry, Cadmium ( II ), Lead( II )



**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

**M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry**

Use of mesoporous silica and MWCNT<sub>s</sub> in the modification of  
GC and its application in the construction an electrochemical  
sensor for determination of metal ions

By:

**Sara Mashloul**

Supervisor:

**Dr. Mansour Arab Chamjangali**

Advisor:

**Dr. Ghadamali Bagherian Dehaghi**

October 2021